

В.И. БЫКОВ

моделирование  
критических явлений  
в **ХИМИЧЕСКОЙ**  
**КИНЕТИКЕ**





АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Вычислительный центр (Красноярск)

**В.И. БЫКОВ**

МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ  
В  
**ХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКЕ**

Ответственный редактор  
доктор физико-математических наук  
*А.И. Вольперт*



МОСКВА "НАУКА" 1988



Моделирование критических явлений в химической кинетике / В.И. Быков. М.: Наука, 1988. — 263 с. — ISBN 5-02-001391-9

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

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

Табл. 4. Ил. 95. Библиогр.: 528 назв.

Рецензенты:

доктор физико-математических наук

В.И. Д и м и т р о в,

кандидат физико-математических наук

В.О. Б ы т е в



---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

”Рассматривайте особенности — только они и имеют значение”, — этими словами Гастона Жюлиа начинает свою книгу Жан Лере<sup>1</sup>. И хотя в ней рассматриваются линейные уравнения, нам хотелось бы подчеркнуть, что изучение особенностей важно прежде всего для нелинейных задач. Очень часто сущность того или иного объекта с наибольшей полнотой можно познать, исходя из его поведения в экстремальной ситуации. Так и в химической кинетике наибольшую информацию о детальном механизме сложной реакции может дать, например, осуществление ее в нестационарных условиях или анализ некоторых критических точек ее стационарных зависимостей.

В настоящее время интерес к различного рода нелинейным и нестационарным явлениям в химической кинетике определяется двумя моментами. С одной стороны, необходимостью интерпретации критических эффектов (множественность стационарных состояний, гистерезисные зависимости стационарной скорости реакции от параметров, автоколебания, диссипативные структуры, волновые процессы и т.п.), обнаруженных в изотермических условиях (в том числе в гетерогенно-каталитических реакциях). С другой стороны, потребностью развития теории нестационарной и нелинейной кинетики в связи с запросами развивающейся сейчас нестационарной технологии.

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

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

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

---

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



Математические методы анализа критических явлений сейчас бурно развиваются, поэтому вряд ли можно дать законченное изложение предмета. Например, весьма фрагментарно в книге затронуты вопросы анализа моделей диссипативных структур, волновых процессов и вообще бифуркаций в распределенных системах. Поэтому, естественно, стиль нашего изложения далек от хрестоматийного. В значительной степени оно отражает научные интересы автора.

Помещенный в книгу материал использовался автором при чтении специальных курсов в Красноярском государственном университете.

Выполнение работ, результаты которых представлены в книге, было бы невозможно без участия сотрудников лаборатории математических задач химии ВЦ СО АН СССР в г. Красноярске: А.Н. Бочарова, С.Е. Гилева, А.Н. Горбана, Т.П. Пушкаревой. Отдельные результаты получены совместно с Л.А. Айзенбергом, Б.В. Алексеевым, Ю.Г. Зархиным, А.М. Кытмановым, М.З. Лазманом, А.Н. Ивановой, А.С. Михайловым, К.Г. Шкадинским, А.И. Хибником.

Автор благодарен Александру Николаевичу Горбаню и Григорию Семеновичу Яблонскому за многолетнее плодотворное сотрудничество. В частности, Г.С. Яблонскому автор обязан физико-химическим осмыслением ряда совместно полученных результатов.

Автор благодарен также Г.С. Дацюк и Т.В. Павловой за большую помощь в подготовке рукописи к печати.



---

## ВВЕДЕНИЕ

Понимание химической реакции как динамической системы восходит еще к Я. Вант-Гоффу. Современное представление о химической кинетике базируется на фундаментальных работах Н.Н. Семенова, Я.Б. Зельдовича, Д.А. Франк-Каменецкого. Сейчас можно констатировать новый подъем интереса к нестационарным и нелинейным явлениям в химической кинетике. К ним относятся, прежде всего, множественность стационарных состояний и автоколебания (часто эти явления называют критическими). Для гомогенной ситуации наиболее широко известна реакция Белоусова–Жаботинского, открытие которой стало важным стимулом для широкой теоретической деятельности школы И. Пригожина.

В гетерогенных каталитических реакциях критические явления в кинетической области нетепловой природы были обнаружены Г.К. Боресковым, М.Г. Слинько, и к настоящему времени уже накоплен значительный экспериментальный материал такого рода (в том числе В.В. Барелко и сотрудниками). Аналогичные эффекты имеют место и в процессах горения в присутствии катализаторов, где значительная роль гетерогенной составляющей уже вполне доказана (например, в работах В.А. Азатяна и сотр.). Эта сторона проблемы стала одной из основных экспериментальных предпосылок для данной книги. Другим стимулом ее написания явилось развитие в последнее время нестационарных способов осуществления химических процессов. Целенаправленное изменение управляющих параметров во времени в ряде случаев приводит к существенным выгодам как экономического, так и технологического порядка. Вынужденное изменение параметров состояния в широких пределах диктует необходимость изучения нестационарной кинетики с учетом возможных нелинейных эффектов.

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



татов в рассматриваемой области позволяет говорить о развитии нового научного направления — математической теории нелинейных и нестационарных явлений нетепловой природы в кинетике сложных химических реакций, включающей общий анализ, развитие системы простых моделей, исследование влияния отдельных макрокинетических факторов и неидеальности на особенности динамики химических реагирующих систем, разработку специальных математических методов и программного обеспечения.

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

В гл. 1 при анализе закрытых химических систем дается наиболее общая (из разумных) форма записи кинетического закона отдельной стадии. Исходя из энтропии идеального газа, в явном виде выписаны термодинамические функции Ляпунова для различных классических условий осуществления процесса. Наличие последних гарантирует термодинамическую корректность уравнений химической кинетики — при заданных балансах положительное равновесие единственно и устойчиво внутри многогранника реакции и имеет тип "узел". Аппарат термодинамических функций Ляпунова позволяет получить ряд конкретных результатов: исследовать линейную окрестность равновесия, построить термодинамические ограничения на динамику системы, дать термодинамический критерий значимости отдельных стадий химического превращения, выявить особенности перехода от закрытых к открытым системам. В частности, при анализе задачи линеаризации установлена связь между временами релаксации и равновесными потоками — величинами, измеряемыми в многочисленных экспериментах разного типа.

Особенности критических эффектов изучаются для открытых систем. Центральным пунктом в этом случае является доказательство квазистационарности (стационарное состояние единственно и устойчиво в целом) реакций без стадий взаимодействия различных веществ. Поэтому для описания критических явлений необходимо привлекать схемы, содержащие стадии типа  $X + Y \rightarrow \dots$ .

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

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

В гл. 2 приведена серия типовых моделей изучаемых критических явлений (гистерезисов стационарной скорости реакции при изменении пара-

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

В гл. 3 выявлена роль различных макрокинетических факторов и неидеальности в проявлении критических эффектов, прежде всего множественности стационарных состояний. На моделях изучено влияние широкого спектра физических факторов, осложняющих наблюдение критических явлений на кинетическом уровне. Так, указаны возможные особенности динамики реакторов идеального смешения и вытеснения при протекании в них реакции, допускающей несколько стационарных состояний в изотермических условиях. Показано, что вблизи критических условий заметное влияние на динамику системы оказывают даже малые флуктуации. В сложной реакции существенную роль может играть малый по скорости нелинейный маршрут. Значительное усложнение наблюдаемой картины происходит при протекании каталитической реакции на двух видах активных центров.

Большое разнообразие проявления химической нелинейности связано с диффузией. В системе появляется новое качество — распределенность, дающая возможность возникновения пространственных структур и фронтальных явлений. В первом случае на примере простейшего каталитического триггера вскрыт один из механизмов появления неоднородных стационарных состояний — "диссипативных структур". Во втором — показана специфика фронтальных явлений в системах с гистерезисом: в зависимости скорости распространения волны от параметра появляется целый интервал нулевых скоростей. Приведенные рассуждения показывают, что стоячий фронт является устойчивой структурой.

Из конкретных систем в книге рассматриваются модели реакций гомогенного окисления водорода (гл. 1 в связи с задачей построения термодинамических ограничений на сверхравновесный состав), горения углеводородов и каталитического окисления CO.

Относительно недавно в эксперименте по изучению характеристик холоднопламенного горения углеводородов, поставленном Я.Ю. Степанским в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР, были обнаружены автоколебательные режимы протекания процесса. В гл. 2 даны

---

<sup>1</sup> Интересным "открытием" в свое время поделился с нами В.Ф. Малахов. Наблюдательность экспериментатора, проявившаяся в повседневной жизни, позволили ему предложить очень простую аналогию явления гистерезиса. При мытье посуды им было замечено, что если чашку, наполненную водой, подставить под струю воды и затем, постепенно открывая кран, увеличивать ее напор, то вся вода может выплеснуться (произойдет перескок из одного стационарного состояния в другое). При закручивании крана чашка вновь будет полной при существенно меньшем напоре струи.

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

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

В приложении к монографии сосредоточен основной методический материал. Здесь дано описание ряда нетрадиционных алгоритмов и программ, которые уже используются или использование которых будет полезно при численном и качественном анализе уравнений химической кинетики. Это схема исключения неизвестных из систем нелинейных алгебраических уравнений; алгоритм и программа построения зависимости от параметра решений таких уравнений; программы анализа устойчивости и расчета релаксационных характеристик для сосредоточенных систем.

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

---

<sup>2</sup> Сведения о микроскопическом квантовохимическом описании процессов активации молекул (в том числе СО) можно найти в нашей совместной с А.П. Свитиным монографии "Активация молекул (методы оценки параметров активированного состояния)", готовящейся к выходу в Сибирском отделении издательства "Наука" в 1988 г.



## ОБЩИЙ АНАЛИЗ

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

### 1.1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

#### 1.1.1. Экспериментальные предпосылки

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

Историю исследования критических явлений можно условно разбить на несколько периодов. Первый из них — (от 80-х гг. прошлого века до 20-х гг. нашего) начальный — целиком связан с именем Я. Вант-Гоффа. Его по праву можно считать "вант-гоффовским". Н.Н. Семенов, комментируя книгу Я. Вант-Гоффа [1], пишет: "При ее чтении возникает такое ощущение, будто его (т.е. Я. Вант-Гоффа — *прим. авт.*) больше интересовали причины ненормального хода реакции, выяснение причин возмущающего действия, чем дальнейшее углубление представлений о нормальном течении, которое он считал, в сущности, самоочевидным..." Я. Вант-Гофф уделяет в 3 раза больше места ненормальному поведению реакций [2, с. 7]. Именно Я. Вант-Гофф стал изучать скорости превращения в системах, ставших позднее классическими объектами для исследования критических явлений, прежде всего в реакции окисления водорода ("влажная гремучая смесь"). Именно Я. Вант-Гофф особое внимание обращал на "химическую индукцию" или "первоначальное ускорение". Следует отметить, что разви-

тию химической кинетики предшествовало открытие катализа — резкого изменения скорости превращения под действием особых веществ — катализаторов (И.-В. Деберейнер, Г. Деви). Понимание катализа как специфического феномена несомненно способствовало повышению внимания к критическим явлениям.

Второй этап изучения критических явлений можно назвать "цепным" (20–40-е годы). Он связан с развитием теории горения. Н.Н. Семенов и С. Хиншельвуд создали теорию разветвленных цепных реакций (см. [3]). Основополагающий вклад на этом этапе сделан также Я.Б. Зельдовичем и Д.А. Франк-Каменецким (см. классическую монографию [4]). Нынешнее состояние теории горения представлено в [5]. Модельными системами, которые детально изучались в это время, были гомогенные реакции окисления водорода, СО и фосфора. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал и по окислению органических соединений [6–16].

Следующий этап (40–50-е гг.) — "инженерный" — связан с осмыслением критических явлений, полученных в практике инженерной химии (Chemical Engineering Science). Здесь следует назвать имена тех же Я.Б. Зельдовича и Д.А. Франк-Каменецкого, а также Р. Ариса, получивших важные результаты при анализе процессов в пористых средах (методическую сторону вопроса см. в [17]), Б.В. Вольтера и И.Е. Сальникова [18], М.Г. Слинько [19]. К этому же направлению, имеющему важное прикладное значение, примыкают и работы по теории горения конденсированных сред Ф.И. Дубовицкого, А.Г. Мержанова [20], Б.В. Новожилова [21], Я.Б. Зельдовича, О.И. Лейпунского, В.Б. Либровича [22]. В частности, под руководством А.Г. Мержанова сейчас активно развиваются работы по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу [23].

Нынешний этап, который, по-видимому, вполне уже сформировался, — "каталитический". Он начался в 50-е гг. и характеризуется большим количеством экспериментальных данных, открытых в различных каталитических системах. С одной стороны, была неопровержимо показана возможность автоколебаний в гомогенных каталитических системах. Стала уже классической реакция Белоусова–Жаботинского — окисление лимонной кислоты броматом (катализатор — ионы церия), в которой были найдены колебания [24]. В свете этих данных исчезло сомнение в корректности автоколебаний скорости, полученных еще в 20-е гг. в так называемой реакции Брэя–Либхафски (каталитическое разложение перекиси водорода иодатом калия в кислой среде). Среди экспериментаторов и теоретиков возник живой интерес к автоколебательным химическим реакциям. Брюссельская школа во главе с И. Пригожиным и ее последователи в США создали простые автокаталитические модели, качественно описывающие автоколебания, — "брюсселятор" и "орегонатор" [25, 26]. Сейчас экспериментально найдены различные химические "осцилляторы", в том числе работающие и без ионов металла, "неметаллические" [27].

С другой стороны, были открыты критические явления в гетерогенных каталитических реакциях, имеющих прикладное значение. Еще в начале 60-х гг. Г.К. Боресков и М.Г. Слинько нашли множественность стационарных состояний в реакции окисления водорода на никелевом катализаторе [28]. В. Дэвис (США), видимо, наблюдал аналогичные явления еще

в 30-е гг., однако его данные были восприняты с недоверием (см. [29, с. 183]). В.В. Барелко и Ю.Е. Володин с помощью оригинального, ими разработанного электротермографа показали существование чисто кинетических эффектов для ряда гетерогенно-каталитических реакций (окисления аммиака, водорода и этилена [29]). Они же показали и существование автоволновых явлений в гетерогенном катализе [30, 31].

В гетерогенно-каталитических реакциях были открыты автоколебания скорости — в реакции окисления СО на платине [32, 33], в реакции окисления водорода на никеле [34] и др. Обзорные данные о критических явлениях в этих системах, полученных к концу 70-х гг., можно найти в [35] по множественности стационарных состояний, в частности для модельной системы ( $\text{CO} + \text{O}_2$ )/Pt, в [36–39] — по автоколебаниям (см. также [40, 41]). Экспериментальный материал по явлениям самоорганизации в различных неравновесных физико-химических системах дан в одной из глав монографии [42].

Количество сведений о критических явлениях постоянно возрастает, получены и принципиально новые факты. Например, эти феномены найдены теперь в области высокого вакуума (см. [43]), в то время как подавляющее большинство таких фактов относится к области нормальных давлений. Получены и критические явления в реакциях, катализируемых окислами [44].

Сейчас, по-видимому, мы стоим на пороге нового этапа понимания критических явлений. Черты этого этапа еще не определены окончательно. Мы бы назвали его "синергетическим", если бы этот термин был общепринятым [45]. Именно сейчас выясняется, с одной стороны, многообразие критических явлений, зависящих от физико-химической специфики системы; с другой — их общность, связанная с единой причиной — нелинейностью сложной химической реакции.

Так, в гетерогенном катализе новый экспериментальный материал свидетельствует о следующем:

- в критических явлениях большую роль играют процессы структурообразования (см., например, работу Г. Эртла и сотр. [46]);

- в этих процессах, по-видимому, играют большую роль как латеральные взаимодействия молекул, определяющие появление микроструктур, так и процесс поверхностной диффузии, от которого зависит образование макроструктур;

- в ряде случаев существенно гомогенное продолжение гетерогенной каталитической реакции [47];

- в ходе гомогенно-гетерогенной реакции эффективность гетерогенного обрыва может существенно меняться; эти изменения обуславливаются нелинейным характером гетерогенного обрыва, как показано в цикле работ В.В. Азатяна (см., например, [48]), и со своей стороны могут сильно влиять на кинетику процесса в целом.

### *1.1.2. Задачи и методы моделирования*

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

Необходимость построения кинетических моделей, учитывающих нестационарность катализатора, диктуется и запросами современной химической технологии [49]. Это важно для моделирования процессов с нестационарным поведением, обусловленным изменением активности катализатора. Учет нестационарности необходим для процессов с псевдооживленным слоем катализатора, где может не успевать устанавливаться квазистационарное по отношению к составу реакционной среды состояние активной поверхности частиц катализатора. Без информации такого рода невозможен расчет переходных режимов и решение проблем регулирования. Эти исследования тем более важны в свете перспектив "сознательно" нестационарных технологических режимов, в частности с программируемым изменением параметров управления [50,51].

Важной составной частью в рассматриваемом круге вопросов является проблема построения и анализа математических моделей динамики химических реакций [52]. Эти модели представляют собой системы дифференциальных уравнений, в большинстве случаев нелинейных. К настоящему времени выполнено много работ по построению стационарных кинетических моделей промышленных каталитических реакций [53, 54], однако некоторые фундаментальные вопросы теории стационарного и нестационарного протекания химической реакции недостаточно изучены, например уже отмечавшийся вопрос о числе стационарных состояний и их устойчивости. Анализ динамических моделей требует привлечения качественной теории дифференциальных уравнений [55, 56]. Использование специфики химических систем позволяет в ряде случаев значительно продвинуться в понимании общих закономерностей нестационарного протекания реакции. Из первых работ в области математических основ динамики химических реакций выделим работы Я.Б. Зельдовича [57], И. Пригожина [25] и далее Ф. Крамбек [58], М. Файнберг [59]; цикл работ Ф. Хорна и Р. Джексона [60–62], А.И. Вольперта с сотр. [63–66]; А. Перельсона и Г. Остера [67, 68].

Важную роль в развитии математических моделей химической кинетики и реакторов принадлежит Р. Арису. Еще в обзоре [69], охватившем более двухсот работ по математическим вопросам кинетики, им была сделана попытка очертить границы области и сформулировать программу исследований. Его монография [17] является наиболее полной сводкой результатов работ по математическому анализу явлений диффузии и реакции в пористых катализаторах. Анализ нелинейных моделей химических реакторов, в частности таких особенностей, как множественность стационарных состояний, представлен в [70, 71].

Проблематика, связанная с качественным анализом и расчетом нестационарных и нелинейных кинетических моделей для сложных каталитических реакций, находится в состоянии быстрого развития. Можно констатировать, что актуальность исследований нестационарных явлений в химической кинетике, в том числе гетерогенной каталитической, объясняется следующими факторами: 1) необходимостью интерпретации экспериментальных данных, демонстрирующих "сложное" динамическое поведение; 2) запросами современной химической технологии.

**Основные уравнения кинетики.** Исходным пунктом в формальной химической кинетике является понятие механизма реакции. В узком смысле сло-



ва механизм — это совокупность стадий химического превращения с заданным кинетическим законом стадии.

Нестационарная кинетическая модель, отвечающая заданной схеме превращений, имеет вид

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

где  $\dot{c} = dc/dt$ ;  $c$  — вектор концентраций реагентов;  $w$  — вектор скоростей реакций, входящих в данный механизм;  $B$  — матрица, составленная из стехиометрических коэффициентов отдельных стадий [52].

Уравнения (1.1.1) представляют собой основные уравнения нестационарной кинетики. Тот или иной класс кинетик задается видом  $w(c) = w^+(c) - w^-(c)$ . Чаще всего это зависимости закона действия масс, хотя могут рассматриваться и более общие виды функций  $w^\pm(c)$ , например модели неидеальных химических систем — модели Марселена—де Донде [59, 72–74]. Наиболее общий вид кинетического закона отдельной стадии  $w^\pm(c)$  рассмотрен в [75]. Динамика таких закрытых систем изучается далее методом термодинамических функций Ляпунова.

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

Для описания динамики химических реакций представляется перспективным язык теории графов, который получил широкое распространение при исследовании линейных химических систем в стационарных условиях. В общем нелинейном случае сложной химической реакции соответствует некоторый двудольный граф. Анализ систем обыкновенных дифференциальных уравнений на графах посвящен цикл работ А.И. Вольперта с сотр. [64, 76], а также Ф. Хорна [62], Б. Кларка [77].

**Прямая и обратная кинетические задачи.** В рамках заданного класса кинетики  $w(c)$  решаются прямая и обратная кинетические задачи. В первом случае производится расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси на основе заданной кинетической модели (стационарной или нестационарной) с известными величинами констант скоростей стадий, полученных из теоретических соображений или независимых специальных экспериментов. Важность определения констант скоростей элементарных стадий сейчас неоспорима [78, 79]. Решение прямой задачи для модельной реакции окисления водорода в нестационарных условиях с механизмом, включающим до 30 стадий, проводится в работах [80, 81]. Современные вычислительные средства позволяют решать прямые задачи намного большей размерности. Так, в работе [82] приведены результаты расчета кинетики реакции с более чем 200 компонентами.

Детальный численный эксперимент показывает большое разнообразие нестационарного поведения реакции. Это вызвано сложностью и нелинейностью кинетической модели, а также резким различием констант скоростей элементарных стадий. В системе возникает иерархия времен релаксации различных веществ. При этом методы квазистационарных и даже частично квазистационарных концентраций имеют существенно ограниченную область применения. В связи с этим особое значение приобретают методы ка-

качественного анализа моделей. Предварительное исследование общих свойств уравнений и некоторые априорные оценки дают возможность целенаправленно проводить конкретные расчеты и более осмысленно интерпретировать полученный числовой материал.

При решении обратной кинетической задачи осуществляется восстановление на основе экспериментальных данных вида кинетической модели, дискриминации гипотез и оптимизации [83]. Неоднозначность решения обратной задачи вынуждает исследователей [84] со скепсисом относиться к физико-химическому смыслу значений констант, полученных таким образом. Тем не менее в практических расчетах химических реакторов оказывается необходимым использовать эти кинетические модели [85]. Следует сказать, что универсального алгоритма решения обратной кинетической задачи не существует. Ее решают в каждом конкретном случае "штучным" образом с привлечением всего опыта использования различных методов идентификации, а также с учетом специфики того класса задач, к которому принадлежит данная [86]. Примером физически осмысленного подхода явилось определение параметров на основе релаксационных методов, развитых М. Айгеном и сотр. [87]. Однако разработанная здесь техника справедлива лишь в линейном приближении и является эффективной для систем малой размерности. Как и при решении прямой задачи, здесь также важно знание общих свойств используемых кинетических моделей. Например, для описания критических эффектов бесполезно привлекать линейные системы, более того, для этого нужна нелинейность специального типа [52].

**О физических требованиях к математической модели.** Кинетическая модель является основой математического моделирования химических реакторов. Поэтому первостепенное значение приобретает как физико-химическое обоснование модели, так и исследование ее физической корректности. Например, если реакция осуществляется в закрытой системе, то к математической модели предъявляются следующие физические требования [88]: 1) общая масса системы не меняется (закон сохранения массы); 2) отрицательные концентрации не могут существовать; 3) скорость реакции выражается через концентрации согласно определенному кинетическому закону, например закону действия масс; 4) существует положительная точка детального равновесия [52]; 5) при заданных балансах равновесие единственно и устойчиво в целом (система с любого начального состояния стремится к равновесию); 6) существует функция состояния системы, аналогичная функции свободной энергии, обладающая свойством диссипации. Отметим здесь важное обстоятельство, которое, по-видимому, в настоящее время недостаточно точно представляется исследователям. Действительно, необходимо, чтобы кинетические характеристики удовлетворяли определенным физико-химическим требованиям. В этих случаях говорят об аксиоматике химической кинетики (Дж. Уэй и Ч. Претер [88], Ф. Крамбек [58]). Однако сколь полной должна быть совокупность таких требований? Что мы должны требовать от кинетической модели заранее, а какие характеристики она обеспечит сама, без предварительного навязывания?

Для ответа на эти вопросы необходимо использование современной техники математического исследования, в частности качественной теории дифференциальных уравнений. Так, для сложной химической реакции, осуществляющейся в закрытой системе и удовлетворяющей закону действия

масс. необходимы лишь первое и четвертое требования — постоянство массы и детальное равновесие. Остальные характеристики системы являются следствием модели [58, 65]. Для моделей Марселена—де Донде, обобщающих модели закона действия масс, минимальная совокупность аксиом сформулирована в работах [89, 90]. Важно следующее. С одной стороны, не всякая выбранная из кажущихся нам разумными соображений кинетическая модель будет автоматически удовлетворять естественным физико-химическим требованиям, аналогичным приведенным выше. Это еще надо доказать. К тому же, доказательства с математической точки зрения зачастую не тривиальны. Примером тому служит поставленная А.И. Вольпертом проблема граничных точек равновесия [65, 91]. С другой стороны, если задаются такие требования и они заранее предъявляются к модели, может оказаться, что их совокупность избыточна. Лишние требования могут мешать качественному пониманию собственного поведения системы. Детальное изложение требований, которым должны удовлетворять кинетические модели, приводится в работе [92].

**Задачи исследования динамики.** Основными задачами анализа динамики системы являются: 1) исследование существования стационарных состояний и их числа (единственность или множественность); 2) анализ устойчивости этих состояний в "малом" или в "большом" — с помощью, например, аппарата функций Ляпунова; 3) исследование проведения реакции в различных пространствах: а) фазовом, (например, в координатах "концентрация—концентрация"); б) динамическом ("концентрация—время"); в) параметрическом ("стационарная скорость реакции—температура, парциальные давления реагентов" и др.).

Построение фазовых портретов систем позволяет представить решение в целом и определить: а) характер стремления системы к стационарному состоянию (тип особой точки — фокус, узел, седло и т.п.); б) области притяжения устойчивых периодических решений, отвечающих предельным циклам (возможность автоколебаний).

При рассмотрении системы во времени выделяются "быстрые" и "медленные" вещества, определяются времена их релаксации к стационарным концентрациям и характер установления. Такое исследование кинетических характеристик процесса, например скорости реакции, может дать значительно большую информацию о процессе по сравнению с его стационарным поведением. Изучение нестационарной кинетики каталитических реакций привело к возникновению новых методик проведения кинетического эксперимента (см. обзоры [93, 94]). Тем не менее в настоящее время чрезвычайно мало работ, в которых измерялось бы в ходе реакции изменение состава не только реакционной смеси, но и катализатора [95]. Зачастую в нестационарном режиме скорость реакции больше ее стационарных значений. Это может быть одной из причин большей эффективности "сознательно" нестационарных технологических режимов с программируемым изменением параметров процесса (линейных скоростей, температуры и т.д.). Расчеты, показывающие технологическую привлекательность таких режимов, были выполнены еще Ф.Хорном и Дж. Бейли [96, 97], однако первые практические результаты их эффективного использования получены совсем недавно (см., например, работу [98]). Обзор экспериментов в этой области дан в [99].

Важным здесь является установление в исходной системе иерархии подсистем по временам релаксации. Это осуществляется путем выделения малых параметров и нахождения условий квазистационарности, что дает возможность уменьшить размерность исходной системы [52].

Анализ химической реакции в параметрическом пространстве позволяет выделить области параметров, где кинетические характеристики процесса существенно различны (области единственности и множественности стационарной скорости, области параметров гистерезисного поведения скорости, ее "скачков" и "срывов", автоколебаний и т.д.). Важно определить критические условия, бифуркационные значения параметров, условия грубости модели, т.е. условия, при которых малые изменения параметров не изменяют топологическую структуру ее фазового портрета. В практической работе по моделированию химических реакторов нужны именно "грубые" модели [49]. Здесь необходимо использовать упрощенные кинетические зависимости и при этом существенно не искажать структуры фазового портрета системы. Следует также рассчитывать чувствительность каталитических систем к отклонениям начальных условий, параметров модели и т.д.

Основным средством решения перечисленных выше задач является аппарат качественной теории дифференциальных уравнений. Эта развивающаяся теория позволяет зачастую без нахождения решений уравнений дать представление о решении в целом и его характерных чертах. Значительный вклад в исследование вопросов динамики химических систем был сделан Д.А. Франк-Каменецким. Его классическая монография [4] послужила основой для последующих работ. Знаменательно, что он сразу же оценил новые экспериментальные данные о критических явлениях в изотермических химических системах и дополнил второе издание своей книги анализом этих фактов. Б.В. Вольтер и И.Е. Сальников успешно использовали методы, развитые школой А.А. Андропова, применительно к динамике простейших химических реакторов [18]. Значительно дальше подобные исследования были продвинуты в монографиях Р.Ариса [17] и Д. Перлмуттера [100]. Качественный и численный анализ критических явлений в моделях теории горения дан в работах А.Т. Лукьянова и сотр. (см., например, [101]).

Наиболее полно сейчас исследованы вопросы динамики закрытых химических систем, в которых предполагается существование точки детального равновесия. Анализ таких систем, в которых протекает совокупность мономолекулярных реакций, был сделан Дж. Уэем и Ч. Претером [88], сформулировавшими систему аксиом химической кинетики. Изложение основных результатов по развитию этой области исследований дано в обзоре [102]. Изучение нелинейных закрытых систем было предпринято В.М. Васильевым, А.И. Вольпертом и С.И. Худяевым [63]. Здесь для систем закона действия масс в предположении существования точки детального равновесия и с использованием специфики функции свободной энергии (идея Я.Б. Зельдовича [57]) была доказана единственность и устойчивость равновесной точки. Далее в работе [103] было показано, что эта точка — "узел". Аналогичные результаты для моделей Мрселена—де Донде получены в [74, 89] (обобщения см. в [75] и разд. 1.2).

Для ряда авторов (Ф. Крамбек [58], М. Файнберг [59] и др.) оказалась привлекательной программа построения теории химической динамики, которая основана на аксиоматике, родственной аксиоматике неравновесной



термодинамики. Анализ показывает [89], что эти подходы приводят к результатам либо тождественным, либо (в большинстве случаев) к существенно более ограниченным, чем результаты, полученные методами качественной теории дифференциальных уравнений. Можно констатировать, что последняя является сейчас наиболее эффективным инструментом исследования динамики химических реакций, так как охватывает область как вблизи, так и вдали от равновесия.

**Гетерогенная каталитическая кинетика.** Основные упрощающие предположения, которые используются при построении большинства кинетических моделей гетерогенного катализа, следующие: 1) неизменность катализатора и независимость его свойства от состава реакционной среды и ее воздействия на катализатор; 2) равноценность всех участков поверхности твердого катализатора и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности различными адсорбентами; 3) равновесное распределение энергии в системе. По мнению Г.К. Борескова [104], несмотря на ограниченность области применения этих предположений, на их основе были выведены уравнения, удовлетворительно описывающие данные кинетического эксперимента в определенном интервале изменения параметров. Именно таким путем были выведены почти все кинетические уравнения, с помощью которых ведутся расчеты промышленных каталитических процессов. Этот путь — путь формальной каталитической кинетики — базировался фактически на переносе идей кинетики гомогенной и, прежде всего, на использовании аналога закона действия масс — закона действующих поверхностей [105].

Формальная кинетика для каталитических реакций развита преимущественно для стационарного случая. Основы теории стационарных каталитических реакций были заложены в 50–60-е гг. Д. Хориути [106, 107] и М. И. Темкиным [108, 109].

Алгоритмы вывода стационарного кинетического уравнения для линейных механизмов, основанный на использовании аппарата теории графов, дан в работе [110]. В одной из модификаций этого алгоритма выделяется базис независимых маршрутов и дается выражение для скоростей по независимым маршрутам через концентрации реагентов [111]. Удобная упрощенная форма записи уравнения стационарной скорости реакции и результаты анализа влияния на нее параметров процесса приведены в работах [112–119].

В нестационарных условиях протекания каталитической гетерогенной реакции ее кинетическая модель в общем случае состоит из уравнений скорости изменения концентраций реагирующих веществ, скорости изменения состава катализатора, диффузии растворенных веществ в катализаторе, переноса реагирующих веществ от одних активных к другим (например, для бифункциональных и мембранных катализаторов) и уравнений, связывающих каталитические свойства с параметрами системы, а также функций распределения активных мест [56]. В дальнейшем будут рассмотрены более простые модели. Так, нестационарная модель каталитического реактора идеального смешения (изотермического) имеет вид

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

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

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

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

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

Математический статус гипотезы квазистационарности нуждается в корректном исследовании. Эта задача была впервые сформулирована Ю.С. Саясовым и А.Б. Васильевой на основе теории дифференциальных уравнений с малым параметром [120]. Здесь важно, что является малым параметром и что определяет иерархию времен жизни различных веществ. Для гомогенной кинетики малым параметром обычно является отношение констант скоростей стадий. Именно для такого малого параметра В.М. Васильевым, А.И. Вольпертом и С.И. Худяевым был выделен класс уравнений химической кинетики, для которого применение гипотезы квазистационарности корректно [63].

В каталитических реакциях возможна другая причина квазистационарности. Здесь она может оказаться различием, прежде всего, не констант скоростей стадий, а числа активных центров катализатора и числа атомов вещества в газовой фазе. Исследование корректности метода квазистационарных концентраций для систем с таким малым параметром балансового происхождения делалось в [121] только для конкретных кинетических моделей. В [52] выделены достаточно широкие классы кинетических моделей каталитических реакций с малым параметром балансового происхождения, для которых выполняются условия теоремы Тихонова [см. 122]. В полной системе может осуществляться квазистационарность "наоборот", т.е. не промежуточные вещества "подстраиваются" под наблюдаемые, а наблюдаемые — под промежуточные. Такая ситуация может возникнуть в реакциях с дезактивацией катализатора [123], в системах с глубоким вакуумом. В простых случаях время выхода на квазистационарный режим может быть оценено [123]. Применение теории дифференциальных уравнений с малым параметром дает возможность глубже понять особенности нестационарного поведения сложной каталитической реакции. Прежде все-

го, вырожденная подсистема в общем случае может не совпадать с привычной системой уравнений квазистационарности по всем промежуточным веществам [52], о возможности частичной квазистационарности Н.Н. Семенов писал в работе [124]. Развитие метода малого параметра на системы более общего вида дано в работах А.И. Вольперта и М.И. Лебедевой (см., например, [125]).

Анализ разделения движений в конкретной гетерогенной каталитической системе проведен в работе [126] для нестационарного процесса окисления СО на катализаторе  $\text{La}_2\text{O}_3$ . На поверхности катализатора имеются две группы веществ: а) формы прочно связанного кислорода  $\text{O}^\Pi$  и  $\text{CO}_3^\Pi$ , общее количество которых  $2,9 \cdot 10^{14}$  молек/см<sup>2</sup>; б) формы слабо связанного кислорода  $\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3$  в значительно меньшем количестве. Вещества последней группы достигают квазистационарного состояния практически мгновенно — через 0,5–2 с. В отличие от них вещества  $\text{O}^\Pi$ ,  $\text{CO}_3^\Pi$  приобретают квазистационарные значения через значительно больший промежуток времени — 30–40 мин.

Существенной характеристикой протекания сложной каталитической реакции в открытой системе является зависимость поведения реакции от скорости  $v$ . При малых скоростях потока, когда мы находимся в линейной области "вблизи" равновесия, стационарное состояние, как правило, единственно. С другой стороны, может быть выделена область "больших" скоростей потока  $v$ , также обладающая этим свойством. Эта область начинается с некоторых  $v$ , достаточно больших для того, чтобы "подавить" кинетическую нелинейность системы. В работе [127] существование такой области показывается для гомогенных химических реакций (обмен по всем веществам) и для гетерогенных каталитических в предположении квазистационарности по всем промежуточным веществам.

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

В последнее время появился ряд работ, в которых проводится исследование динамических свойств химических систем методами неравновесной термодинамики. Так, используется термодинамический критерий устойчивости, сформулированный П. Гленсдорфом и И. Пригожиным [25]. В работе [128] показано, что для каталитического реактора идеального смешения условия устойчивости, согласно термодинамическому критерию, получаются совершенно аналогичными сформулированным ранее.

**Множественность стационарных состояний и автоколебания.** Кинетическая модель реакции на поверхности катализатора в предположении постоянства концентраций газообразных реагентов имеет вид

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

где  $c$  — вектор параметров. Стационарные состояния этой системы являются решениями уравнений квазистационарности. Если данная система в общем случае нелинейных уравнений имеет несколько решений относительно  $x$ , то существует несколько стационарных состояний поверхности

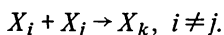
катализатора и соответственно величин стационарной скорости реакции

$$W(c) = -V_{\kappa} f(c, x(c)).$$

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

Отметим специфические черты динамической системы, отвечающей превращениям на поверхности катализатора. Структурной единицей детального механизма каталитической реакции обязательно является цикл последовательных превращений поверхностных веществ, по-видимому, это было впервые отчетливо показано Е. Христиансенем [129]. Промежуточные вещества участвуют в каждой реакции детального механизма (прямой и обратной). В данном случае не рассматриваются схемы с нуль-веществом, введенным в рассмотрение М.И. Темкиным [130]. Следует сказать, что теория стационарных реакций, использующая аппарат линейной алгебры и методы теории графов, является эффективной для каталитических механизмов, линейных относительно промежуточных веществ.

Работы, посвященные теории нелинейной каталитической кинетики, стали появляться лишь в последнее время [76, 131–134]. Нелинейность модели может обусловить ее значительно более сложное динамическое поведение по сравнению с линейным случаем. Интересно, что в рамках нелинейной кинетики, удовлетворяющей закону действия масс без обычных делаемых дополнительных предположений, могут быть интерпретированы критические эффекты, полученные экспериментально, например ранее упоминавшаяся множественность стационарных значений скорости каталитической реакции, возможность которой следовала из опытов, проведенных еще в 1931 г. Г.К. Боресковым и В.П. Плигуновым (см., например, [135, с. 151]) (реакция окисления  $\text{SO}_2$ ). Как показано в работах [131–134], множественность стационарных значений скорости каталитической реакции  $W(c)$  должна интерпретироваться в рамках механизмов, содержащих стадии типа



Хорошо известна множественность стационарных состояний гетерогенных каталитических реакторов, в которых протекают одновременно химические, тепловые и диффузионные процессы [4]. Однако, как показывают проведенные исследования, и чисто кинетические факторы в химической системе, удовлетворяющей закону действия масс, без каких-либо дополнительных предположений, например о воздействии реакционной среды на катализатор, могут быть причиной нескольких стационарных состояний. В этом случае система приходит в различные состояния в зависимости от того, в области притяжения какого из них находятся начальные условия. Такое сложное динамическое поведение обуславливается наличием в кинетической модели нелинейных членов специального вида, отвечающих стадиям взаимодействия различных промежуточных веществ.

Основной результат может быть сформулирован следующим образом: необходимое условие множественности стационарных состояний в кинетической области — наличие стадий взаимодействия между различными промежуточными веществами. Это утверждение обладает очевидным дискриминирующим свойством. Если эксперимент характеризуется множест-



венностью стационарных состояний и при интерпретации предполагается закон действующих поверхностей, то детальный механизм с необходимостью должен содержать стадии взаимодействия различных промежуточных веществ. Описание такого эксперимента должно осуществляться в выделенном классе механизмов.

Описанные в [60] системы с комплексным балансированием, также как и системы с детальным равновесием, обладают единственным асимптотическим устойчивым стационарным состоянием. Таким же свойством характеризуется класс механизмов, названный нами системами без промежуточных взаимодействий. Тем самым механизмы без промежуточных взаимодействий расширяют известный до сих пор класс систем с единственным стационарным состоянием [136]. Интересна возможность выделения других классов, обладающих указанным свойством. Существенный шаг в этом направлении сделан в работах А.Н. Ивановой [137, 138], где сформулированы в терминах теории графов достаточно общие условия единственной разрешимости уравнений квазистационарности.

Наряду с выяснением принципиальной возможности критических эффектов в том или ином классе схем превращений важно выделить и простейшие механизмы, допускающие множественность стационарных состояний, автоколебания. Система таких простых моделей дана в цикле работ [139–151], где выделены простейшие триггерные системы и простейшие осцилляторы как в предположении отсутствия автокаталитических стадий, так и при наличии автокатализа (детали см. в гл. 2).

Получить модели каталитического осциллятора можно, приняв зависимость констант скоростей стадий от концентраций промежуточных веществ. Последнее было сделано в работах М.Г. Слинько с сотр. [34, 36, 37, 152] по исследованию автоколебаний скорости реакции окисления  $H_2$  на никелевых и платиновых катализаторах. Проблема описания более сложных режимов изменения скорости каталитической реакции во времени рассматривалась в работах [153–157].

Детальный анализ кинетической модели реакции окисления  $CO$  на платине проведен в серии работ [158–162]. Интересно, что экспериментально обнаруженные явления множественности стационарных состояний в этой реакции [43] относятся к той же области параметров, что и расчетные [161].

Следует сказать, что критические явления могут быть интерпретированы и в рамках других моделей, качественно отличающихся от моделей идеального адсорбированного слоя, здесь рассмотренных. Так, В.В. Барелко и Ю.Е. Володин развивают феноменологическую модель поверхностной разветвленно-цепной реакции [163–165]. А.Д. Берман и О.В. Крылов предложили для объяснения этих эффектов топохимическую модель, учитывающую поверхностные фазовые переходы [166].

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

**Роль макрокинетических факторов.** Важно отметить, что указанные критические эффекты в кинетической области могут непосредственно сказаться на последующих уровнях моделирования: зерно катализатора—слой—ре-

актор. Так, для реактора идеального вытеснения с нелинейной реакцией возможны изломы концентрационных профилей по длине реактора [167]. Далее в работе [146] исследована специфика процесса в условиях старения катализатора, когда механизм реакции допускает несколько стационарных состояний. Показана возможность проявления критических эффектов и в этом случае. Анализ влияния флуктуаций проведен в работах [168, 169]. Проявление критических эффектов в реальной ситуации искажается рядом макрокинетических факторов и неидеальностью [170]. При анализе таких сложных систем, с одной стороны, важно знание стационарных и динамических характеристик кинетической модели, отвечающей ядру наблюдаемого критического явления; с другой стороны, необходимо знать особенности влияния отдельных дополнительных физико-химических факторов, образующих оболочку этого кинетического ядра. Роль таких факторов анализируется в гл. 3.

В заключение отметим, что на данном этапе развитие исследований по динамике сложных химических (в том числе каталитических) реакций сталкивается с тремя трудностями: реальные системы, во-первых, далеки от равновесия (неравновесность); во-вторых, нелинейны; в-третьих, многомерны (большое число независимых переменных состояния). Это относится и к моделям, основанным на законе действия масс. Для каталитических реакций — это модель "идеального адсорбированного слоя". Вместе с тем имеется много экспериментальных данных, свидетельствующих, что сам катализатор существенно меняется под воздействием реакционной среды. На это обращают внимание Г.К. Боресков [171] и М. Будар [172]. Реальная ситуация осложняется и процессами медленной ("сторонней") релаксации скорости каталитических реакций. На них указывает М.И. Темкин [173] (развитие этой тематики дано в работах [174–179]).

Однако, как показывает опыт, упрощенная модель идеального адсорбированного слоя во многих случаях остается работоспособной. Она фактически является приложением к гетерогенным реакциям моделей, общепринятых в гомогенной химической кинетике. Обоснование ее дал М.И. Темкин [105]. Основные результаты теории сложных реакций, основанной на модели идеального адсорбированного слоя, представлены в [83, 180–182].

Модель идеального слоя позволяет, как будет показано ниже, интерпретировать сложное динамическое поведение в рамках достаточно простых нелинейных механизмов. Эта модель доказала свою эвристическую силу, сумев предсказать качественно и количественно критические явления в области высокого вакуума (см. [183]). Вместе с тем по своему смыслу эта модель не в состоянии описать процессы образования структур в ходе реакции: необходим переход к моделям реального адсорбированного слоя.

Настоящая работа ставит целью построение и исследование системы моделей сложного химического процесса, в частности для интерпретации критических явлений. Такое исследование включает в себя анализ как моделей, соответствующих собственно химическому превращению, так и моделей, отражающих влияние на динамику системы отдельных макрокинетических факторов.

Результатом качественного и численного анализа нестационарной кинетической модели должно явиться, прежде всего, понимание динамических

свойств сложных химических реакций, которое и будет гарантией последующего проведения их в оптимальных условиях. Кроме того, результаты этих исследований должны лечь в основу математического моделирования химических реакторов, в которых протекают процессы с нестационарным поведением в кинетической области.

## 1.2. ДИНАМИКА ЗАКРЫТЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА

Динамика закрытых химических систем является традиционным объектом приложения математических методов в химической кинетике, начиная с известной работы Я.Б. Зельдовича [57]. Основным инструментом исследования таких систем является аппарат термодинамических функций Ляпунова [184]. Естественные физические требования гарантируют здесь для соответствующей кинетической модели (в том числе для неидеальной кинетики) ее "термодинамическое" поведение: при заданных балансах положительное равновесие единственно и устойчиво в целом. Это общий результат. Как будет показано в этом разделе, термодинамические функции Ляпунова могут быть эффективно использованы также при качественном и численном анализе той или иной конкретной модели, что позволяет получить ряд содержательных результатов.

### 1.2.1. Уравнения неидеальной кинетики

**Механизм реакции и общая форма записи уравнений нестационарной кинетики.** При моделировании химической реакции в первую очередь следует составить список реагентов. Сделать это часто бывает непросто. Стабильные вещества, участвующие в реакции, как правило, хорошо известны (в особенности исходные реагенты и продукты реакции). Например, в реакции горения водорода участвуют следующие вещества:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ . Не вызывает сомнений, что  $H$ ,  $O$  и  $OH$  также нужно включать в список. Кроме того, в ходе реакции могут образовываться  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_3$  и т.п. Какие из этих веществ играют важную роль, а какими можно пренебречь — этот вопрос может быть решен только после детальных исследований, как экспериментальных, так и теоретических. Пусть, однако, список веществ составлен. Обозначим вещества, входящие в него,  $A_1, \dots, A_n$ . Центральным моментом в построении кинетической модели является выбор механизма реакции. Механизмом реакции называется список элементарных процессов — стадий. Каждая стадия задается своим стехиометрическим уравнением

$$\alpha_{s1} A_1 + \dots + \alpha_{sn} A_n \rightleftharpoons \beta_{s1} A_1 + \dots + \beta_{sn} A_n, \quad (1.2.1)$$

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

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

$\gamma_{si} < 0$ , то  $\beta_{si} = 0$  и  $\alpha_{si} = -\gamma_{si}$ ; если  $\gamma_{si} > 0$ , то  $\alpha_{si} = 0$ ,  $\beta_{si} = \gamma_{si}$ ; если  $\gamma_{si} = 0$ , то  $\alpha_{si} = \beta_{si} = 0$ .

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

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

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

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

Если бы мы желали опереться в исследовании динамики химической реакции на квантовохимические расчеты, то без такой или близкой гипотезы об элементарных актах обойтись было бы непросто. Однако существует еще одна интерпретация механизма реакции — феноменологическая. Она основывается на конструкции уравнений химической кинетики и фактически не связана с принятием гипотез об элементарном акте. Опишем эту конструкцию для закрытых гомогенных химических систем.

Основными переменными, характеризующими состояние системы, являются количества веществ  $A_i$ . Количество  $A_i$  обозначим  $N_i$  (моль),  $n$ -компонентный вектор количеств с компонентами  $N_i$  —  $N$ , концентрацию  $A_i$  —  $C_i$ , вектор концентраций —  $C$ . Концентрации являются удельными переменными только для систем при постоянном объеме (изохорических). Если система гомогенна, условия фиксированы и известно уравнение состояния, то часто все интересующие нас величины можно выразить через  $N$  и постоянные, например: для изотермических изохорических условий — через  $N$ ,  $T$  и  $V$ ; для изотермических изобарических условий — через  $N$ ,  $T$  и  $P$ ; для изохорических условий и теплоизолированных систем — через  $N$ ,  $U$  и  $V$ ; для изобарических условий и теплоизолированных систем — через  $N$ ,  $H$  и  $P$ ; где  $T$  — абсолютная температура,  $V$  — объем системы,  $P$  — давление,  $U$  — внутренняя энергия,  $H$  — энтальпия,  $H = U + PV$ . (Мы рассматриваем только элементарный случай сравнительно медленных реакций.)

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

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

или в координатной форме

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

Точкой обозначено дифференцирование по времени.

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

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

Функции  $w_s(c, T)$  не являются произвольными. Они должны удовлетворять термодинамическим ограничениям (см. ниже). Кроме того, часто фиксируют кинетический закон — способ построения  $w_s$  по стехиометрическому уравнению. При этом  $w_s$  задается с точностью до нескольких констант — весьма жестко. Наиболее часто используется закон действия масс в соединении с простой аррениусовской зависимостью коэффициентов от температуры:

$$\begin{aligned} w_s(c, T) &= w_s^+(c, T) - w_s^-(c, T), \\ w_s^+(c, T) &= k_s^+(T) \prod_i c_i^{\alpha_{si}}, \quad w_s^-(c, T) = k_s^-(T) \prod_i c_i^{\beta_{si}}, \\ k_s^\pm(T) &= k_s^\pm T^{n_s^\pm} \exp(-E_s^\pm/(RT)), \end{aligned} \quad (1.2.6)$$

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

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

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

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

**Равновесие, химические потенциалы и кинетический закон.** Наше знание кинетических характеристик обычно намного уступает знанию рав-



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

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

Для любых положительных  $c$  и  $T$  выполнено условие

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

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

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

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

Уже только существование таких химических потенциалов, при которых выполнены условия (1.2.7), (1.2.8), влечет ряд следствий. Первое из них — вариант принципа детального равновесия. Пусть при некотором значении  $c = c^*$ ,  $T = T^*$   $w_1(c^*, T^*) = \dots = w_k(c^*, T^*) = 0$ . Если стехиометрический вектор  $\gamma_{k+1}$  есть линейная комбинация  $\gamma_1, \dots, \gamma_k$ , то  $w_{k+1}(c^*, T^*) = 0$ . Те точки  $c^*$ ,  $T^*$ , где для всех  $s$   $w_s(c^*, T^*) = 0$ , называются точками детального равновесия.

Если для данного механизма реакции векторы  $\gamma_s$  линейно независимы, то всякая неподвижная точка уравнений (1.2.3) есть точка детального равновесия: поскольку  $V \neq 0$ , условие неподвижности  $\dot{N} = 0$  записывается, согласно (1.2.3), как  $\sum_s \gamma_s w_s(c, T) = 0$ , а так как векторы  $\gamma_s$  линейно независимы, то отсюда следует  $w_s(c, T) = 0$  для всех  $s$ . Как мы видели, из существования химических потенциалов следует, что положительная точка детального равновесия останется таковой и после добавления к механизму реакции новых стадий, для которых стехиометрический вектор есть линейная комбинация стехиометрических векторов стадий исходного механизма.

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

$$\mu_i' = f(c, T) \mu_i + \sum_k \varphi_k(c, T) a_{ki}, \quad (1.2.9)$$

$$\mu_i = \left( \mu_i' - \sum_k \varphi_k(c, T) a_{ki} \right) / f(c, T),$$

где  $f(c, T)$  — произвольная положительная гладкая функция;  $\varphi_k(c, T)$  — произвольные гладкие функции;  $a_{ki}$  — коэффициенты балансных соотношений (1.2.2), (1.2.5). Различия между величинами  $\mu_i$ ,  $\mu_i'$ , связанными между собой преобразованиями (1.2.9), несущественны с точки зрения условий (1.2.7), (1.2.8). Однако химическими потенциалами обычно называют определенные функции  $\mu_i(c, T)$ . Поэтому будем называть величины, для которых справедливы условия (1.2.7), (1.2.8), псевдопотенциалами. Псевдопотенциалы определены с точностью до преобразований (1.2.9). При необходимости химический потенциал будем выделять индексом "х":  $\mu_{xi}$ .

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

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

где  $w_s^0(c, T)$  — произвольная положительная функция — кинетическая функция  $s$ -й стадии.

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

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

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

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

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

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

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

Согласно (1.2.9), имеем

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

$$w_s^{+'}/w_s^{-'} = (w_s^{+}/w_s^{-})^f, \quad w_s^{+'} - w_s^{-'} = w_s^{+} - w_s^{-} = w_s,$$

где

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

### 1.2.2. Термодинамические функции Ляпунова

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

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

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

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

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

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

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

В этих обозначениях получим

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

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

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

$$dU + PdV - TdS - \sum_i \mu_{xi} dN_i = 0. \quad (1.2.15)$$

Перепишем его в следующем виде:

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

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

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

Условию (1.2.17) удовлетворяет функция

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

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

Для изучения систем при постоянном давлении удобно переписать (1.2.16) с использованием энтальпии:

$$H = U + PV,$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

и

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

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

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

Условию (1.2.20) удовлетворяет функция

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

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

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

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

Условию (1.2.22) удовлетворяет функция

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

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

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

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

Для ряда неклассических условий термодинамические функции Ляпунова вписаны в монографии А.Н. Горбаня [184].

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

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

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

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

Для идеального газа энергия взаимодействия частиц считается пренебрежимо малой:

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

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

Второе предположение об идеальности состоит в выполнении уравнения состояния

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

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

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

где  $f$  — произвольная функция мольных долей;  $T_0$  — некоторая фиксированная температура. Формулу (1.2.27) можно вывести методами термодинамики (см., например, [184]). Подчеркнем, что обычно предполагаемая линейность функции  $f$  не следует из предположений об идеальности (1.2.25), (1.2.26).

Существование термодинамических функций Ляпунова обеспечивают условия симметричности

$$\partial \mu_i / \partial N_j = \partial \mu_j / \partial N_i. \quad (1.2.28)$$

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

- а) квадратичная форма

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

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

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

Требования симметричности (1.2.28) и положительности (1.2.29) с учетом диссипативности  $G$  (1.2.24) показывают "термодинамичность" предлагаемой общей формы записи кинетической модели (1.2.3) – внутри многогранника реакции, задаваемого балансовыми соотношениями (1.2.5) и условиями неотрицательности  $N_i$  (подробнее см. [185]), равновесие единственно и устойчиво [52]. Пионерская работа Я.Б.Зельдовича [57] состояла по сути в проверке условий симметричности и положительности (1.2.28), (1.2.29) для закона действия масс в изотермическом случае при постоянных объеме и давлении.

Систему назовем *идеальной*, если для нее выполнены условия (1.2.25) и (1.2.26). Систему назовем *химически идеальной*, если для нее  $\mu_i(c, T) = \ln c_i + f_i(T)$ . Так, идеальный газ не обязательно является химически идеальной системой. При  $0 < T_1 \leq T \leq T_2$ ,  $V \geq V_1$  общее выражение для ее энтропии дается формулой (1.2.27). Заметим, что химическая неидеальность обусловливается нелинейностью функции  $f$ , фигурирующей в (1.2.27), при этом условия (1.2.28), (1.2.29) означают, в частности, некоторые ограничения на  $f$ .

Следуя [184], выпишем функции Ляпунова для уравнений химической кинетики (1.2.3) с кинетическим законом (1.2.10). Ограничимся четырьмя классическими условиями. Чтобы выразить термодинамические функции Ляпунова в их собственных координатах:  $G_{UV} = G_{UV}(N, U, V)$ ;  $G_{TV} = G_{TV}(N, T, V)$ ,  $G_{HP} = G_{HP}(N, H, P)$ ,  $G_{TP} = G_{TP}(N, T, P)$ , необходимо знать функции  $T(N, U, V)$  и  $T(N, H, P)$ . Для получения аналитических выражений воспользуемся разложением функций  $u_i(T)$  в ряд Тейлора вблизи некоторого  $T = T_0$ . В линейном приближении

$$u_i = u_i(T_0) = \left( \frac{du_i}{dT} \right)_{T=T_0} (T - T_0) = u_{i0} + C_{Vi}(T - T_0),$$

$$U = \sum_i N_i u_{i0} + (\sum_i N_i C_{Vi})(T - T_0), \quad (1.2.30)$$

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

$$T(N, U) = (U - \sum_i N_i (u_{i0} - C_{Vi} T_0)) / \sum_i N_i C_{Vi},$$

$$T(N, H) = (H - \sum_i N_i (u_{i0} - C_{Vi} T_0)) / \sum_i N_i (C_{Vi} + R).$$

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

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

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

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

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

$$S(N, H, P) = R \sum_i N_i (f(N/\sum_j N_j) - \ln(N_i/\sum_j N_j) + \ln R - \ln P + (C_{Pi}/R) \ln(H - \sum_j N_j(u_{j0} - C_{Vj}T_0))/\sum_j C_{Pj}N_j)). \quad (1.2.33)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} G_{UV}(N, U, V) &= -S/R = \sum_i N_i (\ln N_i/V) - f(N/\sum_j N_j) - \\ &- (C_{Vi}/R) \ln((U - \sum_j N_j(u_{j0} - C_{Vj}T_0))/\sum_j C_{Vi}N_j), \\ G_{HP}(N, H, P) &= -S/R = \sum_i N_i (\ln(N_i/\sum_j N_j) - \ln R + \ln P - f(N/\sum_j N_j) - \\ &- (C_{Pi}/R) \ln((H - \sum_j N_j(u_{j0} - C_{Vj}T_0))/\sum_j C_{Pi}N_j)), \end{aligned} \quad (1.2.35)$$

$$\begin{aligned} G_{TV}(N, T, V) &= (U - TS)/(RT) = \sum_i N_i (\ln N_i/V) - f(N/\sum_j N_j) - \\ &- (C_{Vi}/R) \ln T + (u_{i0} + C_{Vi}(T - T_0))/(RT), \\ G_{TP}(N, T, P) &= (H - TS)/(RT) = \sum_i N_i (\ln(N_i/\sum_j N_j) - \ln R + \ln P - \\ &- f(N/\sum_j N_j) - (C_{Pi}/R) \ln T + (u_{i0} + RT_0 + C_{Pi}(T - T_0))/(RT)). \end{aligned}$$

Для линейной функции  $f$  выпуклость  $G_{TV}$  и  $G_{TP}$  очевидна. Путем прямых вычислений можно показать и выпуклость  $G_{UV}$  и  $G_{HP}$  [186].

Согласно определению химического потенциала (1.2.13),

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

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

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



$$\text{где } f = f(N/\Sigma N_j), \quad f_i = \frac{\partial}{\partial N_i} f(N/\Sigma N_j);$$

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

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

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

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

Термодинамические функции Ляпунова определены в (1.2.35) с точностью до произвольной функции  $f(N/\Sigma N_j)$ . Обычно предполагают функ-

цию  $f$  линейной и получают для термодинамической части основного кинетического закона (1.2.10) закон действия масс. Подчеркнем, что линейность  $f$  вовсе не вытекает из исходных предположений об идеальности ( $PV = RT \sum_i N_i$ , энергия взаимодействия частиц пренебрежимо мала:  $U =$

$= \sum_i N_i u_i(T)$ , система однородна). Для системы полностью невзаимодей-

ствующих частиц в результате модельного квантовомеханического расчета получается формула Сакура–Тетроде (см. [184], [187]) с линейной функцией  $f$ . Следует тем не менее помнить, что взаимодействие, дающее малый вклад во внутреннюю энергию системы за счет того, что большую часть времени частица проводит на таком расстоянии от других частиц, на котором взаимодействие отсутствует, все же в принципе может приводить к появлению непренебрежимых корреляций между состояниями частиц со значительным радиусом корреляции. В таком случае система полностью невзаимодействующих частиц не является хорошей моделью.

Задача определения  $f$  выходит за рамки феноменологической термодинамики. Найти вид этой функции для конкретной системы (например,

доказать ее линейность — химическую идеальность системы) весьма сложно. Можно, конечно, предположить, что при  $V \rightarrow \infty$ ,  $N = \text{const}$  с высокой степенью точности справедливо приближение полностью невзаимодействующих частиц.

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

Сделаем одно замечание с тем, чтобы предупредить типичные вопросы о возможности изучения систем вдали от равновесия с помощью характеристик, полученных из определенных предположений о равновесности системы. Недоразумение легко снимается, если условиться о смысле словосочетания "вдали от равновесия". Ему можно придать по крайней мере три значения.

Во-первых, с ним связывают неравновесность, обусловленную существенным различием распределения ряда микроскопических переменных (например, энергии поступательного движения частиц) с усредненными макроскопическими переменными (концентрацией, температурой, давлением и т.п.).

Во-вторых, закрытая система с равновесным окружением (в частности, изолированная) может находиться вдали от равновесия, если ее релаксация из некоторого начального состояния к малой окрестности равновесия будет продолжаться значительное время, в течение которого могут наблюдаться автоколебания, пространственное упорядочение и т.п.

Неравновесность в третьем смысле относится к открытым системам, обменивающимся веществом и энергией с окружением, не находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Неприменимость классической термодинамики может быть связана с удаленностью от равновесия именно в первом смысле. Неравновесность во втором и третьем случаях, как правило, не ограничивает применимость аппарата термодинамики (например, термодинамических функций Ляпунова). Специфика ситуации проявляется лишь в способах использования термодинамических соотношений.

Таким образом, наличие термодинамических функций Ляпунова (1.2.35) гарантирует для кинетической модели (1.2.3) с достаточно общим видом кинетического закона отдельной стадии (1.2.10) естественное термодинамическое поведение: при заданных балансовых соотношениях (1.2.5) положительное равновесие единственно и устойчиво в целом в многограннике реакции. Наличие граничных равновесий (на границе многогранника реакции) в принципе не меняет динамики системы внутри него [91].

**Линеаризация в окрестности химического равновесия.** Аппарат термодинамических функций Ляпунова, развитый в [184], позволяет получить

и ряд других содержательных результатов, например при анализе линейной окрестности химического равновесия. Для уравнений химической кинетики такого рода задачи рассматривались в [188–192] в основном для закона действия масс. Как показано в [184, 193, 194], процедура линеаризации и для общей формы кинетического закона стадий может быть эффективно реализована с использованием термодинамических функций Ляпунова при: 1) доказательстве монотонности приближения к равновесию; 2) оценке области линейности; 3) установлении связи между равновесными потоками и релаксационным спектром; 4) анализе линейной окрестности точки комплексного балансирования. Кратко охарактеризуем перечисленные задачи.

1) Путем введения в пространстве составов специального скалярного произведения

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

где  $\mu_i$  — химический потенциал для определенных условий осуществления процесса (задаваемых постоянством тех или иных параметров состояния), например, вычисляемый согласно (1.2.40); матрица  $K$  линейного приближения в окрестности равновесия  $N^*$  легко может быть записана в самосопряженном виде. Самосопряженность  $K$  означает, что собственные числа ограничения  $K$  на многогранник реакции действительны и отрицательны [195, с. 361]. В этом случае существует такая окрестность точки  $N^*$  в многограннике реакции, что любое решение системы линейного приближения с начальными условиями  $N(0)$  из этой окрестности стремится к  $N^*$  при  $t \rightarrow \infty$ , а приближение к равновесию происходит без затухающих колебаний. Необходимо оговориться, что полученная экспоненциальная асимптотика ( $e^{-\lambda t}$ ) приближения к равновесию является промежуточной и справедлива до характерной величины флуктуаций. Одновременный учет флуктуаций и диффузии, как показано Я.Б. Зельдовичем и А.А. Овчинниковым [196], дает степенную асимптотику ( $t^{-3/2}$ ).

2) Введенное скалярное произведение (1.2.41), основанное на знании термодинамических функций  $G(N, \text{const})$ , может быть эффективно использовано не только для качественного исследования (как при доказательстве экспоненциального приближения к равновесию), но и для получения некоторых априорных оценок [193, 194]. В частности, с его помощью может быть оценена область линейности вблизи равновесия, т.е. такого подмножества  $U_\epsilon$  пространства составов, зависящего только от механизма реакции и положения точки детального равновесия  $N^*$ , в котором с заданной точностью  $\epsilon$  справедливо линейное приближение.

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

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

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

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

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

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

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

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

Развитый подход может быть использован для широкого класса неидеальных систем. Наиболее простые выражения, естественно, получаются для идеальных систем, т.е. систем, для которых выполнено, в частности, уравнение состояния идеального газа<sup>1</sup>.

Соотношения (1.2.42), (1.2.43) верны в широких предположениях и для неидеальной кинетики (1.2.10) (в том числе для кинетики Марселена—де Донде [194], для неидеальных систем, рассмотренных в [200] и т.п.) и даже для невыпуклых термодинамических функций. В каждом конкретном случае необходимо записать выражение для скалярного произведения  $\langle x | y \rangle$ , т.е. выписать формулы для  $\partial \mu_i / \partial N_j$ , а затем воспользоваться (1.2.42), (1.2.43). Для одной реакции их анализ показывает, что, вообще говоря, чем больше реагентов, тем больше возможное время  $\tau$  релаксации к равновесию ( $\tau = -1/\text{Re} \lambda$ ). Это вполне естественно (грубо говоря, для одностадийной реакции оно растет пропорционально квадрату числа реагентов при заданных равновесном потоке и балансе).

Кроме того, для реакций, идущих с изменением объема, время релаксации при  $T, P = \text{const}$  обычно меньше по сравнению с условиями  $T, V = \text{const}$ , т.е.  $\tau_{T,P} < \tau_{T,V}$ . Для 2–3-стадийных схем превращений выражения (1.2.42), (1.2.43) могут быть записаны "со скоростью ручки". Для сложных реакций их запись может быть автоматизирована с помощью систем аналитических преобразований на ЭВМ [201].

<sup>1</sup> В свое время М.П. Вукалович и И.И. Новиков [197] проанализировали 150 уравнений состояния. Современное состояние проблемы дано в [198, 199].

Значение простых формул (1.2.42), (1.2.43) состоит в том, что они связывают величины, определяемые в экспериментах разного рода. Величины  $\lambda$  определяются в релаксационных экспериментах [87], а  $w_s^*$  — в опытах по изотопному обмену [202]. В коэффициенты при  $w_s^*$  входят лишь равновесные данные (количества веществ  $N^*$ , объем  $V^*$  и т.п.) и стехиометрические числа предположительного механизма (векторы  $\gamma_s$ ). Для единственной реакции соотношение типа (1.2.42) получено, например, в [203]. В [202] оно используется для установления взаимосвязи скорости обмена и химической релаксации.

4) Способы согласования кинетики с термодинамикой не исчерпываются принципом детального равновесия. В литературе по физической химии (даже в учебниках) нередко утверждается, что для согласования необходимо выполнение этого принципа. Для закона действия масс (ЗДМ) поэтому предполагают, что отношение констант скорости прямой и обратной реакций равно константе равновесия, вычисленной по правилам термодинамики. Это равенство, очевидно, следует из термодинамики в тех случаях, когда в системе протекают только две реакции — прямая и обратная — или когда все стадии линейно независимы. Столь же очевидно, что в общем случае сложной химической реакции такое равенство из термодинамики не следует и для его обоснования нужно применять микроскопические соображения, например принцип микроскопической обратимости [204, 205].

При рассмотрении и необратимых стадий для согласования термодинамики и кинетики может быть сформулировано так называемое условие сбалансированности. Оно выделено среди прочих способов согласования кинетики с термодинамикой тем, что может рассматриваться как следствие применимости эргодического марковского макроописания<sup>2</sup>. Первоначально условие сбалансированности в несколько ином виде возникло как удобный прием изучения открытых систем (комплексная сбалансированность [60]). Оно представляет собой систему линейных соотношений между кинетическими множителями  $w_r^0$  для элементарных реакций рассматриваемой схемы превращений.

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

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

можно достаточно просто записать матрицу линейного приближения в окрестности равновесия  $K$ . По сравнению с системами с детальным рав-

<sup>2</sup> Это показано А.Н. Горбанем [184] на основании подхода Л.И. Розонора [206–208]. Тут же заметим, что марковское макроописание по своей детальности занимает промежуточное положение между уравнением Лиувилля и макроскопическими уравнениями. Оно было введено в статистическую физику в работе Эренфестов [209], которые описывали с помощью цепи Маркова "трубую функцию распределения", полученную из детальной усреднением по ячейкам фазового пространства. Впрочем, роль такого огрубления была ясна еще Дж. Гиббсу ([210], с. 458–463).

новесием специфика  $K$  здесь состоит в том, что в  $K$  выделяется симметричная и антисимметричная части. Последняя обуславливает возможность затухающих колебаний в окрестностях точки комплексного балансирования (этот факт был пропущен в [211]).

### 1.2.3. Термодинамический критерий упрощения нестационарных кинетических моделей

Анализ протекания сложной химической реакции вдали от равновесия требует привлечения термодинамических характеристик. Таковыми являются термодинамические функции Ляпунова. Выше они использовались при анализе проблемы линеаризации вблизи равновесия. Как будет показано здесь, такие характеристики могут быть использованы при упрощении нестационарных кинетических моделей сложных химических реакций, протекающих в закрытых системах.

Типичной является ситуация, когда для данных условий неизвестна минимальная совокупность стадий, ведущая процесс. Поэтому при решении задачи упрощения некой общей схемы химического превращения иногда целесообразно исходить из максимального в некотором смысле механизма. Например, в рамках заданного числа веществ и молекулярности элементарной стадии таким механизмом может быть комбинаторно максимальный механизм  $M_{\max}$ . В литературе уже имеется несколько достаточно полных механизмов различных реакций (окисление водорода см., например, в [81], горение метана в [212]). В рамках заданных ограничений комбинаторно максимальный механизм, очевидно, естественный. Существенным признаком  $M_{\max}$  является наличие в нем линейно зависимых стадий.

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

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

где  $\mathbf{c}$  — вектор концентраций;  $w_s$  — скорость  $s$ -й элементарной стадии;  $\boldsymbol{\gamma}_s$  — стехиометрический вектор,  $s$ -й стадии. Скорость изменения во времени термодинамической функции, отнесенной к объему  $V$ , согласно (1.2.24), задается выражением

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

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

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

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

Таким образом, каждой стадии некоторого механизма  $M$  можно дать ее термодинамическую характеристику (1.2.46), а для каждого частного механизма  $M$  дать его термодинамическую долю в  $M_{\max}$ . Легко видеть, что в каждый момент времени  $t$   $\max Q$  достигается на  $M_{\max}$  — максимальном механизме, содержащем наибольшее число стадий, т.е. всегда  $0 \leq Q \leq 1$ ; также и  $0 \leq q_s \leq 1$ . По аналогии с  $q_s$  и  $Q$  можно определить термодинамическую долю пути реакции (путь реакции — совокупность стадий, отвечающая набору стехиометрических чисел [53]).

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

Таким образом, для определения значимости той или иной стадии или некоторого частного механизма относительно максимального механизма предлагается использовать их термодинамические характеристики — доли  $q_s$  и  $Q$ . Так, если два механизма  $M_1$  и  $M_2$  различаются лишь  $s$ -й стадией и начиная с некоторого момента времени  $t = t_0$ ,  $Q_1 = \delta$ , т.е.  $M_1$  стал  $\delta$ -представительным в  $M_2$ , то при  $t > t_0$  естественно  $s$ -ю стадию отбросить и рассматривать лишь  $M_1$ . Признаком того, что  $M_1$  будет  $\delta$ -представительным для всех  $t > t_0$ , является выполнение неравенства  $dq_s/dt \leq 0$  для всех  $t \geq t_0$ . Для выполнения последнего достаточно потребовать равновесности  $s$ -й стадии или квазистационарности по всем ее реагентам. В общем случае термодинамическая доля стадии может меняться и не монотонно. Поэтому представляется важной возможность дать априорные оценки изменения термодинамической доли тех или иных стадий при релаксации процесса с некоторых начальных условий к равновесию. При отсутствии таких оценок в реальных расчетах необходимо в каждый момент времени оценивать вклад каждой стадии в скорость изменения  $g$  и проводить соответствующий контроль точности. Легко видеть, что приведенные рассуждения справедливы и для механизмов  $M_1$ ,  $M_2$ , различающихся любым числом стадий.

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

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

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

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

Формальное обоснование возможности использования скорости убыли термодинамических функций Ляпунова в качестве критерия дискриминации механизмов сводится к доказательству близости решений двух систем дифференциальных уравнений: (1.2.44) и  $\dot{\tilde{c}} = \sum_s \gamma_s w_s(\tilde{c}) - \epsilon(\tilde{c})$ , которые имеют одни начальные данные ( $\tilde{c}(0) = c^0$ ), совпадающие точки равновесия  $\tilde{c}^* = c^*$  и однотипные функции Ляпунова  $g$  с  $\dot{g}$  вида (1.2.45). Сокращенная система для  $\tilde{c}$  строится путем отбрасывания стадий (некоторых слагаемых  $w_s$ ), малых в смысле определенной  $\delta$ -представительности. В этом случае существует равномерная в  $S^*$  (области притяжения  $c^* = \tilde{c}^*$ ) оценка времени  $t^*$ , такого, что решения  $c(t)$  и  $\tilde{c}(t)$  находятся в  $\epsilon$ -окрестности равновесия  $c^*$  для всех  $t > t^*$ . По времени  $t^*$  может быть найдена та  $\delta$ -представительность, которая обеспечит близость решений полной и сокращенной систем при  $t \geq 0$ , если начальные данные  $\tilde{c}(0) = c^0 \in S^*$ .

Действительно, малость  $w_s \ln(w_s^+/w_s^-)$  означает малость  $w_s$  (но не наоборот), и в системе для  $\tilde{c}$  функция  $\epsilon(\tilde{c})$  является малым возмущением. Существование конечного  $t^*$  позволяет найти такое  $\delta$ , что  $|c_i(t) - \tilde{c}_i(t)| < \epsilon$  при  $0 \leq t \leq t^*$ , а значит и при всех  $t \geq 0$ . Существенным в наших рассмотрениях является сохранение ранга механизма (ранга матрицы стехиометрических векторов  $\gamma_s$ ), т.е. допустимо отбрасывание тех стадий, которые не меняют равновесия системы (линейно зависимых стадий).

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

В литературе развивается несколько подходов дискриминации механизмов сложных химических реакций и оценки значимости их составляющих (см., например, обзор [213], а также работы В.Т. Гонтковской [214, 215] и М.Г. Нейгауз [216], где развивается метод "больших скоростей"). Значимыми здесь являются стадии, скорости которых выше некоторого уровня, определяемого стадией с максимальной скоростью. По существу, используется отличная от термодинамической кинетическая доля стадии  $q_{ij} = |w_{ij}| / \sum_k |w_{ik}|$ , где  $w_{ij}$  — скорость изменения концентрации  $i$ -го реагента в  $j$ -й стадии;  $w_{ij} = \gamma_{ji} w_j$ . Эта характеристика представляет собой удельную долю скорости данной стадии в общей скорости изменения концентрации данного вещества.

Использование матрицы  $(q_{ij})$  позволяет оценивать вклад стадий в изменение концентраций реагентов. Для закрытых систем, для которых может быть определена скорость убыли термодинамических функций Ляпунова и вклад в нее каждой стадии, использование термодинамичес-



ких характеристик (1.2.46) представляется более естественным. Вместо матрицы кинетических долей ( $q_{ij}$ ) достаточно векторной характеристики  $q_s$ .

Предложенный термодинамический критерий выделения частных механизмов был применен нами при анализе детального механизма процесса газофазного окисления водорода [80]. В расчетах было показано, что термодинамическая доля отдельных стадий может существенно меняться в ходе процесса, т.е. в разные моменты времени ведущими могут быть разные частные механизмы. В дальнейшем В.И. Димитровым [81] в результате детального численного анализа кинетической модели этого процесса были выделены в широком интервале изменения давлений и температур области, где значимым в смысле термодинамического критерия является вполне определенный набор стадий из максимально возможного механизма. Важно, что эти области согласуются с известными пределами воспламенения на  $PT$ -диаграмме.

Заканчивая данный параграф, посвященный применению термодинамических функций Ляпунова для упрощения нестационарных кинетических моделей, укажем на еще одну возможность использования  $G(c)$  и  $\dot{G}(c)$  для анализа динамики закрытых химических систем. Пусть нестационарная кинетическая модель записана в виде  $\dot{c} = f(c)$  и для соответствующих условий определены  $G(c)$  и  $\dot{G}(c)$  аналогично тому, как это сделано в параграфе 1.2.2, тогда  $\dot{c} = f(c)$  можно представить как  $dc/dG = f/\dot{G}$ , где начальное и конечное значения  $G^0 = G(c^0)$  и  $G^* = G(c^*)$  известны.

В таком представлении исходной динамической системы в качестве нового независимого переменного выступает  $G$  и интегрирование осуществляется на некотором конечном интервале ( $G^0, G^*$ ). При приближении к равновесию в отношении  $f(c)/\dot{G}(c)$  возникает неопределенность типа  $0/0$ , однако она может быть раскрыта аналогично (1.2.47). Вообще говоря, при интегрировании системы относительно  $dc/dG$  знание равновесного состава  $c^*$ , фигурирующего в традиционных определениях  $G(c) = \sum_i c_i (\ln(c_i/c_i^*) - 1)$ , не обязательно, так как новая система автономна относительно  $G$  (правая часть не зависит от  $G$ ) и ее решение определено с точностью до сдвига по  $G$ . Согласно (1.2.45), в  $\dot{G}$  равновесный состав не входит.

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

Выше были определены термодинамические функции Ляпунова  $G(N, \text{const})$  для различных условий осуществления процесса в закрытой системе. В частности, для  $T, V = \text{const}$  перепишем  $G$  в виде

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

традиционным в математической литературе по химической кинетике, начиная еще с работ Я.Б. Зельдовича [57, 217]. Выражение для  $G^*(N)$  (1.2.48) отличаются от  $G$ , полученного исходя из энтропии (1.2.31), на

постоянную, равную балансу  $\sum_i m_i N_i = N_0$ . Заметим здесь, что для  $U, V = \text{const}$  и  $H, P = \text{const}$ , аналогичных (1.2.48), простых форм записи  $G(N)$  нет.

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

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

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

$$\text{б) } G(N') < G(N). \quad (1.2.50)$$

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

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

Рассмотрим систему из трех изомеров  $A_1, A_2, A_3$  (например, процесс изомеризации бутенов, протекающий по схеме  $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$  и активно используемый в работах [52, 88, 218]). Зададимся некоторой точкой детального равновесия  $N^* = (N_1^*, N_2^*, N_3^*)$  и примем нормировочное условие  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ . В этом случае

$$G = N_1 \ln (N_1/N_1^*) + N_2 \ln (N_2/N_2^*) + N_3 \ln (N_3/N_3^*) - 1.$$

Линии уровня  $G$  (их уравнения есть  $G(N) = \text{const} = g$ ) в треугольнике  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$  изображены на рис. 1.2.1. Видно, что при  $g > \min G(N)$  на границе треугольника линия уровня  $G(N) = g$  перестает быть замкнутой кривой, а при  $g > \min_{N_2=0} G(N)$  линия уровня  $G(N) = g$  распадается на несколько отрезков кривой. Каждый из этих отрезков разбивает треугольник

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

Нетрудно видеть, что в вершине многогранника реакции  $D$  функция  $G$  достигает локально максимального значения (это следствие строгой выпуклости  $G$  и того, что точка ее минимума положительна). Поэтому вблизи каждой вершины, а также вблизи некоторых граней можно с помощью функции  $G$  сконструировать область  $\tilde{R}$ , "недоступную извне". Алгоритм построения  $\tilde{R}$  вблизи произвольного множества вершин многогранника реакции  $D$  дан А.Н. Горбанем [184, 185]. Мы же здесь в качестве реализации общей схемы приведем лишь примеры, отвечающие системе трех изомеров и процессу гомогенного окисления водорода.

Для системы трех изомеров (см. рис. 1.2.1) положение равновесия

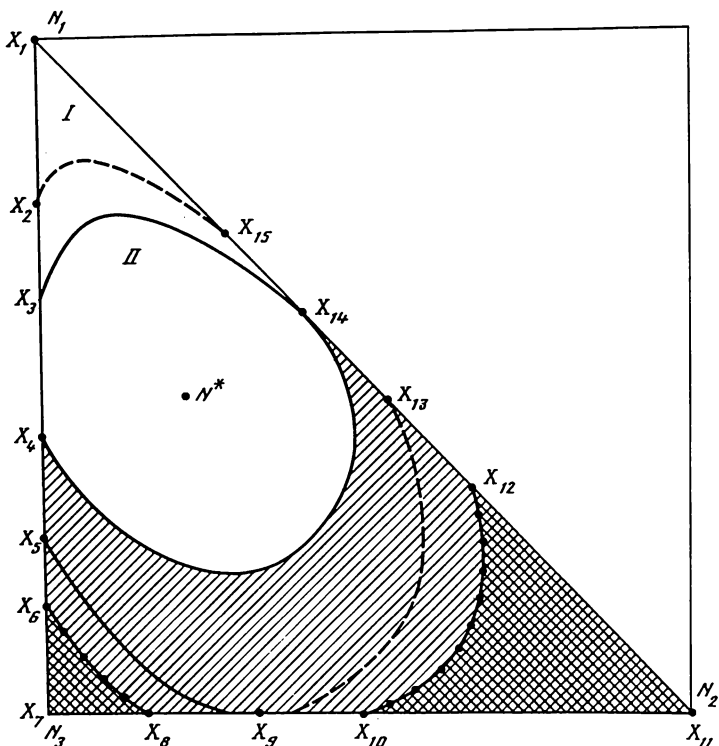


Рис. 1.2.1. Линии уровня функции  $G(N)$  в области недоступности для системы трех изомеров

$N^*$  определяет соотношения между минимумами функции  $G$  на ребрах  $d$  многогранника  $D$  — числами  $M_d = \min_{N \in d} G(N)$ . Равновесие  $N^*$  можно задать

таким образом, чтобы выполнялись неравенства  $M_{X_1 X_7} < M_{X_1 X_{11}} < M_{X_7 X_{11}}$ . В этом случае областями недоступности для вершин  $X_1$ ,  $X_7$ ,  $X_{11}$  и ребра  $X_7 X_{11}$  являются следующие многоугольники:

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

Выбор начальных условий определяет термодинамические ограничения  $G(N_0) > G(N_1)$  на возможную область составов. В качестве начальных условий  $N_0$  рассмотрим  $(N_1, 0, 0)$ .  $N_0$  соответствует линия уровня  $G(N) = G(N_0)$ . Тогда области  $\{X_7 X_6 X_8\}$  и  $\{X_{11} X_{10} X_{12}\}$  будут недоступны из вершины  $X_1$  по термодинамике. Однако (1.2.51) показывает, что кинетическая кривая  $N(t)$ , выходящая из вершины  $X_1$ , не может пересечь линию уровня  $G(N) = M_{X_1 X_7}$  (кривую  $X_4 X_{14}$ ), и область  $\{X_{14} X_4 X_7 X_{11}\}$  является недоступной. Очевидно, что ограничения, налагаемые на дина-

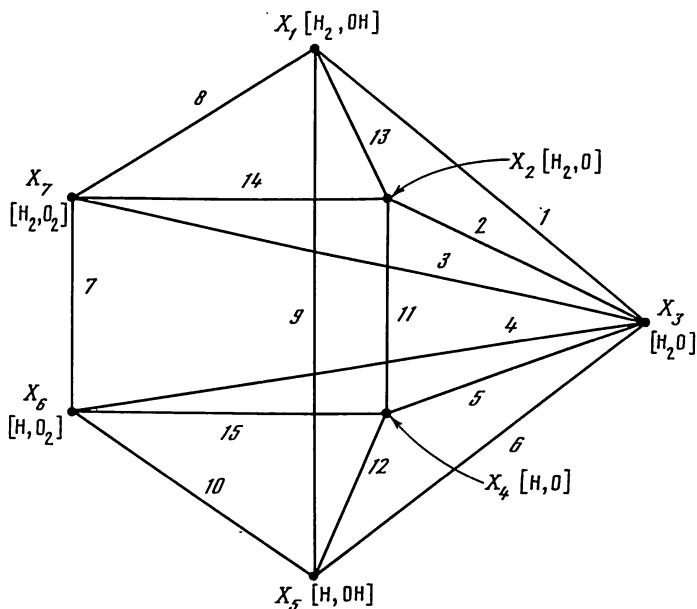


Рис. 1.2.2. Многогранник реакции для процесса гомогенного окисления водорода

мику системы множествами  $\tilde{R}(N)$ , либо сильнее чисто термодинамических, либо совпадают с ними. В данном случае они сильнее, когда  $N_0 \in \{X_1 X_{14} X_3\}$ . Если же  $N_0 \in \{N \in D: G(N) \leq M_{X_1 X_7}\}$ , то ограничения совпадают.

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

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

Ограничимся рассмотрением стехиометрической смеси (0,5 моль  $\text{H}_2$  + 0,25 моль  $\text{O}_2$ ). Анализ строения многогранника реакции  $D$  для данной системы (1.2.52) при различных значениях балансов дан в работе [219]. Для стехиометрической смеси  $D$  изображен на рис. 1.2.2. Результаты расчета<sup>3</sup> равновесных составов и давления для различных температур представлены в табл. 1.2.1. В табл. 1.2.2 приведены результаты минимизации функции

$G(N) = \sum_{i=1}^6 N_i (\ln(N_i/N_i^*) - 1)$  на ребрах многогранника реакции. Для

построения областей недоступности существенным является расположение чисел  $M_d = \min_{N \in d} G(N)$  на прямой. В табл. 1.2.3 приведены упорядоченные

массивы минимальных значений  $G$  на ребрах  $D$  для различных значений  $T$ .

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

<sup>3</sup> В расчетах принимал участие С.Г. Федоренко.

Таблица 1.2.1

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

| Параметр состояния | Температура $T$ , К  |                      |                      |                      |                      |                      |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                    | 2500                 | 3000                 | 3300                 | 3500                 | 3700                 | 4000                 |
| $N_1^*$            | $2,70 \cdot 10^{-2}$ | $8,93 \cdot 10^{-2}$ | $1,32 \cdot 10^{-1}$ | $1,50 \cdot 10^{-1}$ | $1,51 \cdot 10^{-1}$ | $1,24 \cdot 10^{-1}$ |
| $N_2^*$            | $1,01 \cdot 10^{-2}$ | $3,09 \cdot 10^{-2}$ | $4,36 \cdot 10^{-2}$ | $4,76 \cdot 10^{-2}$ | $4,61 \cdot 10^{-2}$ | $3,51 \cdot 10^{-2}$ |
| $N_3^*$            | $4,64 \cdot 10^{-1}$ | $3,56 \cdot 10^{-1}$ | $2,50 \cdot 10^{-1}$ | $1,75 \cdot 10^{-1}$ | $1,09 \cdot 10^{-1}$ | $4,22 \cdot 10^{-2}$ |
| $N_4^*$            | $1,48 \cdot 10^{-2}$ | $6,24 \cdot 10^{-2}$ | $1,03 \cdot 10^{-1}$ | $1,23 \cdot 10^{-1}$ | $1,29 \cdot 10^{-2}$ | $1,11 \cdot 10^{-1}$ |
| $N_5^*$            | $4,11 \cdot 10^{-3}$ | $4,70 \cdot 10^{-2}$ | $1,32 \cdot 10^{-2}$ | $2,27 \cdot 10^{-2}$ | $3,51 \cdot 10^{-1}$ | $5,58 \cdot 10^{-1}$ |
| $N_6^*$            | $1,45 \cdot 10^{-3}$ | $1,98 \cdot 10^{-2}$ | $5,99 \cdot 10^{-2}$ | $1,07 \cdot 10^{-1}$ | $1,70 \cdot 10^{-1}$ | $2,77 \cdot 10^{-1}$ |
| $P$                | $5,21 \cdot 10^{-1}$ | $6,06 \cdot 10^{-1}$ | $7,21 \cdot 10^{-1}$ | $8,30 \cdot 10^{-1}$ | $9,56 \cdot 10^{-1}$ | 1,15                 |
| $\rho$             | $4,33 \cdot 10^{-4}$ | $3,61 \cdot 10^{-4}$ | $3,28 \cdot 10^{-4}$ | $3,09 \cdot 10^{-4}$ | $2,93 \cdot 10^{-4}$ | $2,71 \cdot 10^{-4}$ |

Таблица 1.2.2

ЗНАЧЕНИЯ МИНИМУМОВ  $G$  НА РЕБРАХ МНОГОГРАННИКА РЕАКЦИИ

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

Определение точки детального равновесия. Для определения конечного состава продуктов сгорания, содержащих  $n$  компонентов, требуется составить  $n$  уравнений. Исходная система включает следующие группы соотношений:

- закон действия масс;
- материальные балансы;

Таблица 1.2.3

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РЕБЕРНЫМИ МИНИМУМАМИ  
ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

---

|                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $T = 2500 \text{ K}$                                                                                              |
| $M_{1,5} > M_{1,1} > M_{1,2} > M_{1,0} > M_9 > M_{1,3} > M_{1,4} > M_7 > M_8 > M_5 > M_4 > M_2 > M_6 > M_1 > M_3$ |
| $T = 3000 \text{ K}$                                                                                              |
| $M_{1,5} > M_{1,1} > M_{1,2} > M_{1,0} > M_{1,4} > M_7 > M_9 > M_{1,3} > M_8 > M_5 > M_4 > M_2 > M_6 > M_1 > M_3$ |
| $T = 3300 \text{ K}$                                                                                              |
| $M_{1,5} > M_{1,1} > M_{1,0} > M_{1,2} > M_{1,4} > M_7 > M_9 > M_{1,3} > M_8 > M_4 > M_5 > M_2 > M_3 > M_1 > M_6$ |
| $T = 3500 \text{ K}$                                                                                              |
| $M_{1,5} > M_{1,4} > M_{1,0} > M_{1,1} > M_{1,2} > M_7 > M_8 > M_{1,3} > M_9 > M_3 > M_4 > M_2 > M_1 > M_5 > M_6$ |
| $T = 3700 \text{ K}$                                                                                              |
| $M_{1,4} > M_{1,5} > M_8 > M_3 > M_{1,3} > M_7 > M_1 > M_{1,0} > M_9 > M_2 > M_4 > M_{1,1} > M_{1,2} > M_6 > M_5$ |
| $T = 4000 \text{ K}$                                                                                              |
| $M_3 > M_8 > M_1 > M_{1,4} > M_2 > M_{1,3} > M_9 > M_4 > M_7 > M_6 > M_{1,0} > M_{1,5} > M_5 > M_{1,1} > M_{1,2}$ |

---

в) уравнения, задающие условия протекания процесса ( $V = \text{const}$ , либо  $P = \text{const}$ , либо  $U = \text{const}$ ). Сокращенный список веществ для системы  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  примем (1.2.52).

а) Условия равновесия

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

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

б) Материальные балансы

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

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

в) Уравнение состояния

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

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

Система нелинейных уравнений (1.2.53)–(1.2.55) решалась стандартным итерационным методом. Результаты расчетов равновесных составов при разных  $T$  приведены в табл. 1.2.1.

Минимизация  $G(N)$  на ребрах многогранника реакции. Для  $T, V = \text{const}$  минимум  $G$  ищется, как

$$\min_{p \in d} \sum p_i (\ln(p_i/p_i^*) - 1), \quad (1.2.56)$$

где  $p$  — вектор состава;  $p^*$  — его равновесные значения;  $d$  — ребра многогранника реакции  $D$ . Например, для  $d_4$  — ребра 4 на рис. 1.2.2 — минимизация осуществляется следующим образом. Ребро  $d_4$  задается равенствами

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

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

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

Решая уравнение (1.2.58) относительно  $p_2$ , затем находя  $p_5$  и  $p_3$  согласно (1.2.57), выбирая среди всех корней те, которые принадлежат многограннику реакции, и, наконец, вычисляя  $G$  при значениях "подходящих" корней и отбирая наименьшие, получаем  $M_d = \min G$  на соответствующем ребре. Результаты минимизации и упорядочения  $M_d$  представлены в табл. 1.2.2 при разных температурах.

Построение областей недоступности. После расчета равновесия и минимизации  $G$  строится базисный набор универсальных инвариантных множеств [184]. Этот этап наиболее трудоемкий. Для отыскания, например, всех связанных графов, множество вершин которых  $l$ , а ребра -- те  $d \in P(l)$ , для которых  $M_d > \epsilon(l) = \max_i M_i$ , необходимо сделать  $\sum_{i=1}^6 C_7^i = 126$  переборов для каждой  $T$ . Основные результаты проведенных расчетов даны на рис. 1.2.3, где приведены эскизы вычисленных областей недоступности.

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

Построение проекций областей недоступности. Уравнения, задающие проекции  $G$  на плоскости различных составов, строятся следующим образом.

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

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

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

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

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

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

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

Выбирая из (1.2.60)–(1.2.63) любые два уравнения, получим соответствующую проекцию. Так, решая уравнения (1.2.60), (1.2.61) относительно

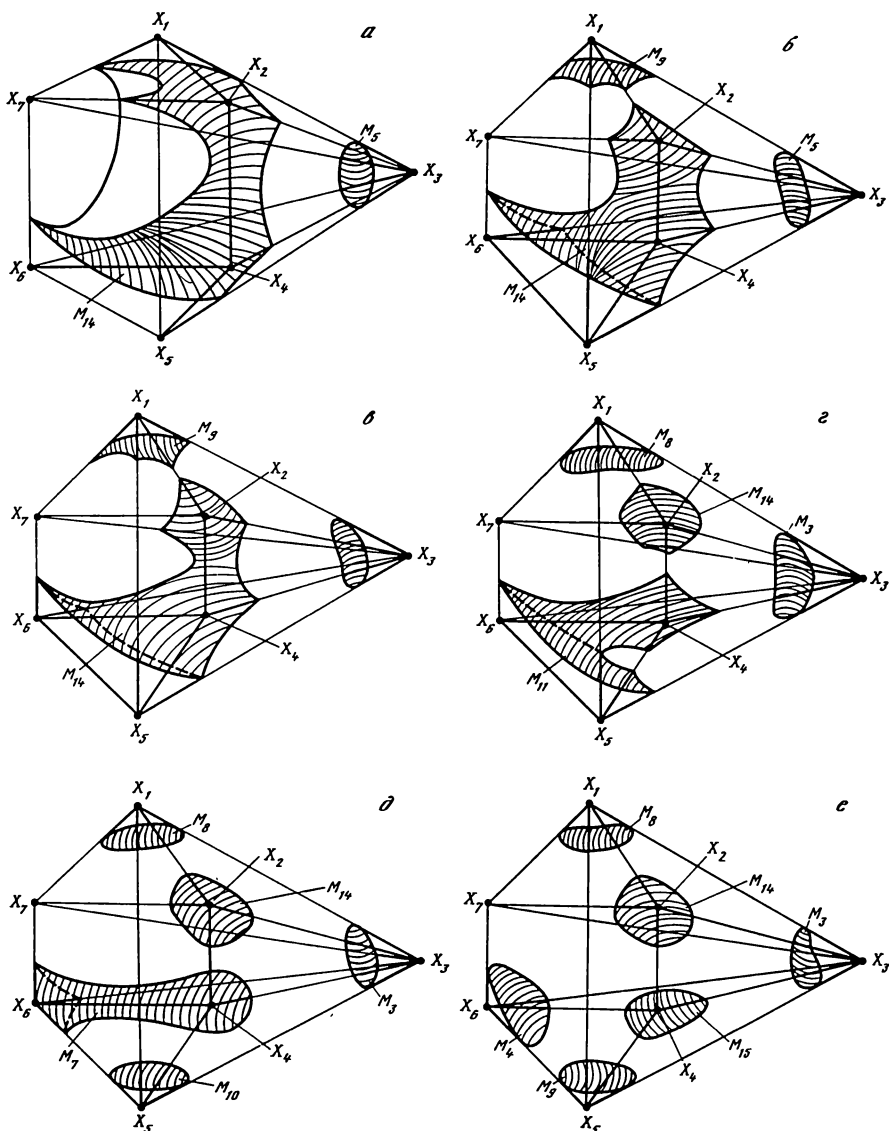


Рис. 1.2.3. Эскиз области недоступности при 2500 К (а), 3000 (б), 3300 (в), 3500 (г), 3700 (д) и 4000 К (е)

$p_1$  и  $p_2$ , получим  $p_1 = p_1(p_3, p_4)$  и  $p_2 = p_2(p_3, p_4)$ . Соответствующая функция  $G(p_3, p_4)$  задает искомую проекцию  $G(p)$  на плоскость  $(p_3, p_4)$ . Аналогично могут быть получены другие проекции.

Некоторые проекции приведены на рис. 1.2.4. Здесь же для сравнения пунктиром показаны чисто термодинамические ограничения. При температурах ниже 2500 К они лишь немногим слабее полученных ограничений.



Тогда как при  $T \geq 3700$  К область недоступности полностью определяется последними – линии уровня  $G(N) = G(N_0)$  выходят за пределы многогранника реакции. Картина будет несколько иной, если начинать из точки  $N_0$ , соответствующей термодинамически равновесным по диссоциации  $H_2$  и  $O_2$ : ниже 3300 К область недоступности  $\tilde{R}(N_0)$  определяется пересечением термодинамически доступной области только с одним базисным универсальным инвариантным множеством; при температурах выше 3300 К ограничения полностью определяются термодинамикой, так как  $G(N_0) < \epsilon(I)$ .

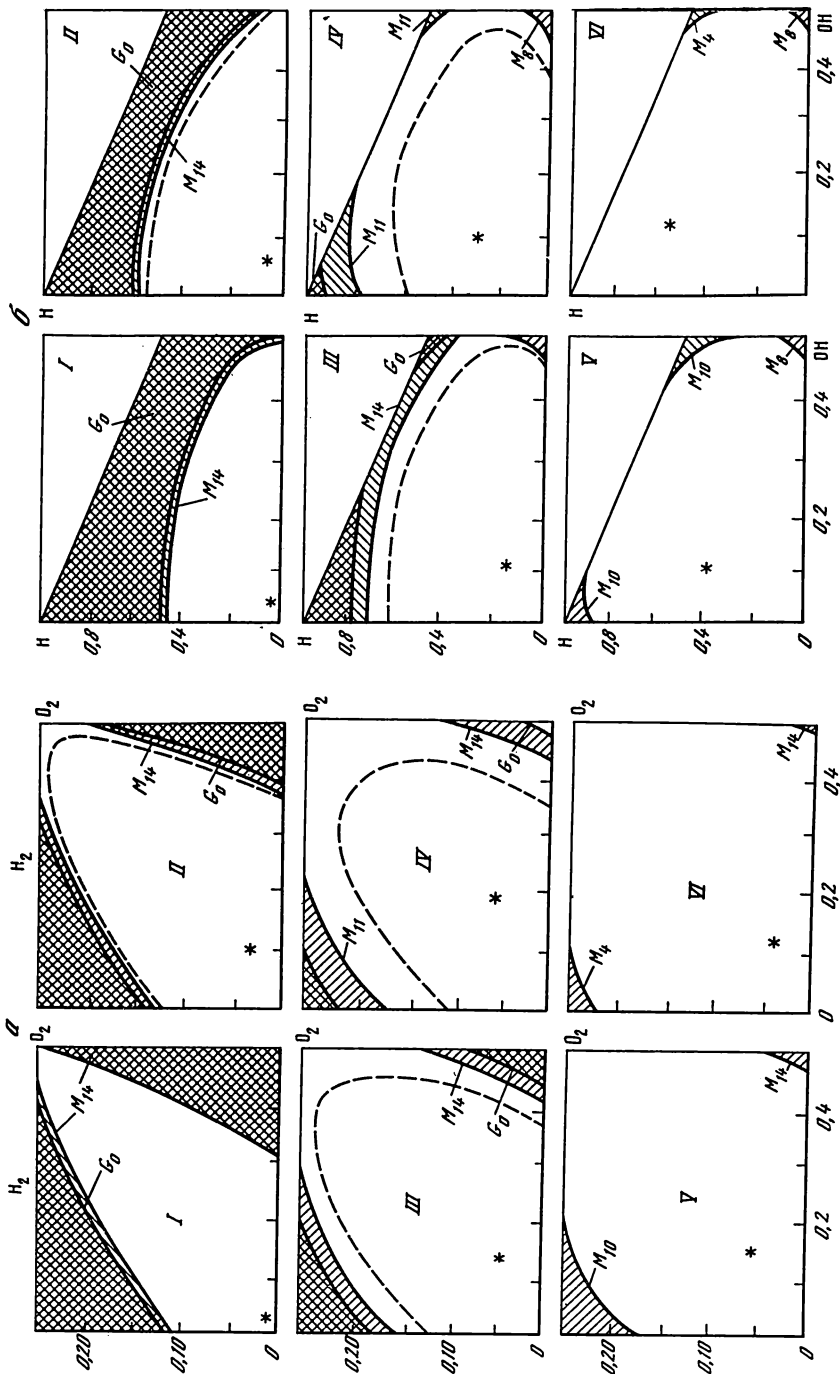
Таким образом, уже знание только термодинамических функций позволяет значительно продвинуться в анализе возможных ограничений на динамику сложной химической реакции. Общая схема построения областей недоступности по методу Горбана, естественно, может быть распространена и на случаи неизотермического протекания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

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

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

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

1) Из положительных начальных данных нельзя прийти к граничным точкам, т.е. в ходе реакции нельзя получить реакционную смесь, в кото-



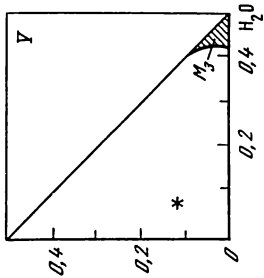
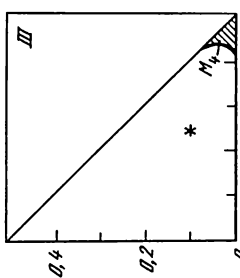
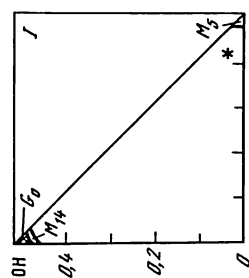
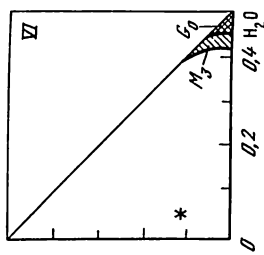
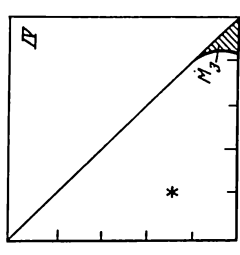
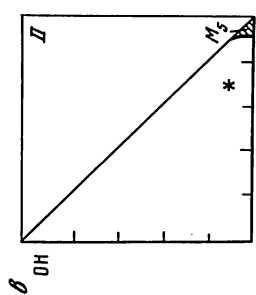
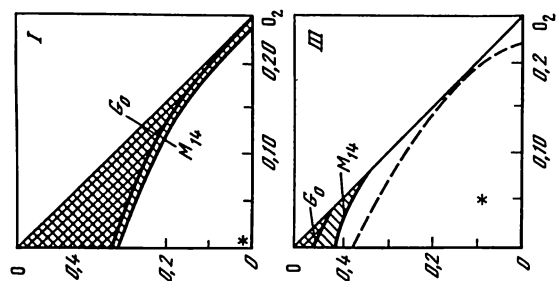
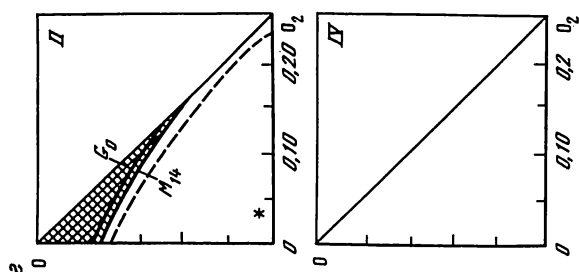


Рис. 1.2.4. Проекция областей недоступности на плоскости ( $O_2$ ,  $H_2$ ) (а), ( $H$ ,  $OH$ ) (б), ( $OH$ ,  $H_2O$ ) (в) и ( $O$ ,  $O_2$ ) (г)  
а-г: I -  $T = 2500$  К; II -  $3000$ ; III -  $3300$ ; IV -  $3500$ ; V -  $3700$ ; VI -  $T = 4000$  К; з: I -  $T = 2500$  К; II -  $3000$ ; III -  $3300$ ; IV -  $T = 3500$  К

рой полностью отсутствует хотя бы одно из исходных веществ. (На основе аксиоматики Дж. Уэя [218] это было показано в работе [220].)

2) Граничные точки не могут быть предельными для решений, начинающихся из положительных начальных данных [91].

3) Отсутствуют затухающие колебания вблизи точки детального равновесия.

4) По заданному положению точки детального равновесия и начальному составу можно, используя описанную выше процедуру, строить область составов, которые не могут возникнуть в ходе реакции.

### 1.3. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ОТ ЗАКРЫТЫХ К ОТКРЫТЫМ СИСТЕМАМ

В предыдущих разделах данной главы в основном изучалась динамика закрытых химических систем. В частности, показано, что при достаточно общих предположениях о неидеальности системы эта динамика относительно проста — положительное равновесие единственно и устойчиво в целом в данном многограннике реакции. Конечно, эта простота носит асимптотический характер — все в конце концов придет к равновесию, так как на конечных отрезках времени вдали от равновесия поведение закрытой системы может быть достаточно сложным. Яркий пример тому — реакция Белоусова–Жаботинского [24].

Для открытых систем ситуация другая, здесь и предельное (при  $t \rightarrow \infty$ ) поведение может быть достаточно сложным (множественность стационарных состояний, автоколебания, стохастические автоколебания и т.п.). Анализ именно открытых систем вызывает сейчас повышенный интерес. В данном разделе мы обсудим особенности перехода от закрытых к открытым системам — процедуры “открывания” закрытых систем. С этой целью приведен общий вид кинетической модели открытой по веществу (есть обмен с окружением по части переменных) гомогенно-гетерогенной реакции и проанализируем две крайние ситуации, отвечающие малой и большой скоростям обмена [52].

#### 1.3.1. Уравнения кинетики для открытых систем

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

$$V\dot{c} = S \sum_s \gamma_s^r w_s(c, x) + V \sum_\sigma \gamma_\sigma^r w_\sigma(c, x) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} c, \quad (1.3.1)$$

$$\dot{x} = \sum_s \gamma_s^p w_s(c, x),$$

где  $v_{\text{вх}}$  и  $v_{\text{вых}}$  — объемные скорости входящего и выходящего потоков

реакционной смеси соответственно;  $\mathbf{c}_{\text{вх}}$  — вектор, компонентами которого являются концентрации газовых веществ на входе в реактор;  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{x}$  — векторы концентраций веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора;  $\gamma_s^{\text{п,г}}$ ,  $\gamma_G^{\text{г}}$  — соответствующие стехиометрические векторы.

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

$$V\dot{\mathbf{c}} = S \sum_s \gamma_s^{\text{г}} w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) + v_{\text{вх}} \mathbf{c}_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} \mathbf{c}, \quad (1.3.2)$$

$$\dot{\mathbf{x}} = \sum_s \gamma_s^{\text{п}} w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}).$$

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

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

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

В изотермических условиях получим

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \frac{RT}{P} \sum_i c_{i\text{вх}} + S \frac{RT}{P} \sum_s (w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \sum_i \gamma_{si}^{\text{г}}).$$

Обычно нормируют входные концентрации следующим естественным образом:

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

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

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \frac{RT}{P} \sum_s (w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \sum_i \gamma_{si}^{\text{г}}). \quad (1.3.3)$$

Обозначим

$$V_s = \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{si}^{\text{г}}.$$

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

$$\begin{aligned} V\dot{\mathbf{c}} &= S \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) (\gamma_s^{\text{г}} - V_s \mathbf{c}) + v_{\text{вх}} (\mathbf{c}_{\text{вх}} - \mathbf{c}), \\ \dot{\mathbf{x}} &= \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \gamma_s^{\text{п}}. \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Эти уравнения применимы только тогда, когда найденное, согласно (1.3.3), значение  $v_{\text{вх}}$  неотрицательно:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$c(S \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}) = S \sum_s \gamma_s^F w_s + c_{\text{вх}} v_{\text{вх}}, \quad (1.3.8)$$

$$\sum_s \gamma_s^H w_s = 0.$$

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

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

или

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

где  $\rho$  и  $\rho_{\text{вх}}$  — плотности газа в реакторе и на входе в реактор соответственно. Если  $v_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}} \neq 0$  (а равенство нулю означает закрытость системы), то и  $\rho \neq 0$ , и мы получим для стационарного состояния связь между  $v_{\text{вх}}$  и  $v_{\text{вых}}$ :

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

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

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

### 1.3.2. "Слабо открытые" системы

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

когда все  $V_s$  равны нулю — все реакции идут с сохранением объема (число молекул газа в стехиометрическом уравнении справа и слева одно и то же для всех стадий).

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

Рассмотрение открытых систем при малых  $v_{\text{вх}}$  проведем в два этапа. Вначале предположим, что и  $v_{\text{вх}}$  и  $v_{\text{вых}}$  малы и зависят от времени, но так, что давление газа в реакторе не опускается ниже некоторого  $P_{\min}$  и не поднимается выше  $P_{\max}$ :  $P_{\max} > P > P_{\min}$  или (что то же самое)  $b_{\max} > \sum_i c_i > b_{\min} > 0$ , где  $b_{\min} = P_{\min}/(RT)$ , а  $b_{\max} = P_{\max}/(RT)$ . Это вполне соответствует реальной ситуации — даже при желании невозможно добиться давления в реакторе, равного нулю либо превосходящего некоторое очень большое  $P_{\max}$ :

Уравнения кинетики в "слабо открытых" системах будут иметь вид<sup>4</sup>

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

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

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

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

<sup>4</sup> Мы приводим рассмотрение для реакций на поверхности. Общий случай исследуется аналогично.

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

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

В каждом многограннике реакций область, заданная неравенством

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

содержит весь многогранник реакций, кроме некоторой  $\epsilon$ -малой окрестности точки детального равновесия и, быть может, малой окрестности некоторых точек границы многогранника. Последнее обстоятельство связано с тем, что  $\partial G / \partial c_i = V \ln(c_i / c_i^*)$  и стремится к  $\infty$  при  $c_i \rightarrow 0$ .

Предположим, что у системы нет граничных точек равновесия (это важно). Тогда существуют такие  $t_0 > 0, r > 0$ , что в любом многограннике реакции, для некоторых точек которого выполняются неравенства  $b_{\max} > \sum c_i > b_{\min}$ , решение уравнений кинетики закрытой системы  $\mathbf{c}(t), \mathbf{x}(t)$  с начальными условиями  $\mathbf{c}(0), \mathbf{x}(0)$ , лежащими в этом многограннике, принадлежит при  $t \geq t_0$  области, задаваемой неравенством вида  $G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta$  и отстоящей от границы многогранника более чем на  $r$ . Это следует из того, что при отсутствии граничных точек равновесия положительная точка детального равновесия — единственно возможная предельная точка для решений уравнения химической кинетики, описывающей закрытую систему.

Известно (см., например, [221]), что решения дифференциальных уравнений на конечном отрезке времени непрерывно зависят от правых частей — мало изменяются при малом изменении правой части. Поэтому можно найти такое  $\epsilon_0 > 0$ , что при  $0 < \epsilon < \epsilon_0$  решение уравнений (1.3.10), описывающих "слабо открытую систему", лежит при  $t > t_0$  (а значит, и при  $t = t_0$ , так как выбор начала отсчета времени ничего не меняет) в области, задаваемой в соответствующем  $\mathbf{c}(t_0), \mathbf{x}(t_0)$  многограннике реакции неравенством вида  $G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta'$  ( $\delta'$  уже может отличаться от  $\delta$ ) и отстоящей от границы многогранника более чем на  $r/2$  (можно взять для оценок и любое другое положительное число, меньшее  $r$ ). Это можно понять следующим образом: решение уравнений для открытой системы (1.3.10) тем ближе (на отрезке  $[0, t_0]$ ) к соответствующему решению уравнений для закрытой системы, чем меньше  $\epsilon$ . Выбирая достаточно малое  $\epsilon$ , можно добиться того, что  $\mathbf{c}(t_0), \mathbf{x}(t_0)$  для открытой системы попадет в "заданную область", задаваемую любым наперед выбранным неравенством  $G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta' < \delta > \delta$  [52, 184].

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

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

Теперь  $\tilde{G}(\mathbf{c}^*, \mathbf{x}^*) = 0$  для любой точки детального равновесия  $\mathbf{c}^*, \mathbf{x}^*$  неза-



висимо от того, в каком многограннике реакции она находится. Пользуясь непрерывной зависимостью решения  $c(t)$ ,  $x(t)$  уравнений (1.3.10) от правой части этих уравнений, можно указать для любого  $\delta > 0$  такие  $t_0 > 0$  и  $\epsilon_0 > 0$ , что при  $t > t_0$ ,  $0 < \epsilon < \epsilon_0$  решение  $c(t)$ ,  $x(t)$  лежит в области, задаваемой неравенством  $G(c, x) < \delta$ . Точки детального равновесия образуют поверхность в множестве положительных векторов.

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

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

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

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

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

$$b(c(t)) = v_{вх} b(c_{вх})/v_{вых} + e^{-v_{вых} t} (b(c(0)) - v_{вх} b(c_{вх})/v_{вых}), \quad (1.3.16)$$

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

$$b(c) = b(c_{вх}) v_{вх}/v_{вых}. \quad (1.3.17)$$

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

### 1.3.3. Стабилизация при большой скорости потока

Для гомогенных (полностью проточных) открытых систем стационарная точка становится единственной и устойчивой и при достаточно большой постоянной скорости потока [127, 128]. В этом случае концентрации компонент в газовой фазе быстро становятся почти постоянными, а их отношения — близкими к отношению концентраций во входящей смеси. Этот факт не зависит от конкретного вида функций  $w(c)$ . Дадим его доказательство. Рассмотрим систему (1.3.1) относительно  $c$  в балансном многограннике  $D_0$ . Так как  $v_{вх}$  очень велико, то неравенство (1.3.6) выполняется автоматически и можно записать

$$\dot{c} = F(c) + v_{вх}(c_{вх} - c)/V, \quad (1.3.18)$$

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

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

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

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

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

Здесь  $(\cdot, \cdot)$  — обычное скалярное произведение — сумма по координатным произведениям:  $(x, y) = \sum_i x_i y_i$ .

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

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

где  $\Delta c$  — любой ненулевой вектор, удовлетворяющий условию  $\sum_i \Delta c_i = 0$ ,

так как векторам концентраций  $c'$ ,  $c''$  должно соответствовать одно давление (они лежат в одном  $D_0$ ):  $F'_c = (\partial F_i / \partial c_j)$  — матрица частных производных в точке  $c$ . Ввиду выпуклости  $D_0$  (здесь он просто симплекс) локальное условие (1.3.20) является достаточным для справедливости (1.3.19).

Неравенство (1.3.20) выполняется, если наибольшее собственное число  $\lambda_{\max}$  матрицы  $\frac{1}{2}(F'_c + F'^T_c)$  меньше  $v_{вх}/V$  при любом  $c$  из  $D_0$ :

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

Точной формулы для верхней грани таких  $\lambda_{\max}$  в  $D_0$  указать невозможно, поэтому для каждой кинетической модели лучше искать  $v_{вх}$  отдельно, ис-

пользуя для проверки устойчивости матрицы  $\frac{1}{2} (F'_c + F'^T_c) - E v_{вх}/V$  ( $E$  — единичная матрица), например неравенства Рауса—Гурвица.

Можно дать и более простые оценки  $v_{вх}$ , при которых выполняется неравенство (1.3.21) и в  $D_0$  есть единственная и устойчивая в целом стационарная точка. Для этого воспользуемся теоремой Гирша (см. [222, с. 185]):

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

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

Отсюда следует, что достаточным условием справедливости (1.3.21) является

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

Можно использовать и другие оценки собственных чисел (см. [222, с. 185–222]).

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

Для гетерогенных систем аналогичное утверждение, вообще говоря, неверно [128]. Действительно, значения концентраций газа быстро становятся близкими к некоторым величинам, которые определяются балансными соотношениями и отношениями концентраций во входящем потоке газа. Однако в малой окрестности около этого значения в системе в целом возможно любое динамическое поведение — множественность стационарных состояний, автоколебания и т.п., так как состояние поверхности может изменяться весьма сложным образом. Образно говоря, нетривиальность динамики гетерогенной системы нельзя “подавить” (большим потоком).

Заканчивая данный параграф, хочется отметить два момента. Во-первых, как показывают проведенные исследования, процесс открывания закрытых систем может сопровождаться при интенсивностях обмена значительной перестройкой динамики системы, т.е. может произойти бифуркация. Это вполне понятно, если происходит открывание системы с окружением, далеким от равновесия. В этом случае даже при малых скоростях обмена предельное поведение (при  $t \rightarrow \infty$ ), т.е. новое стационарное состояние, может существенно отличаться от равновесия. Если же окружение равновесное, то чаще всего переход от закрытой к открытой системе является “мягким” — стационарное состояние при малых  $v$  мало отличается от равновесия. Однако эта ситуация не носит общего характера. Особенности таит в себе случай наличия в закрытой системе граничных точек детального равновесия. Хотя они и неустойчивы относительно внутренней части многогранника реакции [91], но при открывании системы могут получить внутри

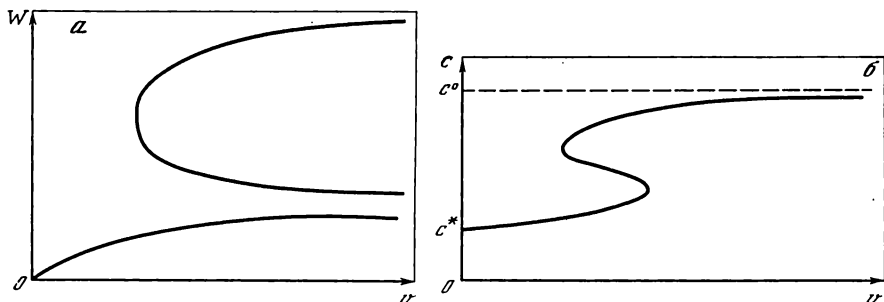


Рис. 1.3.1. Качественный характер зависимости стационарных значений  $W$  (а) и  $c$  (б) от величины  $\nu$

него некоторую область притяжения. Появление такой, даже малой области может привести к бифуркации. В другой крайней ситуации — при больших  $\nu$  — специфика динамики определяется уже фактором гомогенности.

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

Сказанное можно проиллюстрировать рис. 1.3.1. На рис. 1.3.1, а дан качественный характер зависимости стационарного значения одной из концентраций  $c$  при варьировании  $\nu$  (скорости обмена с окружением) для полностью проточной (гомогенной) системы. Здесь  $c^*$  — равновесное значение  $c$ ;  $c^0$  — концентрация на входе в реактор. Для гетерогенной системы возможный вид аналогичной зависимости стационарной скорости реакции  $W$  приведен на рис. 1.3.1, б. В этом случае три значения  $W$  могут существовать при сколь угодно больших  $\nu$ .

Во-вторых, как показывают результаты подразд. 1.3.2, термодинамические функции Ляпунова  $G(N, \text{const})$ , полученные при анализе закрытых систем (см. разд. 1.2), эффективно могут быть использованы и при исследовании открытых систем. С их помощью аналогично (1.3.14) могут быть построены области локализации стационарных состояний соответствующей открытой системы, вне которой ее решения ведут себя как для закрытой ситуации — с любых начальных условий внутри многогранника реакции они стремятся к выделенной области [184]. Этот результат наряду с рассмотренным в разд. 1.2 представляет собой еще один пример эффективного использования  $G(N, \text{const})$ .

#### 1.4. УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НЕТЕПЛОВОЙ ПРИРОДЫ В ОТКРЫТЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

В разд. 1.2 в основном рассматривались закрытые химические системы. В частности, показано, что их предельное поведение во времени относительно просто — для заданного значения баланса с любого положительного начального состава при  $t \rightarrow \infty$  система стремится к положительному равновесию. В то же время, как указывалось в разд. 1.3, нетривиальную динамику демонстрируют открытые химические системы. Например, в катализе найдены реакции, осуществляемые в кинетической области и в изотермических условиях, с множественностью стационарных состояний (см., например, [38, 223]) и автоколебаниями (обзоры экспериментов и соответствующих моделей можно найти, например, в [36, 37]).

В открытых системах возможны также аномально медленные релаксации к стационарному состоянию (см. в [179], а математическую теорию в [177] и [35, гл. 3]). Нетривиальная динамика сосредоточенной системы приводит к интересным эффектам (фронтальные явления, диссипативные структуры и т.п.) в распределенных системах типа "реакция + диффузия" (см., например, обзоры [224–226]). Результаты данной главы позволят выделить, с одной стороны, классы механизмов сложных реакций, которые осуществляются в открытых системах в изотермических условиях, но являются "квазитермодинамичными" — их стационарное состояние единственно и устойчиво. С другой стороны, будут даны необходимые условия множественности стационарных состояний в кинетической области — наличие в детальном механизме стадий взаимодействия различных веществ. Это общие результаты. Они далее будут проиллюстрированы серией простых моделей в гл. 2.

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

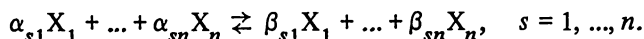
$$\dot{c} = f(c, x) + v_0 c^0 - \nu c,$$

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

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

#### 1.4.1. Условия единственности стационарных состояний

Для каталитических реакций "быстрая подсистема", как правило, соответствует превращениям промежуточных веществ. Пусть их список  $X_1, \dots, \dots, X_n$ . Механизм превращений с участием катализатора имеет вид



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

В предположении закона действия масс

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

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

Уравнения нестационарной кинетики имеют вид

$$\dot{x} = \sum_{s=1}^m \gamma_s w_s(x), \quad (1.4.1)$$

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

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

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

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

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

Теория линейных механизмов химических реакций заслуживает специального рассмотрения (см., например, [52, 88, 102, 227–230, 231]). Здесь мы лишь кратко констатируем, что система уравнений квазистационарности  $\dot{x} = f(c, x) = 0$ , соответствующая линейному механизму, является системой линейных алгебраических уравнений. Для такой системы

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

Если граф реакции ориентированно связан<sup>5</sup>, то в фазовом пространстве линейной системы (1.4.2) (балансом многограннике) существует функция [52]

$$G_{\text{л}}(\mathbf{x}, \bar{\mathbf{x}}) = \sum_i |x_i - \bar{x}_i|, \quad (1.4.3)$$

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

**Квазитермодинамичность реакций без взаимодействия различных веществ.** Главная цель данного подраздела — выделить среди нелинейных механизмов класс механизмов, обладающих при любом значении параметров единственным стационарным состоянием. Как будет показано, один из таких классов образуют механизмы без стадий взаимодействия различных промежуточных веществ [52, 136, 232, 233]. Его составляют схемы, все стадии которых имеют, например, вид  $\alpha X_i \rightarrow \beta X_j$ , т.е. как слева, так и справа находится по одному веществу, а отличие от линейных механизмов состоит лишь в том, что стехиометрические коэффициенты могут быть больше единицы. Однако это отличие не очень существенно — оно даже не влияет на вид метрики (1.4.3), в которой траектории сближаются. Покажем это. Пусть единственный линейный закон сохранения имеет вид  $\sum_i x_i = \text{const}$ , а граф линейного механизма, получаемого из рассматриваемого механизма без промежуточных взаимодействий заменой всех стехиометрических коэффициентов единицей, ориентированно связан. Уравнения кинетики имеют вид

$$\dot{x}_i = - \sum_{j, \alpha} \alpha k_{ij\alpha} x_i^\alpha + \sum_{j, \alpha} \alpha k_{ji\alpha} x_j^\alpha, \quad (1.4.4)$$

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

<sup>5</sup> Граф реакции (здесь речь идет о графах линейных механизмов: вершины — вещества, ребра — элементарные реакции) называется ориентированно связным, если от любой его вершины к любой другой можно пройти по ребрам, двигаясь по направлениям стрелок.

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

Заметим, что матрица (1.4.5) совпадает с матрицей кинетических констант для линейного механизма, у которого константа скорости реакции  $X_i \rightarrow X_j$  равна  $k_{ij}(x) = \sum_{\alpha} \alpha^2 k_{ij\alpha} x_i^{\alpha-1}$ . В каждой внутренней точке  $x$  балансного многогранника набор констант  $k_{ij}(x)$  соответствует ориентированно связному графу механизма. Стационарных точек (и шире — положительных полутраекторий) на границе балансного многогранника нет — это противоречило бы связности графа исходного механизма. Поэтому для любого  $\tau > 0$  существует такое  $\delta > 0$ , что для любого решения (1.4.4), лежащего при  $t = 0$  в данном балансном многограннике,  $x_i(t) > \delta$  при  $t > \tau$  и всех  $i$ .

Рассмотрим два решения (1.4.4)  $x^{(1)}(t)$  и  $x^{(2)}(t)$ , лежащие в одном балансном многограннике  $D_0$ . Из того, что матрица Якоби (1.4.5) в каждой точке  $D_0$  есть матрица кинетических констант для некоторого линейного механизма, следует, что при  $t > 0$   $G_{\pi}(x^{(1)}(t), x^{(2)}(t)) \leq G_{\pi}(x^{(1)}(0), x^{(2)}(0))$ . Из ориентированной связности графа исходного механизма и того, что, начиная с произвольного  $\tau > 0$  (при  $t > \tau$ ), выполняются неравенства  $0 < k_* < k_{ij}(x(t)) < k^*(x(0) \in D_0)$  с некоторыми  $k_*$  и  $k^*$ , не зависящими от  $x(0)$  и определяемыми лишь  $\tau, D_0$  и набором констант исходного механизма, следует, что  $G_{\pi}(x^{(1)}(t), x^{(2)}(t)) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ .

В том случае, когда основной линейный закон сохранения есть  $\sum_i m_i x_i = \text{const}$ , элементарные реакции в механизме взаимодействия имеют вид  $(\alpha/m_i) X_i \rightarrow (\alpha/m_j) X_j$ , а соответствующие уравнения кинетики и матрицы Якоби есть

$$\dot{x}_i = - \sum_{j, \alpha} \frac{\alpha}{m_i} k_{ij\alpha} x_i^{\alpha/m_i} + \sum_{j, \alpha} \frac{\alpha}{m_i} k_{ji\alpha} x_j^{\alpha/m_j}, \quad (1.4.6)$$

$$J = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = - \sum_{j, \alpha} \frac{\alpha^2}{m_i^2} k_{ij\alpha} x_i^{\alpha/m_i-1} \delta_{il} + \sum_{\alpha} \frac{\alpha^2}{m_i m_l} k_{li\alpha} x_l^{\alpha/m_l-1}.$$

Матрица  $J$  обладает следующими свойствами:

1) внедиагональные элементы  $J$  неотрицательны; 2) сумма элементов любого столбца с весами  $m_i$  равна нулю:

$$\sum_i m_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} \equiv 0.$$

Так же как и для случая  $m_i = 1, i = 1, \dots, n$ , получаем: 1) собственные числа  $J$  имеют неположительную действительную часть; 2) чисто мнимых собственных чисел у  $J$  нет. Кроме того, для любых двух решений  $y^{(1)}, y^{(2)}$  уравнения  $\dot{y} = J(t)y$ , где матрица  $J(t)$  удовлетворяет при всех  $t$  условиям 1), 2), величина  $\sum_i m_i |y_i^{(1)} - y_i^{(2)}|$  не возрастает. Если же выполнено (равномерно по  $t$ ) условие ориентированной связности:



для любой пары индексов  $i, j$  ( $i \neq j$ ) найдется такой набор индексов  $k_1, \dots, k_m$ , что  $J_{ik_1}(t), J_{k_1k_2}(t), \dots, J_{k_mk_j}(t) > J_* > 0$  ( $J_* = \text{const}$ ) при всех  $t$  (заметим, что набор  $k_1, \dots, k_m$  можно полагать и пустым, если  $J_{ij}(t) > J_* > 0$ ), то для любых двух решений  $y^{(1)}(t), y^{(2)}(t)$  с одинаковыми значениями закона сохранения  $\sum_i m_i y_i^{(1)} = \sum_i m_i y_i^{(2)}$  расстояние  $\sum_i m_i |y_i^{(1)}(t) - y_i^{(2)}(t)| \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ .

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

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

Любые два решения, лежащие в одном балансном многограннике, сближаются в метрике (1.4.7), т.е.  $\rho(x^{(1)}(t), x^{(2)}(t)) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ . Отсюда, в частности, следует существование, единственность и асимптотическая устойчивость (в большом) стационарного состояния в балансном многограннике. В этом смысле можно говорить о "квазитермодинамичности" реакций без взаимодействия различных веществ. Доказательство этого было дано в работе А.И.Вольперта, Е.А.Гельман, А.Н.Ивановой [76], а также частично и одновременно в [73, 131]. Новизна изложенных выше рассуждений состоит в том, что для систем без взаимодействия различных веществ удастся построить функцию  $G_\Pi$  (1.4.3) типа функции Ляпунова и дать метрику (1.4.7), в которой все траектории системы (1.4.6) сближаются [136].

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

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

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

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

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

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

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

Таким образом,  $\bar{x}_i$  монотонно зависит от значения баланса  $C = \sum_i m_i x_i$ . Условие (1.4.10) можно переписать и в виде

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

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

В некоторых случаях удается найти явные выражения для зависимостей  $\bar{x}_i(\bar{x}_k)$ . Если эта зависимость однозначна, то выполнение условий (1.4.10) является достаточным для единственности положительного стационарного состояния. Более того, при этом уже достаточным является условие

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

Геометрическая иллюстрация достаточных условий единственности стационарного состояния дана на рис. 1.4.1 для случая двух независимых веществ ( $x_1, x_2$ ) и баланса  $C = x_1 + x_2$ . Прямая 1 отвечает множеству стационарных состояний линейной системы. Кривые 2 и 3 соответствуют условиям (1.4.11) и (1.4.12). Последнее, в частности, означает, что проекция градиента кривой стационарных состояний  $\text{grad } \bar{x}$  на вектор нормали к балансной гиперплоскости  $\sum_i m_i x_i = C$  положительна. Кривая 4 иллюстрирует возможность существования трех стационарных состояний.

В качестве примеров приведем два частных механизма реакции окисления водорода на платине. Эта реакция, согласно [234], в зависимости от области изменения параметров может протекать на катализаторе  $Z$  по двум различным механизмам.

Механизм I:

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

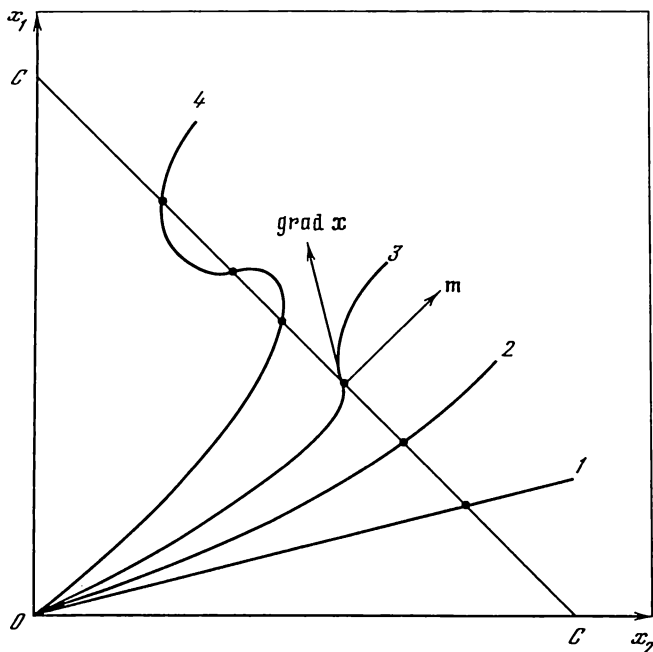


Рис. 1.4.1. Графическое определение стационарных состояний

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

$$\dot{z}_2 = 2k_1z_1^2 - k_3z_2z_3 - k_5z_2,$$

$$\dot{z}_3 = 2k_2z_1^2 - 2k_{-2}z_3^2 - k_3z_2z_3,$$

$$\dot{z}_4 = k_3z_2z_3 - 2k_4z_4^2,$$

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

$$\bar{z}_1 = (\bar{z}_2(k_3\bar{z}_3 + k_5)/(2k_1))^{1/2},$$

$$\bar{z}_2 = 2k_1k_{-2}\bar{z}_3^2/(k_3\bar{z}_3(k_2 - k_1) + k_2k_5),$$

$$\bar{z}_4 = (k_3\bar{z}_2\bar{z}_3/(2k_4))^{1/2}.$$

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

промежуточных веществ, имеет лишь одно положительное стационарное решение.

Механизм II:

стадии 1) – 3), 5) механизма I;

стадия 4)  $\text{ZH} + \text{ZOH} \rightarrow 2\text{Z} + \text{H}_2\text{O}$ .

Механизму II соответствует кинетическая модель

$$\dot{z}_2 = 2k_1 z_1^2 - k_3 z_2 z_3 - k_5 z_2,$$

$$\dot{z}_3 = 2k_2 z_1^2 - 2k_{-2} z_3^2 - k_3 z_2 z_3 - k_4 z_3 z_4,$$

$$\dot{z}_4 = k_3 z_2 z_3 - k_4 z_3 z_4,$$

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

$$\bar{z}_1 = (ak_4 \bar{z}_3^2 + k_{-2} (b + c\bar{z}_3) \bar{z}_3^2 / (k_2 (b + c\bar{z}_3)))^{1/2},$$

$$\bar{z}_2 = k_4 a \bar{z}_3^2 / (k_3 (b + c\bar{z}_3)),$$

$$\bar{z}_4 = a \bar{z}_3^2 / (b + c\bar{z}_3),$$

где  $a = 2k_1 k_{-2}$ ,  $b = k_2 k_4 k_5 / k_3$ ,  $c = k_2 k_4 - 2k_1 k_4$ .

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

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

#### 1.4.2. Необходимое условие множественности стационарных состояний

Сформулируем наиболее существенный результат этого раздела: необходимым условием множественности стационарных состояний (достаточным условием единственности стационарных состояний) химических реакций, протекающих в кинетической области, является наличие (отсутствие) в детальном механизме стадий взаимодействия различных веществ. Это основное утверждение обладает очевидным дискриминирующим свойством. Если эксперимент характеризуется множественностью стационарных состояний в кинетической области (режим идеального смешения в изотермических условиях), то для описания такого эксперимента детальным механизмом с необходимостью должен содержать стадии взаимодействия различных промежуточных веществ, т.е. стадии вида  $X_i + X_j \rightarrow X_k$ .

Простые механизмы, содержащие такого рода стадии и допускающие множественность стационарных состояний, анализируются в гл. 2. Здесь

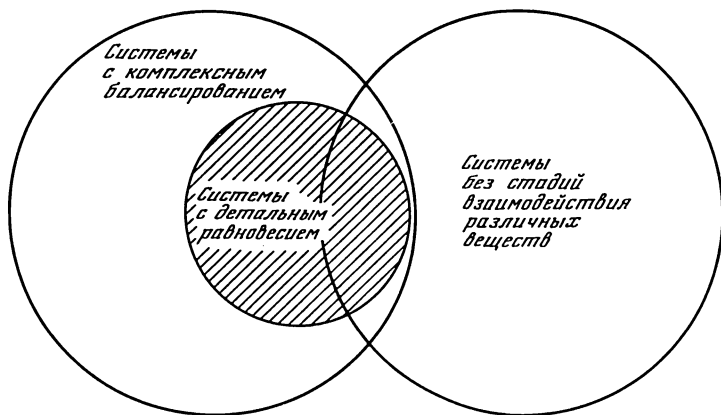
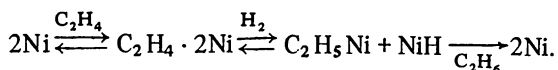


Рис. 1.4.2. Три класса систем с единственным и устойчивым стационарным состоянием

мы лишь отметим, что опыт их исследования показывает возможность существования и других необходимых условий возникновения критических явлений. Так, в рассмотренных примерах, кроме наличия стадий взаимодействия различных веществ, в качестве необходимого условия множественности стационарных состояний выступает требование различного кинетического порядка стадий.

Резюмируя изложенное выше, выделим случаи, когда осуществляется единственное и асимптотически устойчивое стационарное состояние (ясно, что критические эффекты должны описываться в классе других систем): 1) закрытые системы с детальным равновесием; 2) комплексно сбалансированные системы (см., например, [52]); 3) системы без стадий взаимодействия различных веществ (здесь, вообще говоря, может не быть ни детального, ни комплексного балансирования, но специфическая нелинейность достаточно слаба для появления критических эффектов).

Соотношение между выделенными классами систем схематически показано на рис. 1.4.2. Первый класс содержится во втором. Однако они не исчерпывают всех случаев — существуют системы без стадий взаимодействия различных веществ, не удовлетворяющие принципу комплексного балансирования. С другой стороны, есть механизмы реакций, содержащие стадии взаимодействия различных веществ, но в то же время всегда имеющие точку комплексного балансирования. Пример тому — механизм Твигга для реакции гидрогенизации этилена на никеле:



Согласно критериям, сформулированным в [61], эта система комплексно сбалансирована.

А.Н.Ивановой [137] на основе анализа структуры двудольного графа механизма сложной химической реакции сформулированы достаточные условия единственности стационарного состояния. Применяя его к кон-

кретным реакциям, можно отыскивать области значений параметров, для которых существует единственное стационарное состояние, либо наоборот, несколько. К настоящему времени эти условия носят, по-видимому, наиболее общий характер.

Заключая этот раздел, скажем, что если рассматривается нелинейный механизм реакции, то можно ожидать неединственности стационарного состояния. Для неизотермических систем это было известно достаточно давно [70]. Новым фактом явилось экспериментальное и теоретическое обнаружение таких эффектов в чисто кинетической области. Так может себя вести открытая химическая система вдали от равновесия (пример подобной автокаталитической системы построен Я.Б.Зельдовичем в 1941 г. [235]). Множественность стационарных состояний в кинетической области обусловлена нелинейностью схемы превращений. Специальная нелинейность и есть причина сложного динамического поведения открытой химической системы.

### 1.5. ПОИСК ВСЕХ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Как показали исследования (см., например, [35, 52]), уравнения химической кинетики, отвечающие уже достаточно простым нелинейным механизмам реакций, могут иметь несколько стационарных решений. Среди них могут быть как устойчивые, так и неустойчивые. Последние также важно узнать при анализе кинетических уравнений. Условия возникновения критических эффектов, связанные с особенностями структуры схемы химических превращений, анализировались выше, а также в работах [137, 138]. Однако наряду с этими условиями важно уметь находить и сами решения, причем все. Стандартные численные методы решения систем нелинейных уравнений, основанные на различного рода итерационных процедурах, как правило, хорошо работают лишь в том случае, когда начальное приближение выбрано уже достаточно близко к корню системы.

Дополнительные трудности возникают при поиске решений, характеристика устойчивости которых имеет тип "седло". Большие возможности дают методы, основанные на движении по параметру [236–238]. Однако и они не гарантируют отыскания всех стационарных решений в заданной области, если соответствующая система уравнений при варьировании параметров допускает "изолю". Многочисленные примеры таких ситуаций в моделях автоматического управления даны в [239]. Впервые на возможность существования "изолюв" в уравнениях химической кинетики в неизотермических условиях указал Я.Б.Зельдович [240].

Специфика рассматриваемой проблемы для химической кинетики заключается в том, что при изотермических условиях и в рамках закона действия масс уравнения стационарности — это система алгебраических в общем случае нелинейных уравнений, для которой нужно найти все ее решения в некоторой заданной области. Последняя обычно задается требованиями положительности концентраций и выполнения некоторых балансовых соотношений. В этом разделе на основе многомерного логарифмического вычета [241] описан алгоритм исключения неизвестных, позволяющих эффективно решать поставленную задачу.

Хорошо известен классический метод исключения Кронекера (см.,

например, [242]), дающий принципиальную возможность исключить из системы нелинейных алгебраических уравнений все переменные, кроме одной. Этот метод полезен для доказательства ряда теорем в теоретической математике, но неудобен для практических вычислений, если число уравнений больше двух. Достаточно общая процедура решения на ЭВМ системы двух алгебраических уравнений, основанная на классическом методе результатов, описана в [243]. Однако развиваемый в [243] подход ограничен двумя уравнениями, так как для системы трех уравнений он становится неоправданно громоздким. Кроме того, применение классического метода исключения при числе уравнений больше трех может приводить к изменению кратности корней. Этот недостаток отсутствует в алгоритме, развитом в [244], но и данный метод приводит к слишком громоздким вычислениям, так как в нем к исходной системе уравнений добавляется еще одно уравнение и порядок новой матрицы системы становится довольно большим.

Наш метод, использующий подход, теоретически развитый в [241], приводит к меньшим вычислениям, что позволяет в случае трех уравнений исключать неизвестные даже без использования ЭВМ. Предлагаемый модифицированный алгоритм исключения дает возможность получать результат в буквенном виде, что особенно привлекательно при необходимости многократно решать данную систему, варьируя входящие в нее параметры. Результаты этого подраздела опубликованы в [245].

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

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

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

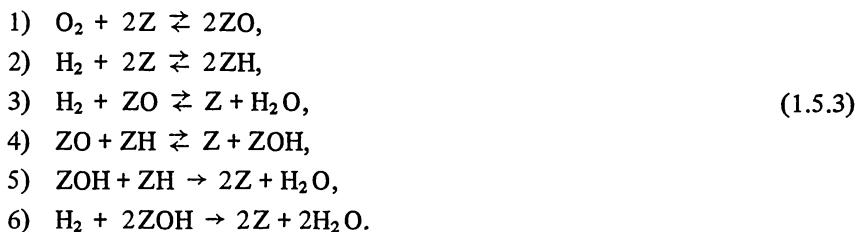
$$D = \{x: x \geq 0, m_1 x_1 + \dots + m_n x_n = 1\}. \quad (1.5.2)$$

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

Общая схема алгоритма исключения, а также детальный анализ случая трех независимых переменных приведены в Приложении 1. Здесь лишь отметим, что нас, вообще говоря, интересуют решения (1.5.1), имеющие физический смысл, т.е. действительные и принадлежащие  $D$ , однако иногда удобнее найти сначала все возможные корни уравнений стационарности, а затем выбрать из них те, которые принадлежат  $D$ . Кроме того, знание  $x \notin D$  может быть полезным при изучении динамики системы (1.4.1) [246]. Нефизичные, но близкие к  $D$  стационарные состояния могут значительно влиять на характер нестационарного поведения, в частности приводить к существенному замедлению релаксационных процессов.

Рассмотрим применение предлагаемого алгоритма к нелинейным системам алгебраических уравнений, соответствующих различным модель-

ным механизмам каталитического окисления водорода. Отдельные такие механизмы рассматривались в работах [247, 248]. Мы рассмотрим следующую достаточно общую схему окисления  $H_2$  на катализаторе  $Z$ :



Этот механизм является трехмаршрутным. Он включает в себя частные механизмы: а) образованный совокупностями стадий 1), 2), 4), 5); б) образованный стадиями 1), 2), 4), 6). Они предложены в [234] и рассматриваются там как альтернативные. По сравнению с [234] в нашем механизме есть модификация: мы учитываем возможную адсорбцию воды на катализаторе — предполагается обратимость стадии 3), мономолекулярной по поверхностным веществам. На роль этой адсорбции в реакциях окисления указывается в ряде работ (см., например, [249]).

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

$$\begin{aligned}
 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x^2 - k_4 xy + k_{-4} zu - k_3 x + k_{-3} z &= 0, \\
 2k_2 z^2 - 2k_{-2} y^2 - k_4 xy + k_{-4} zu - k_5 yu &= 0, \\
 k_4 xy - k_{-4} zu - k_5 yu - 2k_6 u^2 &= 0, \\
 x + y + z + u &= 1,
 \end{aligned}
 \tag{1.5.4}$$

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

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

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

Следуя общей схеме исключения неизвестных из систем нелинейных алгебраических уравнений (см. Приложение 1), в работе [245] построен для (1.5.4) результат  $R(t)$ ,  $t = z/y$  и проведен детальный его анализ. Он



позволил получить условия существования трех внутренних стационарных состояний. Например, при  $k_1 = 0,444$ ,  $k_2 = 3,91$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_4 = 25$ ,  $k_5 = 1$ ,  $k_{-3} = 0,636$  система (1.5.4) имеет три положительных решения ( $k_{-1} = k_{-2} = k_{-4} = 0$ ):

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,0112, & y_1 &= 0,5177, & z_1 &= 0,1922, \\ x_2 &= 0,0297, & y_2 &= 0,1118, & z_2 &= 0,1431, \\ x_3 &= 0,0332, & y_3 &= 0,0426, & z_3 &= 0,0951. \end{aligned} \quad (1.5.5)$$

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

Таким образом, данный пример показывает, что обратимость стадии выделения продукта может явиться причиной появления множественности стационарных состояний. Так, в рассмотренном случае при  $k_{-3} = 0$  внутреннее стационарное состояние всегда одно, а при  $k_{-3} \neq 0$  возможны три таких состояния.

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

$$\begin{aligned} (2k_1 - k_2)z^2 - 2k_{-1}x^2 + k_{-2}y^2 - k_6 &= 0, \\ k_2z^2 - k_{-2}y^2 - k_5y - k_6 &= 0, \\ k_4xy - k_{-4}z - k_5y - 2k_6 &= 0. \end{aligned} \quad (1.5.6)$$

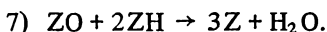
Выражая  $z$  из третьего уравнения системы (1.5.6) через  $x, y$  и подставляя его в первые два, легко показать, что полученные уравнения задают в положительной четверти плоскости две монотонные кривые — возрастающую и убывающую. Значит, их пересечение единственно, а потому система (1.5.6) имеет не более одного положительного решения.

Проанализируем два частных механизма, обсуждаемые в литературе [234]:

- стадии 1)–5) из (1.5.3);
- стадии 1)–4) и 6) из (1.5.3).

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

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



Совокупность стадий 1)–7) является в рамках нынешних представлений достаточно полным механизмом каталитического окисления водорода. Стадии 1)–3) и 7) составляют один из возможных частных механизмов.

И для него можно показать, что при  $k_{-3} = 0$ , несмотря на значительную нелинейность схемы, существует не более одного положительного стационарного состояния. Их множественность обеспечивается лишь обратимостью стадии 3). Аналогична роль этой обратимости и в более общей ситуации 1)–7). Для простоты рассмотрим случай необратимых стадий 1)–7). Ему соответствует система уравнений

$$\begin{aligned} 2k_1z^2 - k_4xy - k_3x + k_7xy^2 &= 0, \\ 2k_2z^2 - k_4xy - k_5yu - 2k_7xy^2 &= 0, \\ k_4xy - k_5yu - 2k_6u^2 &= 0, \\ x + y + z + u &= 1. \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

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

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

Значит система (1.5.7) не имеет положительных корней при  $2k_1 \leq k_2$ . При  $2k_1 > k_2$ , кроме граничного решения  $x = z = u = 0$ ,  $y = 1$ , может существовать положительное решение. Легко получить

$$\begin{aligned} x &= u(k_5y + 2k_6u)/(k_4y), \\ z^2 &= u(k_5y + 2k_6u)(k_7y^2 + k_4y + k_3)/(2k_1k_4y), \\ u &= \frac{k_5y}{2k_6} \frac{k_7(2k_1 - k_2)y^2 + k_4(2k_1 - k_2)y - k_2k_3}{k_7(k_2 - 2k_1)y^2 + k_4(k_2 - k_1)y + k_2k_3}. \end{aligned} \quad (1.5.8)$$

Функции  $x, z, u$  переменной  $y$  в (1.5.8) являются монотонно возрастающими в интересующей нас области параметров (существование положительных решений  $x, z, u$ ). С другой стороны, функция  $z = 1 - x - y - u$  убывает. Следовательно, система (1.5.7) имеет не более одного положительного решения.

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

Рассмотренные выше примеры показывают, что для анализа числа возможных решений иногда не обязательно проделывать всю описанную процедуру исключения. Для этого бывает достаточно некоторых косвенных соображений, например установления монотонности зависимостей типа (1.5.8). Однако если возможна множественность стационарных состояний, то для их численного определения и тем более для параметрического анализа решений уже может оказаться эффективным построение результирующего многочлена одной переменной. Для случая системы трех уравнений, как показано выше, его удастся выписать "вручную" без использования ЭВМ. Привлекательность данного подхода состоит и в том, что для полученного результирующего многочлена с буквенными коэффици-

циентами иногда удается провести и некоторое качественное исследование. Например, в данном параграфе выявлена специальная роль обратимости стадий образования воды в возникновении множественности стационарных состояний.

## 1.6. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОЛИНОМ

Как правило, при определении стационарных состояний уравнения химической кинетики

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

(где  $\gamma_s$  — стехиометрический вектор  $s$ -й стадии;  $w_s$  — скорость  $s$ -й стадии;  $x$  — вектор концентраций;  $L(x)$  — линейные законы сохранения;  $L_0$  — вектор соответствующих величин балансов) решаются относительно концентраций  $x$ . Однако в эксперименте чаще всего измеряют не  $x$ , а скорость реакции  $W$ . Поэтому в работах [250–252] было предложено уравнения стационарности решать относительно  $W$ . Получающийся при этом полином (для закона действия масс) был назван кинетическим полиномом<sup>6</sup>.

Как показано в [112], для одномолекулярного линейного механизма стационарная скорость реакции  $W$  может быть представлена в виде

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

где  $b_i$ ,  $b_{-i}$  — соответственно веса прямой и обратной реакций (их скорость при единичных концентрациях промежуточных веществ);  $B_x$  — вес каркаса (определение см. в [52]), т.е. произведение весов дуг, его образующих. Числитель выражения (1.6.1) соответствует кинетическому уравнению брутто-реакции, как если бы она была стадией, для которой справедлив закон действия масс (детальнее см. об этом [52]).

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

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

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

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

Запись скорости реакции  $W$  в виде (1.6.1) является структурированной формой представления уравнений стационарной кинетики. Она позволяет непосредственно ("со скоростью ручки") записывать решение стационар-

<sup>6</sup> Впервые соображения о возможности записи кинетического полинома были высказаны Г.С. Яблонским (см. [252]). Дальнейшее развитие этой новой концепции, а также ее математическое обоснование даны в [250, 251, 253–255].

ного кинетического уравнения на основе детального механизма. Однако основное преимущество таких форм — не столько компактность записи, сколько возможность получения на их основе следствий, имеющих физико-химический смысл [52, 252].

Аналогичные структурированные формы для нелинейных механизмов в литературе до появления работ [250–252] отсутствовали. По-видимому, в качестве основного препятствия всегда ощущалась невозможность решить в явном виде систему нелинейных уравнений квазистационарности. Однако всегда есть возможность применить к этой системе уравнений тот или иной метод исключения переменных и свести ее к одному полиному от одной переменной, например к полиному от стационарной скорости реакции  $W$ . Коэффициенты этого полинома, в свою очередь, будут полиномами от констант скоростей реакций ( $k_i$ ,  $k_{-i}$ ) и концентраций наблюдаемых веществ ( $\bar{c}$ ,  $\bar{c}$ ).

На принципиальную возможность сведения системы алгебраических уравнений к одному полиному всегда указывается в курсах высшей алгебры (см., например, [256]). В теории исключения [242] такое сведение и представляет собой решение системы. Выше процедура исключения использовалась для поиска всех стационарных решений уравнений стационарности. Здесь же эта общая идея будет использована для новой формы записи этих уравнений относительно  $W$ .

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

### 1.6.1. Одномаршрутный нелинейный механизм

Рассмотрим механизм

$$\sum_{r=1}^I \gamma'_{ir} C_r + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j \xrightleftharpoons[k_{-i}]{k_i} \sum_{j=1}^n \beta_{ij} Z_j + \sum_{r=1}^I \gamma''_{ir} C_r, \quad (1.6.3)$$

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

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

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

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



где  $B'_0$  — или 1, или некоторое произведение весов реакций  $b_{\pm i}$ ;  $p$  — натуральное число. В [253] показано, что  $p = |\Delta_1/\nu_1| = \dots = |\Delta_n/\nu_n|$ , где  $\Delta_i$  — некоторые определители, отвечающие исходной матрице стехиометрических коэффициентов.

### 1.6.2. Молекулярность и кратность

Сформулируем некоторые физико-химические следствия из произведенных выше построений [251, 252].

1. Нелинейная система уравнений квазистационарности, соответствующая одномолекулярному механизму (для принятых ограничений), всегда может быть сведена к полиному от стационарной скорости реакции (кинетическому полиному). Коэффициенты этого полинома — полиномы от параметров скоростей реакций. Младший коэффициент пропорционален

циклической характеристике  $B_{\text{ц}}$ :  $B_0 \sim \left( \prod_{i=1}^n b_i^{\nu_i} - \prod_{i=1}^n b_{-i}^{\nu_i} \right) = B_{\text{ц}}$ , где  $b_i, b_{-i}$  —

веса реакций;  $\nu_i$  — стехиометрические числа стадий. Такой вид младшего коэффициента обеспечивает термодинамическую корректность кинетического полинома: при  $W = 0$   $B_0 = 0$ . Заметим, что  $B_0$  может в качестве сомножителя входить и в старшие коэффициенты КП.

2. Следует отметить, что в  $B_{\text{ц}}$  входит набор абсолютных величин  $\nu_i$ , не имеющих общего делителя, отличного от 1. Таким образом, стехиометрические числа, входящие в  $B_0$ , образуют минимальный целочисленный набор. В литературе неоднократно подчеркивалась произвольность наборов стехиометрических чисел (см., например, [259]). Однако набор, входящий в  $B_0$ , не произволен: он обуславливается детальным механизмом и определяет кинетическое поведение вблизи равновесия. Брутто-равновесие, соответствующее этому набору стехиометрических чисел, не обязательно имеет минимально-целочисленные стехиометрические коэффициенты наблюдаемых веществ. Если подставить в  $B_{\text{ц}}$  выражения весов реакций, получим циклическую характеристику, соответствующую этому брутто-уравнению:

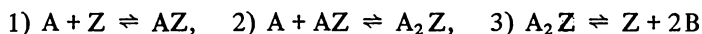
$$B_{\text{ц}} = \prod_{i=1}^n k_i^{\nu_i} \prod_{r=1}^l c_r^{s'_r} - \prod_{i=1}^n k_{-i}^{\nu_i} \prod_{r=1}^l c_r^{s''_r}. \quad (1.6.8)$$

Поскольку одно и то же наблюдаемое вещество может участвовать в нескольких реакциях, то

$$s'_r = \sum_{i=1}^n \nu_i \gamma'_{ir}, \quad s''_r = \sum_{i=1}^n \nu_i \gamma''_{ir}, \quad (1.6.9)$$

где  $\gamma'_{ir}, \gamma''_{ir}$ , как правило, 0 либо 1, т.е. в реакции участвует не более 1 молекулы газообразного вещества. С учетом (1.6.8) величины  $s'_r$  и  $s''_r$  в принципе в отличие от стехиометрических чисел в (1.6.9) совершенно необязательно являются целочисленными. При сравнении полученной последовательности показателей степеней в уравнении (1.6.8) и последовательности стехиометрических чисел в  $B_{\text{ц}}$  может оказаться, что у них

есть общий делитель, отличный от 1. Его, так же как в работе [118], будем называть кратностью. Наличие кратности приводит к брутто-уравнению с кратными стехиометрическими коэффициентами. Так, для простого линейного механизма



набор  $\nu_i$  (1, 1, 1) дает брутто-уравнение  $2A \rightleftharpoons 2B$ , которое в отличие от уравнения  $A \rightleftharpoons B$  является физически осмысленным, а именно соответствует циклической характеристике реакции  $B_0 = k_1 k_2 k_3 c_A^2 - k_{-1} k_{-2} k_{-3} c_B^2$ .

3. Полином (1.6.7) в предположении отсутствия граничного стационарного состояния приобретает вид

$$\Phi(W) = B_L W^L + \dots + B_1 W + B_0 = 0.$$

Вблизи равновесия ( $W \approx 0$ ) нелинейные члены малы и скорость определяется из

$$W = -B_0/B_1. \quad (1.6.10)$$

Выше было установлено, что  $B_0 \sim B_{\text{ц}}$ . Тогда (1.6.10) является выражением типа (1.6.1), в которое веса стадий входят в целых степенях. Легко показывается, что при включении в рассмотрение квадратичного члена кинетического уравнение сохраняет вид (1.6.1) с той лишь разницей, что  $B_1$  будет включать в себя радикал (см. [253]).

Если граничные стационарные состояния отсутствуют, выполняется соотношение

$$-\frac{1}{W} \approx \frac{B_1}{B_0} = -\sum_{i=1}^n \nu_i \sum_{m_i=1}^{M_i} \left( u_i(\bar{z}_{m_i}(0)) - u_{-i}(\bar{z}_{m_i}(0)) \right)^{-1}, \quad (1.6.11)$$

где  $M_i$  — число решений (с их кратностями)  $i$ -й равновесной подсистемы (1.6.5), получаемой приравниванием  $W = 0$  во всех уравнениях (1.6.5), кроме  $i$ -го;  $u_i(\bar{z}_{m_i}(0))$ ,  $u_{-i}(\bar{z}_{m_i}(0))$  — значения скорости  $i$ -й стадии соответственно в прямом и обратном направлениях в решении  $\bar{z}_{m_i}(0) = (z_{1,m_i}(0), \dots, z_{n,m_i}(0))$   $i$ -й равновесной подсистемы.

Для линейного механизма из (1.6.11) следует, что обратная величина стационарной скорости реакции равна сумме обратных величин скоростей реакции, вычисленных в предположении лимитирования 1, 2, ...,  $n$ -й стадии и равновесности остальных стадий. Очевидно, что уравнение, описывающее кинетику вблизи равновесия, в общем случае несправедливо для области вдали от него. Однако оно справедливо в области условий, обеспечивающих  $B_2, \dots, B_L \approx 0$ .

4. Решение КП в общем случае не может быть представлено в привычном для химиков-кинетиков явном виде

$$W = W_+ \left( 1 - \left( \frac{1}{K_p} \frac{f_-(\vec{c})}{f_+(\vec{c})} \right)^M \right), \quad (1.6.12)$$

где  $W_+$  — скорость реакции в прямом направлении;  $M$  — молекулярность реакции [259].

Могут быть выделены лишь отдельные случаи, когда справедливо представление типа (1.6.12): а) окрестность вблизи равновесия (линейная и

квадратичная); б)  $(n-1)$  стадия равновесна, а одна лимитирующая; все промежуточные вещества содержат одинаковое число активных центров. Именно в такой ситуации корректно приближение Хориути–Борескова [259–261].

КП, по нашему мнению, должен найти широкое применение в химической кинетике. Его громоздкость не может быть к тому препятствием из-за развития в последнее время методов машинной аналитики [201].

Доказательство основных соотношений для  $B_0$  и  $B_1$  дано М.З. Лазманом (см. [250]). В несколько более общих предположениях их справедливость позднее была показана А.М. Кытмановым [254]. В обоих случаях оказалось полезным применение формулы Эйлера–Якоби (см., например, [262, с. 80]) и ее обобщений.

### 1.7. РЕЛАКСАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

Первой задачей в исследовании динамики протекания химических реакций, как правило, считается изучение ее предельных (при  $t \rightarrow \infty$ ) режимов. Для закрытых систем она решена в довольно общем случае: при  $t \rightarrow \infty$  система стремится к единственной (при фиксированных балансных соотношениях) неподвижной точке — положительной точке детального равновесия (при положительных начальных данных), которая является устойчивым "узлом" (см. разд. 1.2). Для открытых систем такого единого решения, очевидно, не существует: здесь возможна множественность стационарных состояний, автоколебания, а также и более экзотические режимы. Однако наряду с ответом на вопрос, что будет при  $t \rightarrow \infty$ , важно знать и то, насколько быстро устанавливается предельное состояние.

При анализе нестационарного поведения реакции традиционным является исследование ее релаксационных характеристик [87, 263]<sup>8</sup>. При этом существенно разделять линейные ( $\dot{x} = Kx$ ) и нелинейные ( $\dot{x} = f(x)$ ) системы. Для первых анализ релаксаций, по существу, сводится к исследованию спектра матрицы  $K$ . Для вторых ситуация, вообще говоря, сложнее. Здесь также возможен анализ "линейных" времен релаксаций, т.е. собственных значений  $\lambda$  матрицы Якоби системы  $\partial f / \partial x$  в каком-нибудь из стационарных состояний. Однако такой подход, естественно, носит локальный характер (в линейной окрестности стационарного состояния). При исследовании нелокальной динамики особенности релаксационных процессов тесно связаны с бифуркациями предельных множеств рассматриваемых динамических систем. Математическая теория медленных релаксаций таких систем достаточно общего типа развита А.Н. Горбанем и В.М. Чересизом [177] (см. также [35, гл. 3]).

"Линейных" времен релаксации  $(-1/\operatorname{Re} \lambda)$  для анализа нелинейных систем в общем случае, естественно, недостаточно. Для этого необходимо вводить другие времена, например время первого попадания в  $\epsilon$ -окрестность предельного режима, время пребывания вне этой окрестности и

<sup>8</sup> Развернутый анализ проблемы химических релаксаций и связанных с ней математических задач дан в монографии [231]. Здесь мы лишь кратко остановимся на специфике релаксации линейных и нелинейных систем.



время окончательного вхождения в нее. Тем не менее исследование "линейных" времен полезно при анализе малых окрестностей устойчивых стационарных состояний и точек потери устойчивости.

Интерес к исследованию релаксационных характеристик кинетических моделей каталитических реакций был стимулирован работой М.И. Темкина [174], в которой рассматривался простой механизм с независимым промежуточным веществом. В серии работ [227–230, 264] рассмотрены различные модельные механизмы, как линейные, так и нелинейные. К этому же направлению исследования "химических" релаксаций примыкают работы [175–179, 246, 265–267]. Специфика релаксационных процессов в реакторе идеального смешения на примере модельных механизмов проанализирована в [175, 247]. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине, связанные с бифуркациями стационарных состояний и начальных условий, будут изучены ниже в гл. 2.

Медленное установление химического равновесия, связанное с задержками реакций вдали от равновесия (индукционные периоды), изучается в химии еще со времен Я. Вант-Гоффа [1]. В настоящее время интерес к медленным релаксациям был вызван рядом экспериментов [268–272], в которых было обнаружено, что для некоторых химических (в том числе гетерогенно-каталитических) реакций концентрация реагентов могут медленно приходить к своим предельным (стационарным) значениям, хотя наблюдаемая скорость реакции может оставаться достаточно большой. М.И. Темкин [174] полагает, что подобная ситуация обычно обуславливается не "собственными" релаксационными процессами, которые определяются непосредственно механизмом реакции, а "сторонними", вызванными причинами некинетической природы (диффузия веществ в объеме катализатора, медленное изменение его структуры и др.).

Однако возможны медленные релаксации и чисто кинетической природы. Эта возможность была продемонстрирована, например, в работах [176, 179], где численно исследовалась кинетическая модель окисления СО на платине, соответствующая нелинейному механизму реакции. Как показано в [177, 273], медленные релаксации кинетического происхождения связаны с наличием в системе бифуркаций (критических явлений).

### 1.7.1. Линейный каталитический цикл

Для случая линейной схемы превращений (содержащей лишь стадии типа  $X_i \rightleftharpoons X_j$ ) нестационарная кинетическая модель имеет вид

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{K}\mathbf{x}. \quad (1.7.1)$$

Здесь  $\mathbf{x}$  — вектор концентраций реагентов, а матрица  $\mathbf{K}$  составлена из констант скорости стадий:  $\mathbf{K} = (k_{ij})$ , где

$$k_{ij} \geq 0, \quad i \neq j, \quad k_{ii} + \sum_{j=1}^n k_{ij} = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.7.2)$$

Применение теоремы Гершгорина (см. [222]) позволяет утверждать, что все собственные числа  $\lambda$  матрицы  $\mathbf{K}$  лежат в левой полуплоскости в круге с радиусом  $k^* = \max_i |k_{ii}|$  и центром в точке  $(-k^*, 0)$ . Матрица  $\mathbf{K}$

всегда имеет нулевое собственное число, отвечающее, согласно (1.7.2), линейной зависимости строк (линейному закону сохранения для (1.7.1)). В данном случае задача оценки самого медленного времени релаксации  $\tau = 1/|\operatorname{Re} \lambda|$  означает оценку самого правого, отличного от нуля, собственного значения  $\lambda_*$ . В работах [228, 230] даны некоторые аналитические оценки  $\lambda_*$ . Здесь же мы проведем параметрический анализ спектра  $\lambda(\alpha)$  и, в частности,  $\lambda_*(\alpha)$ , где варьируемый параметр  $\alpha$  — одна из констант скорости, входящая в  $K$ .

Теорема Гершгорина с очевидностью дает и верхнюю оценку на  $\lambda^* = \min_i \operatorname{Re} \lambda_i$ , а именно  $|\lambda^*| \leq 2k^*$ , т.е. система может релаксировать не быстрее чем  $\tau^* = 1/(2k^*)$ . Для частного случая, когда матрица  $K$  является полностью заполненной (все  $k_{ij} > 0$ ,  $i \neq j$ , т.е. идут все реакции  $X_i \rightarrow X_j$ ) и найдется такое вещество, например с номером  $n$ , для которого  $k_{in} < k_{ij}$ ,  $i \neq j$ ,  $i, j = 1, \dots, n-1$ , теорема Гершгорина дает и нижнюю оценку спектра  $K$ :  $|\operatorname{Re} \lambda_*| \geq |k_{nn}| + \min_j \{k_{nj}\}$ . Кроме того, всегда  $|\operatorname{Im} \lambda| \leq k^*$ . Полученные неравенства позволяют оценить декремент затухания  $d$ :

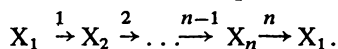
$$d = \frac{|\operatorname{Re} \lambda|}{|\operatorname{Im} \lambda|} \geq \sqrt{(1+a)^2 - 1},$$

где  $a = \min_i (|k_{ii}|/Q_i - 1)$ ,  $Q_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} (k_{ji} - k_{jn})$ .

В общем случае, когда матрица  $K$  может иметь нулевые элементы, оценки ее спектра на основе теоремы Гершгорина получить не удастся. Например, в [228, 230] некоторые неравенства на  $\lambda_*$  получены с использованием более тонкого анализа.

Мы дадим искомые оценки  $\lambda$  и, в частности,  $\lambda_*$  в некоторых конкретных случаях с использованием подхода, основанного на введении параметра  $\alpha$  и анализа соответствующих параметрических зависимостей  $\lambda(\alpha)$ .

Ограничимся рассмотрением  $n$ -стадийного одномолекулярного цикла, составленного из необратимых стадий:



Далее положим, что все константы скорости  $k_i$  равны между собой, кроме одной (без ограничения скорости можно считать, что это  $k_1$ ), т.е.  $k_i = k$ ,  $i = 2, \dots, n$ . Тогда характеристическое уравнение, отвечающее матрице  $K$ , можно записать в виде

$$(k_1 + \lambda)(k + \lambda)^{n-1} - k_1 k^{n-1} = 0. \quad (1.7.3)$$

В (1.7.3) сделаем замену  $z = 1 + \lambda/k$  и обозначим  $\alpha = k_1/k$ . Тогда после отделения корня  $z = 1$  получаем

$$z^{n-1} + \alpha(z^{n-2} + \dots + 1) = 0. \quad (1.7.4)$$

Выражение (1.7.4) является уравнением с параметром  $\alpha$ , который варьируется в пределах  $0 \leq \alpha < \infty$ . Из (1.7.4) имеем

$$\alpha = -z^{n-1}/(z^{n-2} + \dots + 1). \quad (1.7.5)$$

В (1.7.5)  $\alpha$  — действительное число, а  $z$ , вообще говоря, — комплексное ( $z = a + bi$ ). Следовательно, равенство  $\text{Im } \alpha = 0$  задает уравнение кривой плоскости  $(a, b)$ , на которой лежат все корни уравнения (1.7.5). Для небольших значений  $n$  геометрическое место корней  $z(\alpha)$  при варьировании  $\alpha$  (а тем самым, с точностью до сдвига и растяжения, и  $\lambda(k_1)$ ) может быть записано в явном виде:

$$\begin{aligned} n = 3: & (a+1)^2 + b^2 = 1; \\ n = 4: & b^2 = 1/2 - a - a^2 \pm \sqrt{3(1/6 - a)(1/2 + a)}; \\ n = 5: & b^6 + (1 - 2a - 3a^2)b^4 + \\ & + a(3a^3 + 4a^2 + 2a - 4)b^2 + a^3(a^3 + 2a^2 + 3a + 4) = 0. \end{aligned} \quad (1.7.6)$$

Для больших  $n$  соответствующие выражения типа  $F(a, b) = 0$  могут быть получены аналогично (1.7.6), однако они становятся громоздкими. В этих случаях параметрический анализ спектра  $K$  может быть осуществлен численно непосредственно из уравнения (1.7.4)<sup>9</sup>. При переходе к полярным координатам  $(r, \varphi)$  на плоскости уравнение  $F(a, b) = 0$ , задающее геометрическое место собственных значений  $\lambda(k_1)$  может быть записано в явном виде

$$r^n \sin \varphi - r \sin \varphi + \sin(n-1)\varphi = 0. \quad (1.7.7)$$

Для декремента затухания  $d$  имеет место точная оценка

$$d \geq 2\pi \operatorname{tg}(\pi/n) = d^*, \quad (1.7.8)$$

где равенство достигается при  $k_1 = k$ , т.е.  $\min_{k_1} d(k_1) = d^*$ .

При четном  $n$  уравнение (1.7.4) всегда имеет по крайней мере один действительный корень, которому отвечает  $b=0$ . Для нечетных  $n$  действительные корни существуют, начиная с некоторых значений  $\alpha > 0$ . Здесь же заметим, что при  $\alpha \rightarrow \infty$  один корень  $z \rightarrow -\infty$ , а остальные стремятся к корням уравнения  $z^{n-2} + \dots + 1 = 0$ . Последние могут быть вписаны в явном виде — они отвечают  $n-1$   $\sqrt[n-1]{1}$  и расположены равномерно на единичной окружности:  $z_k = \cos[2\pi k/(n-1)] \pm i \sin[2\pi k/(n-1)]$ ,  $k = 1, \dots, n-2$ . При  $\alpha = 1$  корни (1.7.4) также выписываются в явном виде:  $z_k = \cos(2\pi k/n) \pm i \sin(2\pi k/n)$ ,  $k = 1, \dots, n-1$ .

Геометрическое место собственных значений  $\lambda(k_1)$  для  $n = 5$  и  $k = 1$  представлено на рис. 1.7.1, а. При  $\alpha = 0$  матрица  $K$  имеет одно ненулевое собственное значение  $\lambda = -1$  кратности 4, которое при малых  $\alpha > 0$  распадается на 4 комплексных корня. При дальнейшем увеличении  $\alpha$  две ветви кривой  $F(a, b) = 0$  уходят вправо от точки  $(-1, 0)$ , а две — влево. При  $\alpha \geq \bar{\alpha} \approx 0,25$  собственные числа  $\lambda_*$  начинают двигаться влево. Наибольшее значение  $\operatorname{Re} \lambda$ , отвечающее  $\bar{\alpha}$ , составляет  $\sim -0,622$ . При  $\alpha = 1$  все корни пересекают единичную окружность с центром  $(-1, 0)$ , а при  $\alpha = 2,168$  левые корни сливаются и порождают два расходящихся в разные стороны от  $-2,651$  действительных корня. При  $\alpha \rightarrow \infty$   $\lambda_* \rightarrow -1 \pm i$ , а левые  $\lambda$  стремятся — один к  $-\infty$ , другой к  $-2$ .

Проведенные расчеты и анализ выражения (1.7.6) позволили обнару-

<sup>9</sup> В расчетах принимал участие А.Н. Бочаров.

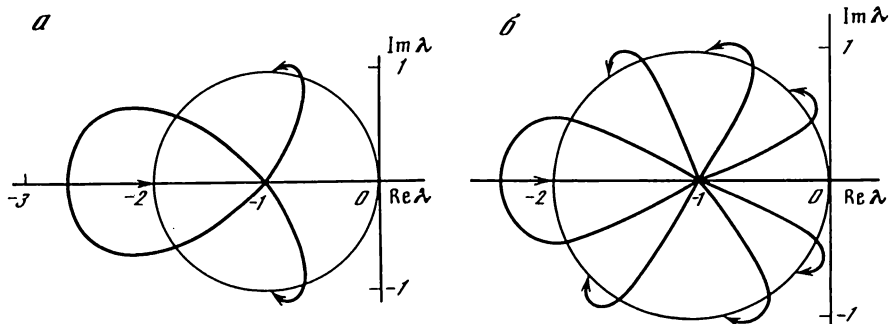


Рис. 1.7.1. Геометрическое место собственных значений при  $n = 5$  (а) и  $n = 10$  (б)

жить, что время релаксации  $\tau_* = -1/\text{Re } \lambda_*$  вовсе не монотонно зависит от величины  $k_1$ . При росте  $k_1$  от нуля до  $\bar{\alpha}$  (все остальные  $k_i = 1$ )  $\tau_*$  растет (при  $n \geq 4$ ). Оно начинает падать (что привычно для одной реакции) лишь при  $k_1 > \bar{\alpha}$ . Ясно, что этот эффект связан со структурной особенностью (циклическостью) рассмотренной схемы превращений.

Расчеты  $\lambda(\alpha)$ , проведенные до  $n = 10$ , показывают, что эволюция спектра  $\lambda(\alpha)$  при изменении  $\alpha$  от 0 до  $\infty$  аналогична описанной выше (см. рис. 1.7.1, б). Численный анализ спектра К для  $n = 10$  позволяет сделать вывод, что оценка  $\lambda_*(\alpha)$ ,  $\alpha \in (0, \infty)$ , близка  $\lambda_*(1)$ , которое может быть выписано в явном виде  $\lambda_*(1) = \cos(2\pi/n) - 1 \pm i \sin(2\pi/n)$ . Значит,  $\max_{\alpha} \text{Re } \lambda_*(\alpha) \approx \text{Re } \lambda_*(1) = \cos(2\pi/n) - 1$ . Очевидно, что при достаточно больших  $n$   $\text{Re } \lambda_*(1) \approx -2\pi^2/n^2$ , т.е.

$$\tau \leq \tau_* \approx n^2 / 2\pi^2 k. \quad (1.7.9)$$

Можно показать, что при  $n \geq 5$  для самого медленного времени релаксации  $\tau_*$  имеют место неравенства

$$\frac{1}{k} \leq \tilde{\tau}_* < \frac{1}{2k} \left( \frac{\pi}{n} - \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{n} \right)^2 \right)^{-2} \text{ для всех } k_1 \in [0, \infty).$$

Эти неравенства означают, что в данном частном случае самое медленное время релаксации определяется не самой малой константой ( $k_1$  может быть малой по сравнению с  $k$ ), а второй по величине ( $k$ ). Как показывает анализ, проведенный А.Н. Горбанем (см. [231, с. 60]), это утверждение имеет более общий характер. Для  $n = 3$  и 4 точные оценки  $\tau_*$  легко могут быть получены непосредственно из явных формул (1.7.6). Неравенство (1.7.9) показывает, что время релаксации пропорционально квадрату числа реагентов в цикле. Заметим, что (1.7.9), (1.7.10) являются оценками снизу при произвольных  $k_1$ .

Аналогично может быть проведен параметрический анализ  $\lambda$  при варьировании двух параметров, например  $k_1, k_2$ . Как и выше, предполагается, что все остальные константы скорости равны  $k$ . Характеристическое уравнение при выделенных двух параметрах представляется в виде

$$z^{n-1} + (\alpha_1 + \alpha_2 - 1) z^{n-2} + \alpha_1 \alpha_2 (z^{n-3} + \dots + 1) = 0, \quad (1.7.10)$$

где  $\alpha_i = k_i/k, i = 1, 2$ . Параметры  $\alpha_i$  варьируются в пределах  $0 \leq \alpha_i < \infty$ .

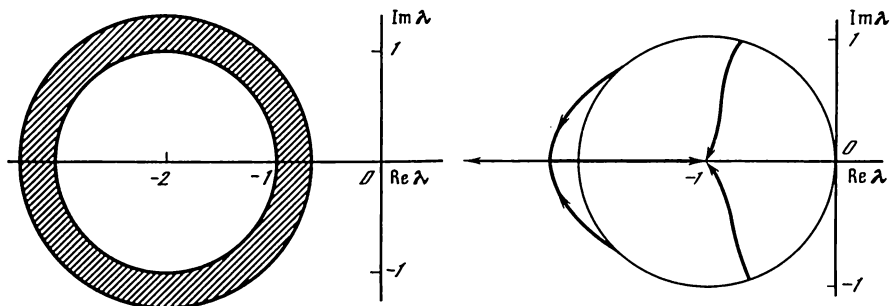


Рис. 1.7.2. Геометрическое место собственных значений при варьировании двух параметров

$$n = 4$$

Рис. 1.7.3. Геометрическое место собственных значений при варьировании обратимости стадии

$$n = 5$$

Используя условия  $\text{Im } \alpha_1 = \text{Im } \alpha_2 = 0$ , аналогично предыдущему можно и для (1.7.10) построить геометрическое место решений  $z(\alpha_1, \alpha_2)$ . В данном случае это будет уже не кривая, а область. Границу ее в простых случаях можно выписать в явном виде. Так, при  $n = 3$  она задается в плоскости  $(a, b)$  выражением  $a = -b^2 + 1/4$ . Как показывают расчеты, для  $n = 4$  она представляет собой кольцо (рис. 1.7.2). Основной вывод варьирования двух параметров состоит в том, что близость  $\lambda_*$  к нулю определяется, как и выше, не самой малой константой, а второй по величине. Это вполне согласуется с (1.7.10), где при  $\alpha_1 \approx 0$  близость  $z$  к 1 определяется величиной  $\alpha_2$ . Указанный эффект также связан с циклической структурой рассмотренной схемы превращений.

Пусть далее одна из стадий обратима (без ограничения общности можно считать, что  $k_{-1} > 0$ ,  $k_{-i} = 0$ ,  $i = 2, \dots, n$ ). Характеристическое уравнение имеет вид

$$(k + \lambda)^n + k_{-1} \lambda (k + \lambda)^{n-2} - k^n = 0. \quad (1.7.11)$$

Аналогично предыдущему (1.7.11) преобразуется к уравнению

$$z^{n-1} + (\beta + 1)z^{n-2} + z^{n-3} + \dots + 1 = 0, \quad (1.7.12)$$

где  $\beta = k_{-1}/k$  — параметр. При варьировании  $\beta$  в пределах от 0 до  $\infty$ , так же как и (1.7.6), можно выписать в явном виде геометрическое место корней  $z(\beta)$ :

$$n=3: \quad a^2 + b^2 = 1; \quad (1.7.13)$$

$$n=4: \quad b^2 = -a^2 + 1/2 \pm \sqrt{2a + 1/4}; \quad (1.7.14)$$

$$n=5: \quad b^6 + b^4(3a^2 - 1) + b^2(3a^4 - 2a^2 - 2a + 1) + a^6 - a^4 - 2a^3 - 3a^2 = 0. \quad (1.7.15)$$

Геометрическое место  $\lambda(k_{-1})$  для  $n = 5$  и  $k = 1$  изображено на рис. 1.7.3. Видно, что при  $k_{-1} = 0$  корни (1.7.11) расположены на единичной окружности. При росте  $k_{-1}$  они начинают двигаться влево (время релаксации  $\tau$  уменьшается):  $\lambda_* \rightarrow -1$  при  $\beta \rightarrow \infty$ , левые  $\lambda$ , сливаясь при  $k_{-1} \approx 0,95$ ,

дают два действительных корня, один из которых уходит на  $-\infty$  при  $\beta \rightarrow \infty$ , а второй стремится к  $-1$ . Так что наибольшим временем релаксации обладает необратимый цикл (при прочих равных условиях).

Таким образом, проведенный параметрический анализ спектра матрицы  $K$  показывает, что время релаксации  $\tau$  для линейных схем превращений зависит в основном от двух факторов — структурных особенностей схемы (цикличности) и ее размерности (величины  $n$ ). Количественные зависимости  $\tau$  от параметров  $k_i$  могут носить вовсе не монотонный характер. Как правило,  $\tau$  падает с ростом  $k_i$ , однако возможны и обратные эффекты. Влияние обратимости в рассмотренном случае носит естественный характер — при росте  $k_{-i}$   $\tau$  падает. В необратимом цикле  $\tau$  определяется не самой малой константой, а второй по величине.

В заключение отметим, что здесь мы не касались методической стороны вопроса — непосредственного вычисления  $\lambda$  и, в частности  $\lambda_c$ . Эффективные алгоритмы и тексты программ (разработанные Б.В. Алексеевым (см. [274]) для анализа релаксационных характеристик сложных химических реакций приведены в Приложении 2. Предлагаемый подход основан не на решении характеристического уравнения, а на экономной проверке условий устойчивости Рауса и на преобразованиях исходного характеристического уравнения без его непосредственного решения. По определяемым величинам степени устойчивости  $X$  и запаса устойчивости по фазе  $FI$  могут быть легко определены релаксационные характеристики:  $\tau = 1/X$ , декремент затухания  $d = 2\pi \operatorname{tg} FI$  и условный период колебаний  $T = \tau d$ .

### 1.7.2. Нелинейные системы

Исследование "линейных" времен релаксации ( $-1/\operatorname{Re} \lambda$ ) возможно и для нелинейных систем. Однако для них эти характеристики с необходимостью носят локальный характер. Тем не менее их знание уже дает значительную информацию о релаксациях в некоторых (не обязательно малых) окрестностях стационарных состояний. Детальное исследование линейных релаксаций для ряда типовых механизмов, допускающих критические эффекты (множественность стационарных состояний и автоколебания), проведено ниже в гл. 2. Здесь сразу отметим, что алгоритмы и программы, приведенные в Приложении 2, могут быть полезны и при анализе локальных релаксационных характеристик нелинейных систем — при проверке устойчивости того или иного стационарного состояния, вычислении отвечающих ему степени устойчивости и запаса устойчивости по фазе.

При анализе релаксаций для нелинейных систем должны привлекаться существенно нелинейные понятия и методы. В общем случае нестационарную кинетическую модель можно представить в виде

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\alpha}), \quad (1.7.16)$$

где  $\mathbf{x}$  — вектор концентраций;  $\boldsymbol{\alpha}$  — вектор параметров (температура, парциальное давление газообразных веществ, константы скорости стадий и т.п.). Область изменения  $\mathbf{x}$  — выпуклый многогранник реакции  $D$ . Система (1.7.16) обладает тем свойством, что для любых начальных условий  $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}^0 \in D$  ее решение  $\mathbf{x}(t) \in D$  для всех  $t \geq 0$ .

Каждое решение (1.7.16) определяется заданием конкретного значения  $\boldsymbol{\alpha}$

и начальных условий, поэтому будем писать, что  $x = x(t, \alpha, x^0)$ . Стационарное состояние  $x^*$  системы определяется как решение уравнений  $F(x^*, \alpha) = 0$ . Последнее неявным образом задает зависимость  $x^*$  от  $\alpha$ , которая может быть однозначной либо неоднозначной соответственно в случаях единственного стационарного состояния или их множественности. Во втором случае  $x^*$  при изменении  $\alpha$  может меняться "скачком" — могут появляться новые или исчезать старые состояния.

В анализе процессов установления играет основную роль скорее не скорость движения ( $\dot{x}$ ), а само время установления. Для устойчивых линейных систем время релаксации вводится естественным образом как  $\tau = -1/\operatorname{Re} \lambda$ . Ясно, что эта характеристика в нелинейном случае удобна лишь при описании малой окрестности равновесия или стационарного состояния, в которой с достаточной точностью справедливо линейное приближение. Более того, для нелинейных систем действительные части собственных чисел матрицы линейного приближения в равновесии не могут в полной мере характеризовать темп релаксации и выбор временной характеристики, описывающей изменения  $x(t, \alpha, x^0)$  при  $t \rightarrow +\infty$ , может быть неоднозначным [177, 273].

Введем необходимые обозначения и определения<sup>10</sup>. Для фиксированных начальных условий  $x^0 \in D$  и набора параметров  $\alpha \in K_\alpha$  ( $K_\alpha$  — здесь пространство параметров) обозначим предельное множество решения (1.7.16)  $x(t, \alpha, x^0)$  через  $\omega(x^0, \alpha)$ . Это множество состоит из таких точек  $\tilde{x}$ , что  $x(t, \alpha, x^0) \rightarrow \tilde{x}$  при определенной последовательности  $t_i \rightarrow +\infty$ . Подчеркнем, что для нелинейных систем множество предельных точек не всегда состоит из стационарных состояний.

При  $t \rightarrow \infty$  движение стремится к своему предельному множеству; для любого  $\epsilon > 0$  существует такое  $\tau$ , что при  $t > \tau$  точка  $x(t, \alpha, x^0)$  лежит в  $\epsilon$ -окрестности  $\omega(x^0, \alpha)$ . Величина  $\tau$  зависит от  $x^0$  и  $\alpha$ .  $\epsilon$ -Окрестность множества состоит из таких точек  $x$ , что  $\rho(x, \omega) \stackrel{y \in \omega}{\Delta \inf} \|x - y\| < \epsilon$ . Здесь

$\| \cdot \|$  — обычная евклидова норма,  $\Delta$  равенство по определению.

Время релаксации определим как время приближения к предельному множеству. Это не строгое определение. Его формализацию можно провести по-разному. Определим  $\tau_1(x^0, \alpha, \epsilon)$  — время первого попадания движения в  $\epsilon$ -окрестность  $\omega$ -предельного множества

$$\tau_1(x^0, \alpha, \epsilon) = \inf \{ t \geq 0: \rho(x(t, \alpha, x^0), \omega(x^0, \alpha)) < \epsilon \}.$$

Возможно, что при  $t > \tau_1(x^0, \alpha, \epsilon)$  движение выйдет из  $\epsilon$ -окрестности предельного множества, потом снова войдет в нее и т.д. Поэтому определим еще два времени релаксации:  $\tau_2$  (время пребывания движения вне  $\epsilon$ -окрестности предельного множества) и  $\tau_3$  (время окончательного вхождения движения в  $\epsilon$ -окрестность предельного множества):

$$\tau_2(x^0, \alpha, \epsilon) = \operatorname{mes} \{ t \geq 0: \rho(x(t, \alpha, x^0), \omega(x^0, \alpha)) \geq \epsilon \},$$

$$\tau_3(x^0, \alpha, \epsilon) = \inf \{ t \geq 0: \rho(x(t', \alpha, x^0), \omega(x^0, \alpha)) < \epsilon \text{ при } t' > t \}.$$

Здесь  $\operatorname{mes}$  — мера Лебега (на прямой — длина).

<sup>10</sup> Наиболее полное изложение математической теории медленных релаксаций динамических систем, развитой А.Н. Горбанем и В.М. Чересизом [177], дано в монографии [35, гл. 3].

Область изменения  $x$  (балансный многогранник) компактна. Поэтому  $\tau_{1,2,3} < \infty$  для любых  $x^0$ ,  $\alpha$  и  $\epsilon > 0$ . Справедливы неравенства  $\tau_1 \leq \tau_2 \leq \tau_3$ . Пусть число  $\epsilon > 0$  фиксировано. Тогда для любых  $x^0$ ,  $\alpha$  времена релаксации конечны. Однако они могут быть неограничены как функции переменных  $x^0$ ,  $\alpha$ . В этом случае и будем говорить о медленных релаксациях.

Скажем, что динамическая система (1.7.16) имеет  $\tau_i$ -медленные релаксации, если для некоторого  $\epsilon > 0$  функция  $\tau_i(x^0, \alpha, \epsilon)$  аргументов  $x^0$ ,  $\alpha$  не ограничена сверху, т.е. для любого  $t > 0$  существуют такие  $x^0$ ,  $\alpha$ , что  $\tau_i(x^0, \alpha, \epsilon) > t$ . Необходимые и достаточные условия медленных релаксаций получены в [177, 273]. Одна из возможных причин медленных релаксаций — бифуркации предельных множеств. Бифуркации здесь — нарушения непрерывной зависимости  $\omega(x^0, \alpha)$ . К медленным релаксациям приводят такие нарушения непрерывности, при которых скачком появляются новые предельные точки (или целые множества).

В теории катастроф (популярное изложение см. в [275, 276], а приложения в [277, 278]) хорошо известен эффект критического замедления. Вблизи точки бифуркации должны иметь место медленные переходные процессы. Однако детальное изучение медленных релаксаций показывает, что они связаны с нарушениями непрерывности функции  $\omega(x^0, \alpha)$  от двух наборов переменных —  $x^0$  и  $\alpha$  (начальных данных и параметров). В традиционном подходе изучаются только бифуркации при изменении параметров.

Дадим точную формулировку необходимых и достаточных условий  $\tau_3$ -медленных релаксаций (они наиболее важны).

У системы (1.7.16)  $\tau_3$ -медленные релаксации существуют тогда и только тогда, когда выполнено хотя бы одно из двух условий: 1) функция  $\omega(x^0, \alpha)$  не является полунепрерывной снизу в  $D \times K_\alpha$ ; 2) при некотором  $\alpha \in K_\alpha$  в  $D$  существует целое движение, которое не является положительно устойчивым по Пуассону, а  $\pm$ -предельные множества которого (предельные при  $t \rightarrow \pm\infty$ , обычно знак + опускаем) имеют непустое пересечение [177].

Поясним, что функция  $\omega(x^0, \alpha)$  не является полунепрерывной снизу, если существуют такие точки  $x^0 \in D$ ,  $\alpha \in K_\alpha$ ,  $x^* \in \omega(x^0, \alpha)$ , последовательности  $x_i^0 \rightarrow x^0$ ,  $\alpha_i \rightarrow \alpha$  и число  $\delta > 0$ , что при любом  $i = 1, 2, \dots$   $\rho(x^*, \omega(x_i^0, \alpha_i)) > \delta$ . Пусть  $x^0 \in D$ ,  $\alpha \in K_\alpha$ . Соответствующее движение в  $D$  называется целым, если  $x(t, \alpha, x^0) \in D$  при всех  $t \in (-\infty, \infty)$ . Как правило, далеко не для всех  $x^0$ ,  $\alpha$  движение целое. Обычно можно гарантировать только то, что  $x(t, \alpha, x^0) \in D$  при  $t \geq 0$ . Движение называется положительно устойчивым по Пуассону, если  $x^0 \in \omega(x^0, \alpha)$ . Условию 2) удовлетворяет, например, петля — движение, которое идет от неподвижной точки к ней же.

Далее в гл. 2 при анализе времен релаксации реакции CO на Pt рассматривается только время релаксации  $\tau_3$ .

Простым примером медленной релаксации может служить поведение системы (1.7.16), если бифуркация предельного множества связана с появлением новых стационарных состояний. Если начальные условия  $x^0$  попадают в область притяжения появляющегося нового состояния, то время релаксации из этих начальных условий к старому стационарному состоянию стремится к бесконечности при приближении  $\alpha$  к своим бифуркационным значениям.



Для гладких грубых двумерных систем нетрудно оценить меру (площадь) области длительных задержек  $\mu_i(t) = \text{mes} \{x \in D: \tau_i(x, \epsilon) > t\}$  при фиксированном достаточно малом  $\epsilon$  и больших  $t$  ( $\alpha$  фиксированно). Асимптотика  $\mu_i(t)$  при  $t \rightarrow \infty$  не зависит от  $i$  и  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \mu_i(t) = -\min \{\kappa_1, \dots,$

$\kappa_n\}$ , где  $n$  — число неустойчивых предельных движений (неподвижных точек и циклов) в  $D$ , а числа  $\kappa_i$  определяются следующим образом.

Обозначим  $B_1, \dots, B_n$  неустойчивые предельные движения, лежащие в  $D$ . Тогда если: 1.  $B_i$  — неустойчивый узел или фокус, то  $\kappa_i$  — след матрицы линейного приближения в точке  $B_i$ ; 2.  $B_i$  — седло, то  $\kappa_i$  — положительное собственное число матрицы линейного приближения в этой точке; 3.  $B_i$  — неустойчивый предельный цикл, то  $\kappa_i$  — характеристический показатель цикла (см. [279, с. 111]).

Значит, площадь области начальных условий, исходя из которых движение испытывает длительную задержку, ведет себя при больших временах задержки  $t$  как  $\exp(-\kappa t)$ , где  $\kappa = \min \{\kappa_1, \dots, \kappa_n\}$ . Если  $\kappa$  мало (система близка к бифуркации [279, 280]), то  $\mu_i(t)$  убывает при больших  $t$  довольно медленно. Здесь можно обнаружить аналогию с "линейным" временем релаксации к неподвижной точке  $\tau_{\text{л}} = -1/\max \text{Re} \lambda$ . При  $\text{Re} \lambda \rightarrow 0$   $\tau_{\text{л}} \rightarrow 0$ . Однако есть и существенное отличие. В частности, в  $\tau_{\text{л}}$  входят собственные числа матрицы линейного приближения в той (устойчивой) точке, к которой идет движение, а оценку асимптотики  $\mu_i$  определяет неустойчивая точка, вблизи которой движение задерживается. Геометрическая иллюстрация этой особенности приведена на рис. 1.7.4.

Вообще говоря, в типичных ситуациях для двумерных систем, зависящих от параметра, особенность в  $\tau_{\text{л}}$  влечет наличие особенностей у времен релаксации  $\tau_i$ . Обратное неверно. Пример тому дают задержки движений вблизи неустойчивых неподвижных точек (см. рис. 1.7.4). Кроме того, для систем более высокой размерности ситуация усложняется еще больше — грубые системы перестают быть "типичными" (см. [281]), а предельное поведение даже для грубых систем не сводится к стремлению движения к неподвижной точке или предельному циклу (возможны "странные" аттракторы). Поэтому область разумной применимости оценки свойств переходных процессов с помощью  $\tau_{\text{л}}$  в этом случае еще более сужается. Правда при рассмотрении возмущений, которые приводят к огрублению динамики, ситуация существенно упрощается. Как показано А.Н. Горбанем [282], соотношение медленных релаксаций в возмущенной системе такое же, как и в гладких грубых двумерных системах.

В качестве примера проанализируем особенности времени релаксации для простейшего автокаталитического триггера (см. гл. 2):  $A + Z \xrightleftharpoons[-1]{1} AZ,$

$AZ \xrightarrow{2} 3Z + B$ . Этой схеме отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\dot{x} = k_1 p_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2,$$

где  $z = 1 - x$ ;  $p_1$  — параметр. Сравнение зависимости времени релаксации,

вычисляемое по формуле  $\tau = \left( \int_0^\infty (x(t) - x_\infty) dt \right) / (x_0 - x_\infty)$  от начальных

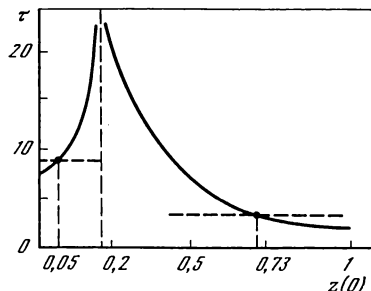
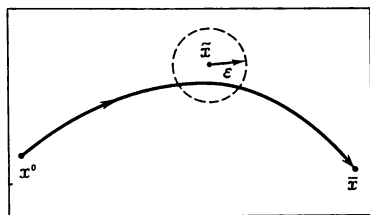


Рис. 1.7.4. Релаксация системы из начальных условий  $x^0$  к устойчивому стационарному состоянию  $\tilde{x}$

Стационарное состояние  $\tilde{x}$  неустойчиво. Пунктиром показана  $\epsilon$ -окрестность  $\tilde{x}$

Рис. 1.7.5. Зависимость времени релаксации от начальных условий

Пунктир отвечает линейному времени  $\tau_{\text{л}}$

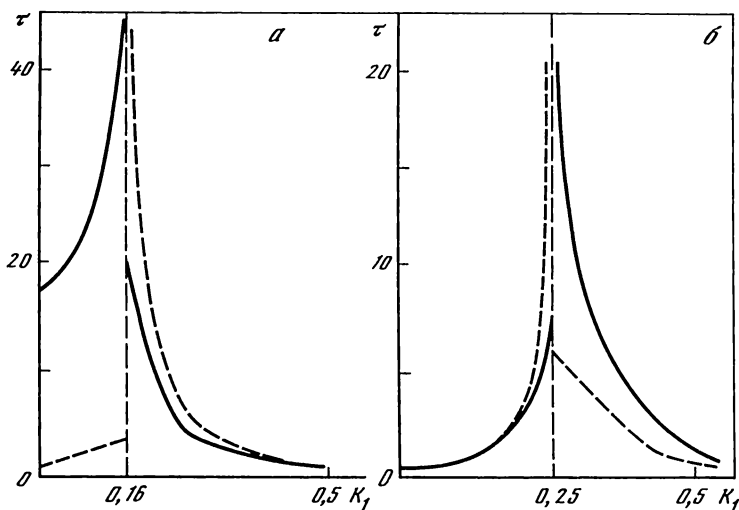


Рис. 1.7.6. Зависимость времени релаксации от параметра  $K_1$

$a - z(0) = 0$ ;  $b - z(0) = 1$ .  $k_2 = 1$ ,  $k_{-1} = 0,008$

Пунктир отвечает линейному времени  $\tau_{\text{л}}$

условий  $x(0) = x_0$  ( $x_{\infty}$  — стационарное состояние) с "линейным" временем  $\tau_{\text{л}} = -1/\lambda$  показывает (рис. 1.7.5), что  $\tau \approx \tau_{\text{л}}$  в достаточно протяженной окрестности соответствующего стационарного состояния  $x_{\infty}$ . Естественно, это различие наибольшее в окрестности неустойчивого стационарного состояния, разделяющего области притяжения устойчивых стационарных состояний. На рис. 1.7.6 приведены зависимости  $\tau$  и  $\tau_{\text{л}}$  от параметра. Видно, что наибольшее отличие  $\tau$  от  $\tau_{\text{л}}$  характерно для бифуркационных значений параметра.

Резюмируя сказанное в данном разделе, сделаем следующие выводы.

1) Для линейных механизмов наибольшее возможное время релаксации  $\tau$  существенно зависит от числа реагентов и с ростом  $n$  растет, как  $n^2$ . Поэтому для небольших  $n$  утверждение, что  $\tau$  определяется константой

скорости элементарной реакции (но не самой малой в цикле, а второй по величине  $k_i$ ), близко к истине. Однако при достаточно больших  $n$   $\tau$  может быть существенно меньше обратной величины характерной константы скорости. При этом зависимость  $\tau$  от этой величины может быть немонотонной<sup>11</sup>.

2) Для нелинейных систем медленные релаксации в кинетической области уже могут наблюдаться и для реакций с небольшим числом реагентов. Одна из возможных здесь причин медленных релаксаций ( $\tau$  может быть неограниченно большим в отличие от линейных систем, для которых  $\tau$  всегда конечно) — бифуркации предельных множеств (в частности, стационарных состояний). При этом необходимо изучать зависимость предельного множества как от параметров, так и от начальных данных. Именно нарушение его совместной непрерывности по  $x^0$  и  $k$  и приводит к медленным релаксациям.

3) Ввиду большого количества различных несводимых друг к другу медленных релаксаций важно, наблюдая их в эксперименте, попытаться понять, какое именно время релаксации велико. При этом нужно учитывать, что возмущения огрубляют ситуацию — соотношение медленных релаксаций в возмущенной системе таково же, как и в гладких грубых двумерных системах.

4) Не всегда следует искать "сторонние" причины медленных релаксаций — в первую очередь надо выяснить, нет ли в системе медленных релаксаций кинетического происхождения.

---

<sup>11</sup> Еще раз подчеркнем, что немонотонность  $\tau$  обусловлена спецификой каталитической реакции — ее цикличности. Перефразируя А.М. Молчанова ([283, с. 134–141]), скажем, что природа хоть не придумала колеса, зато создала каталитический цикл.

### ПРОСТЫЕ МОДЕЛИ

Выше в разд. 1.4 сформулированы общие необходимые условия множественности стационарных состояний (ст.с.) химической системы в кинетической области — это наличие в детальном механизме реакции стадий взаимодействия различных веществ. В данной главе проанализированы различные типовые модели изучаемых критических явлений (множественность ст.с., гистерезисы, автоколебания, медленные релаксации и т.п.) для модельных и некоторых реальных систем. Так, построены в некотором смысле простейшие модели критических явлений нетепловой природы; исследовано число ст.с. для кинетических моделей трехстадийных каталитических механизмов общего вида; предложена модель автоколебаний в реакции ассоциации; для типовых механизмов проанализированы линейные времена релаксации к ст.с. Из конкретных реакций рассмотрены каталитическое окисление СО и холоднопламенное горение смеси углеводородов. В первом случае построена область множественности ст.с. и выявлены особенности времен релаксации. Во втором — предложена достаточно простая модель автоколебаний уже термокинетической природы.

#### 2.1. ТИПОВЫЕ МОДЕЛИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НЕТЕПЛОВОЙ ПРИРОДЫ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В данном разделе в достаточно сжатом виде будет продемонстрирован своего рода "зоопарк" типовых моделей критических явлений. Здесь выделены два семейства кинетических моделей — с автокатализом и без него. И там и тут показаны простейшие виды каталитических схем превращений, допускающие три ст.с. и автоколебания; каталитические и автокаталитические триггеры и осцилляторы. Изложение основывается на результатах цикла наших работ по простым механизмам критических явлений нетепловой природы в кинетической области, опубликованных в [139–151, 170, 284–293]. Заметим, что некоторые достаточно простые схемы превращений, допускающие множественность ст.с. и автоколебания в изотермических условиях, рассматривались также в работах [294–297], причем в [296, 297] были повторены отдельные результаты более ранних публикаций [139–144].

### 2.1.1. Простейшие модели без автокатализа

**Каталитические триггеры.** Простейшей схемой каталитической реакции, допускающей три ст.с. (два неустойчивых и одно устойчивое) является следующая:

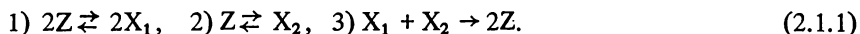
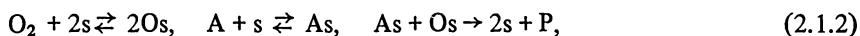


Схема (2.1.1) не содержит автокаталитических стадий типа  $A + X \rightarrow 2X$ , поэтому для интерпретации множественности ст.с. необходимо как минимум три стадии и два независимых вещества. В (2.1.1)  $Z$  имеет смысл катализатора, а  $X_1, X_2$  — промежуточных веществ. Например, механизм каталитического окисления некоторого вещества, согласно (2.1.1), можно представить в виде



где  $s$  — свободное место на поверхности катализатора;  $P$  — продукт реакции,  $Os, As$  — адсорбированные вещества. Если количества  $O_2$  и  $A$  постоянны (что часто справедливо с хорошей степенью точности), то относительно  $s, Os, As$  схема превращений аналогична (2.1.1). Механизм (2.1.2), по существу, представляет давно известный механизм Лэнгмюра—Хиншельвуда. Однако только относительно недавно стало ясно, что он является простейшим каталитическим триггером — системой с двумя устойчивыми ст.с. Математические средства, которые были использованы для этого, вполне элементарны. Вместе с тем удалось получить новое знание, так как исследование кинетической модели, отвечающей этому механизму, проводилось с хорошо осознанной целью — поиском множественности ст.с.

Схеме (2.1.1) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x_1^2 - k_3 x_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2, \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

где  $z = 1 - x_1 - x_2$ ,  $x_1, x_2$  — концентрации соответственно  $Z, X_1, X_2$ ;  $k_i$  — константы скорости реакций. Решения динамической системы (2.1.3) определены в симплексе реакции

$$S = \{x_1, x_2: x_1, x_2 \geq 0, x_1 + x_2 \leq 1\}, \quad (2.1.4)$$

который является инвариантной областью для (2.1.3), т.е. если начальные условия  $x_1(0), x_2(0) \in S$ , то решения  $x_1(t), x_2(t) \in S$  для всех  $t > 0$ . Последнее гарантирует для (2.1.3) существование в  $S$  по крайней мере одного ст.с. В силу нелинейности (2.1.3) их может быть, вообще говоря, до четырех. Ситуация четырех ст.с. реализуется при  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . В этом случае существует два граничных (на границе области  $S$ ) ст.с. и, если  $k_3(2k_1 - k_2)^2 > 8k_1 k_2^2$ , два внутренних ст.с.

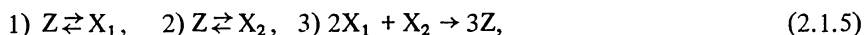
Детальный анализ ст.с. системы (2.1.3) проведен в [141–143]. Здесь мы лишь отметим, что при  $k_{-1}, k_{-2} \neq 0$  в  $S$  существует либо одно, либо три ст.с. Граница области множественности ст.с. в пространстве параметров  $k_i$  может быть выписана в явном виде [289]. Так, при  $k_1 = k_2 = 1, k_3 = 10, k_{-1} = k_{-2} = 0,01$  система (2.1.3) имеет в  $S$  три ст.с. Два из них устойчивы и одно неустойчиво. Автоколебаний система (2.1.3) описывать не может, так как для нее выполняется критерий Бендиксона отсутствия пре-

дельных циклов. Поэтому механизм (2.1.1) и может быть назван простейшим каталитическим триггером.

Открытие того, что механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда (2.1.2) является простейшим механизмом каталитической реакции, допускающей три ст.с. поверхности катализатора, связано с почти детективной историей. Когда нами было заявлено, что схема (2.1.1) дает множественность ст.с., один весьма активный и уверенный в себе наш коллега, в совершенстве владеющий искусством прямого общения с ЭВМ, решил нас проверить. Случайным образом меняя параметры  $k_i$ , а их в модели (2.1.3) пять, ему за три ночи, проведенных за пультом машины, не удалось обнаружить трех ст.с. Этого оказалось достаточным для того, чтобы объявить нас чуть ли не фальсификаторами. Однако после того, как был предъявлен приведенный выше набор параметров, инцидент был исчерпан. Неудача нашего ревизора вполне понятна. Дело в том, что в пространстве параметров область множественности ст.с., как правило, весьма узкая, хотя она может быть даже бесконечно протяженной. Поэтому случайно попасть в нее трудно. Для этого нужны предварительные оценки и знание специальных приемов поиска, т.е. предварительный качественный анализ модели.

После того как множественность ст.с. для (2.1.3) найдена, эта процедура кажется тривиальной. При  $k_{-1} = k_{-2} = 0$  существует два граничных ст.с., а еще два внутренних ст.с. находятся как решения квадратного уравнения. Малое изменение констант  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$  ситуацию сохраняет — устойчивое граничное ст.с. смещается внутрь симплекса реакции  $S$ , а неустойчивое — вне его. Внутри  $S$  становится три ст.с. Свободно варьируемых параметров при  $k_{-1} = k_{-2} = 0$  всего два ( $k_1$  и  $k_2$ , без ограничения общности можно принять  $k_3 = 1$ ), а область множественности на плоскости  $(k_1, k_2)$  легко выписывается из условия существования действительных корней соответствующего квадратного уравнения. Описанный случай отчасти объясняет и то, почему в давно известном адсорбционном механизме (2.1.2) только недавно была обнаружена множественность ст.с.

Выделим наряду с (2.1.1) еще один простой механизм

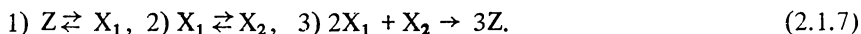


кинетическая модель которого

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= k_1 z - k_{-1} x_1 - 2k_3 x_1^2 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1^2 x_2, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

допускает несколько ст.с. Как и выше, наиболее простой случай отвечает необратимости первых двух стадий ( $k_{-1} = k_{-2} = 0$ ). Здесь всегда существует два граничных ст.с. и при определенном соотношении параметров еще два ст.с. внутри  $S$ . При  $k_{-1}$ ,  $k_{-2} \neq 0$  граничных ст.с. нет, а внутри  $S$  существует одно либо три ст.с.

Существует еще один трехстадийный механизм, допускающий множественность ст.с.:



Он отличается от (2.1.1), (2.1.5) характером первых двух стадий. В пер-

вом случае они имеют вид двух параллельных реакций, а во втором — последовательных. Соответствующая (2.1.7) кинетическая модель имеет вид

$$\begin{aligned}\dot{z} &= -k_1 z + k_{-1} x_1 + 3k_3 x_1^2 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1^2 x_2, \\ x_1 &= 1 - x_2 - z.\end{aligned}\tag{2.1.8}$$

Например, при наборе параметров  $k_1 = 3$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10$ ,  $k_{-1} = k_{-2} = 0,01$  система (2.1.8) имеет в  $S$  три ст.с. (как и выше) — два устойчивых и одно неустойчивое.

Приведенные модели критических явлений нетепловой природы в каталитических реакциях в кинетической области являются простейшими в том смысле, что они минимальны как по числу независимых компонент (два), так и по нелинейности. В (2.1.1) две бимолекулярные реакции, а в (2.1.5), (2.1.7) одна тримолекулярная. Без автокаталитических стадий множественность ст.с. может быть описана в рамках как минимум трех-стадийных механизмов. Для описания автоколебаний необходимо либо предполагать возможность автокатализа, либо увеличить число независимых компонент.

**Каталитические осцилляторы.** В экспериментах последнего времени для ряда гетерогенных каталитических реакций найдены автоколебания скорости реакции чисто кинетического происхождения (см., например, [36–38]). Имеется уже несколько типов моделей, интерпретирующих эти явления. При их построении обычно делаются некоторые дополнительные предположения. Так, в [36] вводится нелинейность типа  $\exp(x)$ , а в [298] рассматривается схема реакции, содержащая автокаталитические стадии. Выше уже отмечалось, что модели (2.1.3), (2.1.6), (2.1.8) описывать автоколебаний не могут. Однако, как показано в [147–151], добавление к стадиям 1)–3) так называемой буферной стадии



позволяет предложить кинетическую модель, имеющую автоколебания<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= 2k_1 z - 2k_{-1} x_1^2 - k_3 x_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_4 z - k_{-4} x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3.\end{aligned}\tag{2.1.10}$$

При значении параметров  $k_1 = 2,5$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_{-2} = 0,1$ ,  $k_4 = 0,0675$ ,  $k_{-4} = 0,022$  система (2.1.10) имеет единственное и неустойчивое ст.с., а так как для нее симплекс реакции

$$S = \{x_1, x_2, x_3: x_1, x_2, x_3 \geq 0, x_1 + x_2 + x_3 \leq 1\}\tag{2.1.11}$$

является инвариантной областью, то система (2.1.10) в этом случае имеет автоколебания.

<sup>1</sup> Впервые использовать буферную стадию для описания автоколебаний скорости химической реакции предложил Г. Айгенбергер [298]. Однако ряд его допущений вызывает возражения. Критический анализ его модели сделан Д. Линчем и С. Ванке [299].

Буферная стадия (2.1.9) может быть интерпретирована, например, как обмен активными местами поверхности и объема катализатора, как его обратимое отравление и т.п. Введение в рассмотрение буферной стадии не является необходимым условием возникновения автоколебаний. Однако ее использование позволяет просто и наглядно организовать в соответствующей кинетической модели незатухающие колебания.

Другие простые механизмы без автокаталитических стадий, допускающие автоколебания в кинетической области, построены в [148, 149]. Так, если механизм (2.1.1) будет дополнен буферной стадией вида



то соответствующая ему кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_{-2} - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_4z^2 - k_{-4}x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3, \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

внутри области

$$S = \{x_1, x_2, x_3: x_1, x_2, x_3 \geq 0, x_1 + x_2 + 2x_3 \leq 1\} \quad (2.1.14)$$

имеет единственное и неустойчивое ст.с., например при значениях параметров:  $k_1 = 44,4$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 10^{-2}$ ,  $k_3 = 0,444$ ,  $k_4 = 0,444 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{-4} = 10^{-6}$ . На границе области (2.1.14) при этих  $k_i$  имеется еще одно ст.с. системы (2.1.13):  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$ ,  $x_3 = 0$ , которое, однако, неустойчиво. Поэтому система (2.1.13) имеет в области  $S$  автоколебания ( $S$ , как и раньше, является инвариантным множеством для рассмотренной динамической системы).

Если (2.1.1) дополнить буферной стадией вида



то кинетическая модель, отвечающая схеме (2.1.1) + (2.1.15),

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2 - k_4x_1 + k_{-4}x_3, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_4x_1 - k_{-4}x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3, \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

например при значениях параметров:  $k_1 = 1,6 \cdot 10^2$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 12$ ,  $k_{-2} = 1$ ,  $k_3 = 1,6 \cdot 10^2$ ,  $k_4 = 0,14$ ,  $k_{-4} = 5 \cdot 10^{-3}$ , имеет внутри области (2.1.11) единственное неустойчивое ст.с., что, как и раньше, гарантирует существование автоколебаний.

Аналогичные каталитические осцилляторы могут быть получены на основе схем (2.1.5) и (2.1.7) путем добавления к ним буферных стадий типа (2.1.9), (2.1.12), (2.1.15). Так, если к (2.1.7) добавить стадию (2.1.15), то математическая модель

$$\begin{aligned} \dot{z} &= -k_1z + k_{-1}x_1 + 3k_3x_1^2x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1^2x_3, \end{aligned}$$



$$\dot{x}_3 = k_4 x_1 - k_{-4} x_3, \quad (2.1.17)$$

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3 - z$$

в области (2.1.11) имеет автоколебания, например при значениях параметров:  $k_1 = 3$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 1,2$ ,  $k_{-2} = 0,05$ ,  $k_3 = 324$ ,  $k_4 = 0,03$ ,  $k_{-4} = 10^{-3}$ . При добавлении к схеме (2.1.7) стадии (2.1.9) соответствующая кинетическая модель при этих же значениях  $k_i$  также допускает автоколебания.

Все приведенные наборы параметров  $k_i$ , обеспечивающих наличие автоколебаний, характеризуются тем, что константы буферных стадий ( $k_4$ ,  $k_{-4}$ ) значительно меньше остальных констант (за исключением  $k_{-1}$ , которая в (2.1.13), (2.1.16), (2.1.17) для простоты принималась равной нулю). Это приводит к тому, что автоколебания носят релаксационный характер; участки медленного изменения решений соответствующих кинетических моделей сменяются быстрыми движениями. Численные расчеты показывают, что период колебаний составляет величину порядка  $1/k_{-4}$ . Это разделение движений может быть еще резче выражено при уменьшении в одинаковое число раз  $k_4$ ,  $k_{-4}$  (при этом соответственно растет период колебаний). При увеличении  $k_4$ ,  $k_{-4}$  или при нарушении определенного соотношения между ними колебания могут исчезнуть.

Для всех рассмотренных моделей автоколебания получены для случая единственного и неустойчивого ст.с. Однако они могут существовать и в других ситуациях. Как показывает детальный анализ параметрического портрета кинетической модели (2.1.10), проведенный в Приложении 3, она может иметь 23 различных типа динамического поведения. На плоскости двух выделенных параметров построенные линии локальных и нелокальных бифуркаций ограничивают 23 области, каждой из которых отвечает определенный тип фазового портрета системы. Автоколебания могут существовать и при наличии трех ст.с., при этом могут быть как устойчивые, так и неустойчивые предельные циклы.

### 2.1.2. Простейшие модели с автокатализом

**Автокаталитический триггер.** Для описания множественности ст.с. выше использовали модели, отвечающие трехстадийным механизмам с двумя независимыми веществами. Предположение об автокатализе позволяет дать еще более простые модели. Пусть схема превращений имеет вид<sup>2</sup>



Ей отвечает кинетическая модель

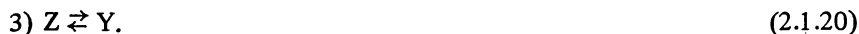
$$\dot{x} = k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2, \quad z = 1 - x, \quad (2.1.19)$$

<sup>2</sup> Схема, близкая (2.1.18), была предложена Ф. Шлögлем (Schlögl F., // Ztschr. Phys. 1971. Vol. 248. P. 446; 1972. Vol. 253. P. 147; Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1980. Bd. 84, S. 351) для интерпретации неравновесного фазового перехода. Автокаталитические стадии типа (2.1.8) фигурируют в известных моделях "брюсселятора", "орегонатора" и т.п., развиваемых И. Пригожиным и его школой. Для гетерогенного катализа близкую модель (2.1.18) использовали В.В. Барелко и сотр. [29, 30, 164, 165]. Впрочем, важная роль стадий разветвления типа (2.1.8) в кинетике цепных реакций в свое время подчеркивалась и Н.Н. Семеновым [3].

которая аналогично (2.1.1) может быть названа простейшим автокаталитическим триггером — в определенной области параметров  $k_i$  (см. [150, 289]) уравнение (2.1.19) допускает три ст. с.  $\in [0, 1]$  (два устойчивых и одно неустойчивое). Область множественности ст.с., как и выше, может быть выписана в явном виде. Например, при  $k_1 = \frac{3}{16}$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 1$  три ст.с. имеют следующие значения:  $x_1 = 1$ ,  $x_2 = \frac{3}{4}$ ,  $x_3 = \frac{1}{4}$ . Если  $k_{-1} \neq 0$ , то уже внутри отрезка  $[0, 1]$  стационарное значение  $x$  имеет либо одно, либо три значения.

Выделенная нами схема каталитической реакции (2.1.18), допускающей три ст.с., является простейшей по сравнению с механизмами, используемыми в литературе (см., например, [26]). Она минимальна как по числу независимых веществ (одно), так и по нелинейности (три). Кроме того, в модели (2.1.19) без ограничения общности всегда можно считать  $k_2 = 1$ , поэтому при  $k_{-1} = 0$ , что не приводит к исчезновению эффекта, остается всего один свободный параметр  $k_1$ . Так что любое отклонение от (2.1.18) означает либо ее усложнение за счет дополнительных предположений, либо ведет к потере эффекта. В этом смысле механизм (2.1.18) и назван простейшим автокаталитическим триггером. В рамках модели (2.1.19) нелинейный эффект — множественность ст.с. — обусловлен лишь нелинейностью химического воздействия.

**Автокаталитические осцилляторы.** Механизм (2.1.18), как и выше, дополним буферной стадией



Схеме (2.1.18) + (2.1.20) отвечает кинетическая модель [150]

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2 = P(x, y), \\ \dot{y} &= k_3 z - k_{-3} y = Q(x, y), \\ z &= 1 - x - y. \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

Областью определения решений (2.1.21) является треугольник

$$S = \{x, y: x, y \geq 0, x + y \leq 1\}. \quad (2.1.22)$$

Уравнения стационарности для (2.1.21)

$$P(x, y) = Q(x, y) = 0, \quad (2.1.23)$$

исключая из  $Q(x, y) = 0$   $y = (1-x) k_3 / (k_3 + k_{-3})$ , можно представить в виде

$$F(x, k_1, k_{-1}) = 0, \quad (2.1.24)$$

где, кроме  $x$ , выделены два параметра  $k_1, k_2$ , в плоскости изменения которых мы в явном виде построим характерные бифуркационные кривые:  $L_\Delta$  — линию кратности ст.с. и  $L_\sigma$  — линию нейтральности ст.с. Линия  $L_\Delta$  отвечает нулю якобиана системы (2.1.23) в ст.с. ( $\Delta = 0$ ), а линия  $L_\sigma$  — нулю следа матрицы Якоби в ст.с. ( $\sigma = 0$ ). Взаимное расположение  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  на плоскости варьируемых параметров дает картину локальных бифуркаций ст.с. —  $L_\Delta$  ограничивает область множественности ст.с., а  $L_\sigma$  определяет смену типа устойчивости ст.с. (детали разбиения параметрического портрета кривыми  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  см., например, в Приложении 3).

В силу специфики системы (2.1.23)  $k_1$  входит в (2.1.24) линейно, тогда (2.1.24) можно записать в виде

$$k_1 = \varphi_1(k_{-1}, x). \quad (2.1.25)$$

Линия  $L_\Delta$  задается еще условием

$$\Delta(x, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.1.26)$$

Подставляя (2.1.25) в (2.1.26), окончательно получаем

$$k_{-1} = \varphi_{-1}(x). \quad (2.1.27)$$

Функции  $\varphi_1(k_{-1}, x)$  и  $\varphi_{-1}(x)$  легко могут быть выписаны в явном виде в силу линейности  $F(x, k_1, k_{-1})$  и  $\Delta(x, \varphi_1(k_{-1}, x), k_{-1})$  относительно  $k_1$  и  $k_{-1}$ . Таким образом, на плоскости параметров  $(k_1, k_{-1})$  кривая кратности ст.с.  $L_\Delta$  выписывается в параметрическом виде

$$\begin{aligned} k_{-1} &= \varphi_{-1}(x), \quad 0 < x < 1, \\ k_1 &= \varphi_1(\varphi_{-1}(x), x), \end{aligned} \quad (2.1.28)$$

где  $x$  выступает в роли параметра.

Для построения линии  $L_\sigma$  уравнение стационарности (2.1.25) должно быть дополнено условием

$$\sigma(x, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.1.29)$$

Аналогично (2.1.28) легко получить параметрическое задание кривой  $L_\sigma$ :

$$\begin{aligned} k_{-1} &= f_{-1}(x), \quad 0 < x < 1, \\ k_1 &= \varphi_1(f_{-1}(x), x), \end{aligned} \quad (2.1.30)$$

где  $f_{-1}$  отвечает  $\sigma(x, \varphi_1(k_{-1}, x), k_{-1}) = 0$ .

Дадим конкретные выражения для  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  на плоскости параметров  $(k_1, k_{-1})$ .

$$\begin{aligned} L_\Delta: k_{-1} &= \frac{k_2 k_{-3}^2}{(k_3 + k_{-3})(k_3 x + k_{-3})} (1-x)(2x-1), \\ k_1 &= k_{-1} \frac{k_3 + k_{-3}}{k_{-3}(1-x)} x + \frac{k_2 k_{-3}}{k_3 + k_{-3}} x(1-x); \\ L_\sigma: k_{-1} &= (k_2 k_{-3} x^2 \left(1 - 2 \left(\frac{k_3}{k_{-3}} + 1\right) x\right) - k_3 k_{-3} x - k_{-3}^2 x + \\ &+ k_2 k_3 x^3) / (k_{-3} - k_3 x), \\ k_1 &= (k_{-1} (k_{-3} - k_{-3} x - k_3 x) + k_2 k_{-3} x^2 - k_2 k_{-3} x^3 - k_2 k_3 x^2) / (k_{-3} x). \end{aligned}$$

Уравнения стационарности (2.1.23) можно записать и для другой переменной, например  $z$ . В этом случае соответствующие параметрические зависимости в качестве параметра будут содержать  $z$ .

Пример расположения  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  на плоскости  $(k_1, k_{-1})$  дан на рис. 2.1.1<sup>3</sup>. Так, при значениях параметров  $k_1 = 0,12$ ,  $k_{-1} = 0,01$ ,  $k_2 =$

<sup>3</sup> В расчетах принимали участие Т.П. Пушкарева и Л.В. Скирдачева.

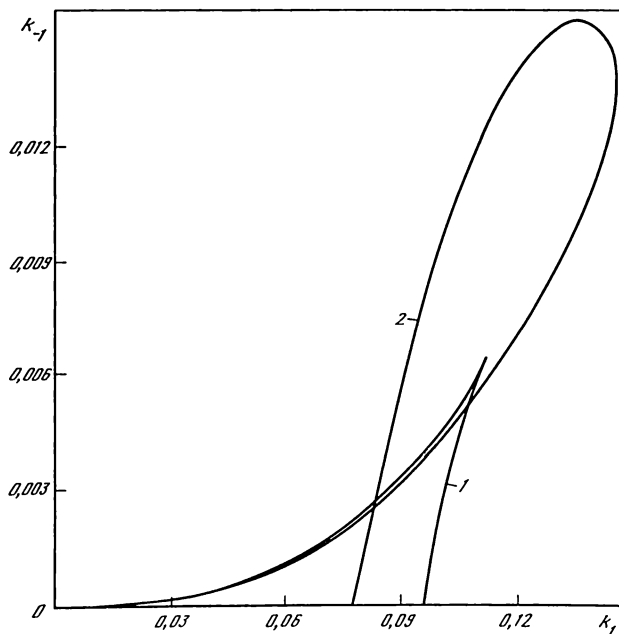


Рис. 2.1.1. Линии локальных бифуркаций на плоскости  $(k_1, k_{-1})$   
 1 —  $L_\Delta$ ; 2 —  $L_\sigma$ .  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 0,0032$ ;  $k_{-3} = 0,002$

$= 1$ ,  $k_3 = 0,0032$ ,  $k_{-3} = 0,002$  имеется единственное неустойчивое ст.с., что гарантирует для (2.1.21) наличие в области (2.1.22) автоколебаний.

Совершенно аналогично (2.1.28) и (2.1.30) можно в явном виде выписать кривые  $L_\Delta$ ,  $L_\sigma$  и в плоскостях других параметров. Например, достаточно простые выражения получаются для плоскости  $(k_1, k_3)$ . Здесь же заметим, что бифуркационные кривые  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  могут быть представлены в параметрическом виде и для механизмов, отвечающих простейшим каталитическим осцилляторам (2.1.10), (2.1.13), (2.1.16), (2.1.17). Линейность правых частей рассмотренных систем дифференциальных уравнений относительно параметров  $k_i$ , что является достаточно общей ситуацией в химической кинетике, позволяет обходить вычислительные трудности построения бифуркационных кривых  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$ .

Другой пример автокаталитического осциллятора дает механизм (2.1.18), дополненный буферной стадией



Схеме (2.1.18) + (2.1.31) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2, \\ \dot{y} &= k_3 z^2 - k_{-3} y, \\ z &= 1 - x - 2y. \end{aligned} \quad (2.1.32)$$

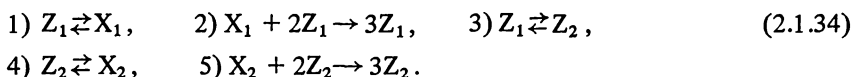
Решения (2.1.32) определены в треугольнике

$$S = \{x, y: x, y \geq 0, x + 2y \leq 1\}. \quad (2.1.33)$$

Бифуркационные кривые  $L_\Delta$ ,  $L_\sigma$ , как и выше, могут быть выписаны в явном виде. Наиболее простые выражения удастся получить для плоскостей параметров  $(k_1, k_{-1})$  и  $(k_1, k_3)$ . Система (2.1.32), например, при значениях  $k_1 = 0,185$ ,  $k_{-1} = 0,014$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 0,0032$ ,  $k_{-3} = 0,002$  имеет автоколебания. Расчеты показывают, что с любых начальных условий из области (2.1.33) решения  $x(t)$ ,  $y(t)$  стремятся к некоторому предельному циклу. Колебания носят релаксационный характер.

Стадия 2) в рассмотренной схеме (2.1.18) + (2.1.20) является автокаталитической по Z. Она тримолекулярна. Ее можно считать неэлементарной и состоящей, например, из двух реакций: 2')  $2Z \rightleftharpoons Z_2$  и 2'')  $X + Z_2 \rightarrow 3Z$ . Однако в этом случае кинетическая модель осциллятора содержит три независимых вещества. Простейший случай динамической системы на плоскости с необходимостью требует рассмотрение автокаталитической стадии 2).

Кроме простых автоколебаний, т.е. осцилляций с четко выделенным периодом и амплитудой, в каталитических реакциях может наблюдаться и более сложное динамическое поведение, когда колебания носят нерегулярный характер ("хаос"). Для описания таких сложных изменений во времени скорости гетерогенных реакций в [36, 37, 154, 155] предполагается наличие воздействия реакционной среды на катализатор, что приводит к нелинейностям типа  $e^x$ . Представляется, что для интерпретации химического "хаоса" в рамках детерминированных кинетических моделей могут быть использованы и простые модели, продемонстрированные выше, а также модели реакций, протекающих на разных видах активных центров (см. [156] и гл. 3 настоящей монографии). В первом случае может быть предложен следующий механизм, составленный из стадий типа (2.1.18), (2.1.20):



В (2.1.34) стадии 1)–3) отвечают простейшему автокаталитическому осциллятору (2.1.18) + (2.1.20), а стадии 4), 5) – простейшему автокаталитическому триггеру (2.1.18). Хорошо известно, что (см., например, [155]) сочетание в одной системе триггера и осциллятора может привести к сложной динамике<sup>4</sup>.

Схеме (2.1.34) отвечает кинетическая модель

$$\dot{x}_1 = k_1 z_1 - k_{-1} x_1 - k_2 x_1 z_1^2, \quad (2.1.35)$$

$$\dot{z}_2 = k_3 z_1 - k_{-3} z_2 - k_4 z_2 + k_{-4} x_2 + k_5 x_2 z_2^2, \quad (2.1.36)$$

$$\dot{x}_2 = k_4 z_2 - k_{-4} x_2 - k_5 x_2 z_2^2, \quad (2.1.37)$$

где  $z_1 = 1 - x_1 - x_2 - z_2$ . Система трех дифференциальных уравнений (2.1.35)–(2.1.37) в качестве подсистем (при соответствующем подборе параметров  $k_i$ ) содержит подсистему быстрых осцилляций (часть (2.1.35), (2.1.36), заключенную в рамку) и медленную подсистему (2.1.37), об-

<sup>4</sup> Для реакции каталитического окисления водорода этот подход реализован М.Г. Слинько и Г.А. Чумаковым в [154, 155].

ладающую триггерными свойствами. Если  $k_4, k_{-4}, k_5 \ll k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_{-3}$ , то  $x_2$  будет в (2.1.35), (2.1.36) фигурировать в качестве параметра. В этом случае при медленном изменении  $x_2$  в быстрой подсистеме могут происходить колебания вплоть до перехода  $x_2$  с одной ветви устойчивых ст.с. на другую.

Такие переходы с одной ветви на другую и обратно при наличии автоколебаний в быстрой подсистеме могут иметь достаточно нерегулярный характер, что приведет к сложной картине наблюдаемого динамического поведения всей системы в целом. Здесь мы ограничимся этим общим замечанием. Анализ простейшей модели, допускающей возможность описания химического "хаоса" в кинетической области, заслуживает отдельного рассмотрения. При этом надо учесть, что в реальных условиях эксперимента существенно размывать наблюдаемые зависимости будут еще различного рода флуктуации. Кроме того, проведение нестационарного эксперимента требует специальной его организации. Так, несоответствие характерных времен релаксации в системе и в измерительной аппаратуре или методике измерений может также привести к сложным наблюдаемым временным зависимостям.

Таким образом, в данном разделе показано, что уже в рамках простых механизмов можно описать большое разнообразие динамического поведения каталитических реакций. Знание простых схем имеет не только эвристическое значение — они могут быть использованы и при описании конкретных реакций как составные части более сложных механизмов.

Заметим, что концепция простых моделей активно используется и при описании всемирно известной реакции Белоусова—Жаботинского [24]. Приведенные здесь кинетические модели, допускающие множественность ст.с. и автоколебания, могут послужить основой и при построении более сложных моделей, учитывающих дополнительные физические факторы (см. гл. 3). Использование построенной системы простых моделей представляется перспективным при анализе сложной динамики каталитических процессов [35, 52, 231].

## 2.2. ЧИСЛО СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ТРЕХСТАДИЙНЫХ МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 2.2.1. Параллельный трехстадийный механизм

В цикле работ [139—144] были предложены трехстадийные адсорбционные каталитические механизмы, кинетические модели которых допускают множественность стационарных состояний (ст.с.) в изотермических условиях. Одним из них является трехстадийный механизм (параллельный) общего вида:



В схеме (2.2.1) указаны лишь промежуточные вещества, содержащие катализатор  $Z$ . Вещества в газовой фазе (наблюдаемые реагенты) пред-

полагаются постоянными — их концентрации входят как сомножители в константы скорости соответствующих стадий схемы (2.2.1). По виду первых двух стадий схема (2.2.1) может быть названа параллельной.

Материал данного раздела непосредственно примыкает к [289] (см. также [231, гл. 2]), где для простейших механизмов вида (2.2.1), а также одного простого механизма с автокаталитической стадией получены аналитические выражения для границ области множественности ст.с. в различных плоскостях параметров. Здесь же мы детально проанализируем возможное число ст.с. при различных соотношениях стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$  и для различных случаев обратимости первых двух стадий (2.2.1).

Заметим, что позднее наших работ [139, 140] число и устойчивость ст.с. кинетической модели, отвечающей каталитическому механизму типа (2.2.1), анализировались в [248], где дополнительно предполагалась зависимость энергий активизации отдельных стадий от степени заполнения поверхности адсорбированными веществами  $X, Y$ . Простые механизмы, содержащие автокаталитические стадии, рассматривались в [150, 294, 295]. В работах [296, 297] частично повторены результаты [139]. Ряд каталитических механизмов, включающих в себя как стадии типа (2.2.1), так и автокаталитические стадии и допускающих автоколебания, проанализирован в [147–151]. Здесь мы ограничимся рассмотрением механизмов типа (2.2.1), т.е. без автокаталитических стадий, и выделим случаи существования одного, трех и пяти ст.с. Нелинейность соответствующей кинетической модели обусловлена в этом случае лишь нелинейностью заданной схемы превращений (2.2.1).

**Кинетическая модель.** Для схемы (2.2.1) нестационарная кинетическая модель имеет вид

$$\begin{aligned}\dot{x} &= mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - pk_3 x^p y^q, \\ \dot{y} &= nk_2 z^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q,\end{aligned}\tag{2.2.2}$$

где  $z = 1 - x - y$ ,  $x, y$  — концентрации  $Z, X, Y$  соответственно;  $k_i$  — константы скорости соответствующих стадий;  $\dot{x} = dx/dt$ ,  $\dot{y} = dy/dt$ ,  $t$  — время;  $m, n, p, q$  — целые положительные числа.

Как обычно, решения системы (2.2.2) определены в симплексе реакции

$$S = \{ (x, y): x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1 \},\tag{2.2.3}$$

который является инвариантным множеством для динамической системы (2.2.2), что гарантирует для (2.2.2) существование в  $S$  по крайней мере одного ст.с.

Ст.с. для (2.2.2) будем разделять на внутренние и граничные. Внутренние ст.с. лежат внутри области  $S$ , т.е.  $x > 0, y > 0, x + y < 1$ , а граничные ст.с. — на границе симплекса реакции  $S$ , т.е. либо  $x = 0$ , либо  $y = 0$ , либо  $x + y = 1$ .

В качестве скорости сложной реакции, протекающей по схеме (2.2.1), примем скорость третьей стадии, т.е.

$$W = k_3 x^p y^q.\tag{2.2.4}$$

Разным ст.с. соответствует, вообще говоря, разная стационарная скорость

(2.2.4). Как правило, граничное ст.с. характеризуется  $W = 0$ , во внутреннем ст.с. всегда  $W > 0$ .

**Стационарные состояния.** Для (2.2.2) ст.с. определяются как решения системы алгебраических уравнений

$$\begin{aligned}mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - pk_3 x^p y^q &= 0, \\nk_2 z^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\x + y + z &= 1.\end{aligned}\tag{2.2.5}$$

Решения (2.2.5), имеющие физический смысл, расположены в симплексе реакции (2.2.3). Именно в этой области  $S$  далее и будет проводиться оценка числа решений системы (2.2.5).

Рассмотрим ниже различные частные случаи.

1.  $k_{-i} = 0, i = 1, 2$ . В этом случае (2.2.5) приобретает вид

$$\begin{aligned}mk_1 z^m - pk_3 x^p y^q &= 0, \\nk_2 z^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\x + y + z &= 1.\end{aligned}\tag{2.2.6}$$

Для (2.2.6) всегда существует два граничных ст.с.:

$$x_1 = 0, \quad y_1 = 1, \quad z_1 = 0, \tag{2.2.7}$$

$$x_2 = 1, \quad y_2 = 0, \quad z_2 = 0, \tag{2.2.8}$$

которым соответствует нулевое значение стационарной скорости (2.2.4). Далее будем анализировать возможность существования внутренних ст.с. системы (2.2.6).

1.1.  $m = n$ . При соотношении параметров

$$qk_1 = pk_2 \tag{2.2.9}$$

существует целое многообразие внутренних ст.с., соединяющее на фазовом портрете системы (2.2.2) граничные ст.с. (2.2.7) и (2.2.8) (рис. 2.2.1). Уравнение этой кривой задается в неявном виде

$$F(x, y) = mk_1 (1 - x - y)^m - pk_3 x^p y^q. \tag{2.2.10}$$

Пользуясь формулой

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\partial F}{\partial x} / \frac{\partial F}{\partial y},$$

легко показать, что  $dy/dx < 0$ . Если, кроме того,

$$m = n = p = q, \tag{2.2.11}$$

то соответствующую (2.2.11) зависимость  $y = y(x)$  можно выписать в явном виде

$$y = \frac{1 - x}{1 + \alpha x}, \quad \alpha = \sqrt[m]{k_3/k_1}. \tag{2.2.12}$$

Значение стационарной скорости как функции стационарного значения  $x$  может быть представлено как

$$W = W(x) = k_3 x^m \left( \frac{1 - x}{1 + \alpha x} \right)^m.$$



Рис. 2.2.1. Фазовый портрет системы (2.2.2) при  $m = n, k_{-i} = 0$

Стрелками обозначают прямолинейные пути реакций

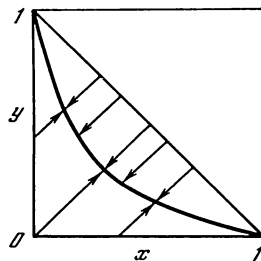


Рис. 2.2.1.

Рис. 2.2.2. График функции  $W(x)$

Рис. 2.2.3. График функции  $f(x)$  (2.2.14)

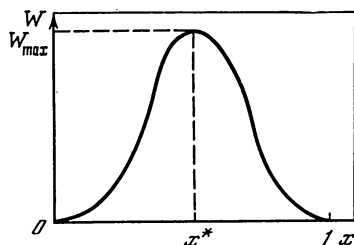


Рис. 2.2.2.

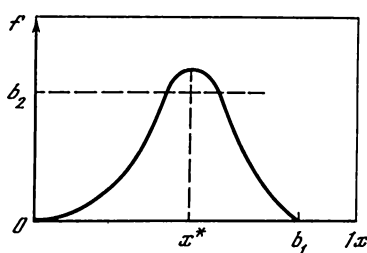


Рис. 2.2.3.

Очевидно,  $W(x)$  на отрезке  $[0, 1]$  неотрицательно и обращается в нуль лишь на концах отрезка, т.е.  $W(x)$  имеет на интервале  $(0, 1)$  максимум (рис. 2.2.2). В частности, при  $m = n = p = q = 1$  значение  $x_*$ , доставляющее максимум  $W(x)$ , определяется выражением

$$x_* = -\alpha^{-1} + \sqrt{1 + \alpha^{-2}}$$

и соответствующее значение максимальной скорости имеет вид

$$W_{\max} = W(x_*) = k_3 x_* \frac{1 - x_*}{1 + \alpha x_*}.$$

Заметим, что начальные условия  $x_0, y_0$ , из которых решение системы (2.2.2) стремится к соответствующим значениям  $x_*, y_*$ , могут быть получены интегрированием уравнений (2.2.2) в обратном времени с начальными условиями  $x_*, y_*$ . Значение  $y_*$  вычисляется согласно (2.2.12).

Если равенство (2.2.9) нарушено, т.е.  $pk_2 \neq qk_1$ , то внутренних ст.с. нет.

1.2.  $m > n$ . Покажем, что в этом случае наряду с двумя граничными ст.с. могут существовать и два внутренних ст.с.

Умножая первое и второе уравнения в (2.2.6) соответственно на  $q$  и  $p$ , после почленного вычитания имеем

$$z = \left( \frac{npk_2}{mqk_1} \right)^{1/(m-n)} = a. \quad (2.2.13)$$

Используя балансовое соотношение из (2.2.6), получаем нелинейное уравнение для определения стационарного значения

$$f(x) = x^p (b_1 - x)^q = b_2, \quad (2.2.14)$$

где

$$b_1 = 1 - a, \quad b_2 = \frac{mk_1}{pk_3} a^m.$$

Качественный характер функции  $f(x)$  представлен на рис. 2.2.3. Ясно, что необходимым условием существования внутренних ст.с. является выполнение неравенства  $b_1 > 0$ , т.е.

$$a > 1: npk_2 < mqk_1. \quad (2.2.15)$$

Необходимое и достаточное условие существования внутренних ст.с. получим из требования  $f(x^*) \geq b_2$ , где  $x^*$  такова, что  $f'(x^*) = 0$ :

$$p^p q^q \left( \frac{b_1}{p+q} \right)^{p+q} \geq b_2. \quad (2.2.16)$$

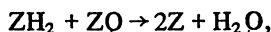
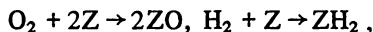
Таким образом, для существования двух внутренних ст.с. необходимо (2.2.15) и необходимо и достаточно выполнения неравенства (2.2.16). Заметим, что в общем случае для решения уравнения (2.2.14) нужно привлекать численные методы. Однако в некоторых частных случаях оно может быть разрешено аналитически. Например, при  $p = q$  имеем

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} b_1 \pm \sqrt{\frac{1}{4} b_1^2 + b_2^{1/p}}.$$

Стационарные значения  $y$  определяются через стационарное значение  $x$  согласно соотношению  $y = b_1 - x$ . Интересно, что стационарная скорость реакции (2.2.4), в данном случае во внутренних ст.с., одинакова и имеет значение

$$W = \frac{mk_1}{p} z^m = \frac{mk_1}{p} a^m. \quad (2.2.17)$$

Интересный случай  $n = 2, m = p = q = 1$ , соответствующий, например, трехстадийному механизму окисления водорода:



детально исследован в [141] (см. также [35, гл. 1]).

1.3.  $m < n$ . Этот случай с точностью до обозначений аналогичен предыдущему. Все выводы, полученные в разд. 1.2, будут справедливы и здесь, лишь только будут произведены взаимные переобозначения  $n \rightleftharpoons m, p \rightleftharpoons q, k_1 \rightleftharpoons k_2$ . Например, необходимые и достаточные условия существования двух внутренних ст.с. наряду с двумя граничными ст.с. записываются в соответствии с (2.2.15) следующим образом:

$$mqk_1 < npk_2,$$

$$p^p q^q \left( \frac{b_1}{p+q} \right)^{p+q} > b_2,$$

где  $b_1 = 1 - a, \quad b_2 = \frac{nk_2}{qk_3} a^n, \quad a = \left( \frac{mqk_1}{npk_2} \right)^{1/(n-m)}.$

Стационарная скорость реакции, соответствующая ветви внутренних ст.с., представляется, согласно (2.2.17), в виде

$$W = \frac{n}{q} k_2 a^n.$$

2.  $k_{-1} \neq 0, k_{-2} = 0$ . Уравнения стационарности для (2.2.2) примут вид

$$\begin{aligned} mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - pk_3 x^p y^q &= 0, \\ nk_2 z^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

Очевидно, что здесь всегда существует одно граничное ст.с. (2.2.7). Как и ранее, будем анализировать число внутренних ст.с.

2.1.  $m = n$ . Из уравнений стационарности (2.2.18) легко получить равенство

$$(pk_2 - qk_1) z^m = qk_{-1} x^m, \quad (2.2.19)$$

т.е. при соотношении параметров

$$pk_2 \leq qk_1 \quad (2.2.20)$$

внутренних ст.с. нет. Однако при

$$pk_2 > qk_1 \quad (2.2.21)$$

из (2.2.18) имеем

$$z = \left( \frac{qk_{-1}}{pk_2 - qk_1} \right)^{1/m} x = \beta x. \quad (2.2.22)$$

2.1.1.  $m > p$ . С учетом (2.2.21), (2.2.22) из уравнений (2.2.18) получаем нелинейное уравнение для определения положительных стационарных значений  $x$ :

$$f(x) = bx^{m-p} = (1 - (1 + \beta)x)^q = g(x), \quad (2.2.23)$$

где  $b = mk_2 \beta^m / (qk_3)$ . Решение уравнения (2.2.23) представляет собой точку пересечения двух кривых  $f(x)$  и  $g(x)$  на интервале  $[0, 1]$ . Очевидно, что точка пересечения всегда существует и единственна, так как  $f(x)$  монотонно растет от нуля, а  $g(x)$  монотонно падает до нуля.

Тем самым показано, что при соотношении параметров (2.2.20) существует лишь граничное ст.с., а при выполнении (2.2.21) появляется еще одно внутреннее ст.с. с ненулевой скоростью реакции.

2.1.2.  $m = p$ . С учетом (2.2.22) из второго уравнения (2.2.18) легко получить

$$y = (mk_2 \beta / qk_3)^{1/q}.$$

Стационарное значение  $x$  находится из балансового соотношения

$$x = (1 - y) / (1 + \beta).$$

Ясно, что для существования внутреннего ст.с. дополнительно к (2.2.21) необходимо требовать

$$y < 1: mk_2 \beta < qk_3.$$

2.1.3.  $m < p$ . В этом случае уравнение, соответствующее (2.2.23), примет вид

$$x^{p-m}(1 - (1 + \beta)x)^q = b. \quad (2.2.24)$$

Вводя обозначения

$$\beta_1 = (1 + \beta)^{-1}, \quad \beta_2 = b(1 + \beta)^{-q},$$

уравнение (2.2.24) можно представить в виде, аналогичном соотношению (2.2.14). Поэтому необходимое и достаточное условие существования двух внутренних ст.с., согласно (2.2.9), записывается в виде

$$q^q (p-m)^{p-m} \left( \frac{\beta_1}{q+p-m} \right)^{q+p-m} \geq \beta_2. \quad (2.2.25)$$

Заметим, что необходимое условие существования внутренних ст.с. (2.2.15) в данном случае автоматически выполняется, так как  $\beta_1 > 0$ . Кроме того, знак равенства в (2.2.14) и (2.2.25) означает наличие в системе негрубого ст.с., а строгое неравенство гарантирует существование двух грубых изолированных внутренних ст.с.

2.2.  $m > n$ . Из уравнений (2.2.18) легко видеть, что

$$x^m = (qmk_1)^{-1} (qmk_1 z^m - nk_2 pz^n),$$

откуда

$$x = (z^{m-n} - \bar{a})^{1/m} z^{n/m} (k_4/k_{-1})^{1/m}, \quad \bar{a} = \frac{nk_2 p}{mk_1 q} \quad (2.2.26)$$

и

$$y = \frac{z^{(1-p/m)n/q}}{(z^{m-n} - \bar{a})^{p/(mq)}} \left( \frac{nk_2}{qk_3} (k_{-1}/k_1)^{p/m} \right)^{1/q}. \quad (2.2.27)$$

Подставляя (2.2.26) и (2.2.27) в равенство  $1 - x - y = z$ , имеем уравнение относительно  $z$ :

$$1 - z = a_1 (z^{m-n} - \bar{a})^{1/m} z^{n/m} + a_2 \frac{z^{(1-p/m)n/q}}{(z^{m-n} - \bar{a})^{p/(m-q)}}, \quad (2.2.28)$$

где

$$a_1 = (k_1/k_{-1})^{1/m}, \quad a_2 = \left( \frac{nk_2}{qk_3} (k_{-1}/k_1)^{p/m} \right)^{1/q}.$$

Ясно, что необходимым условием существования положительного решения уравнения (2.2.28) является требование

$$\bar{a} < 1: \quad nk_2 p < mk_1 q. \quad (2.2.29)$$

При выполнении неравенства (2.2.29) все решения (2.2.28), имеющие физический смысл, расположены в интервале  $(\bar{\alpha}, 1)$ ,  $\bar{\alpha} = (\bar{a})^{1/(m-n)}$ .

2.2.1.  $m \leq p$ . В этом случае (2.2.28) перепишем в виде

$$1 - z = a_1 (z^{m-n} - \bar{a})^{1/m} z^{n/m} + \frac{a_2}{(z^{m-n} - \bar{a})^{p/(mq)} z^{n/q(p/m-1)}} = f_1(z) + f_2(z). \quad (2.2.30)$$

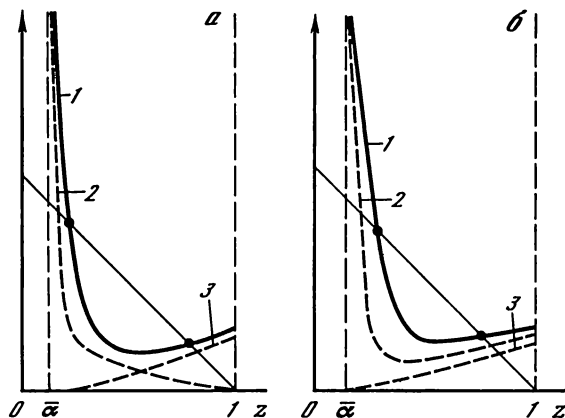


Рис. 2.2.4. Графическое решение уравнений (2.2.30) (а) и (2.2.31) (б)  
1 — кривая  $f_1 + f_2$ ; 2 —  $f_2$ ; 3 — кривая  $f_1$

Очевидно, что функции  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$  на интервале  $(\bar{\alpha}, 1)$  являются монотонными ( $f_1$  — возрастает,  $f_2$  — убывает). Поэтому их сумма  $f_1 + f_2$  может либо убывать, либо иметь не более одного минимума при  $z \in (\bar{\alpha}, 1)$ . Решениями уравнения (2.2.30) будут точки пересечения прямой  $1 - z$  с кривой  $f_1(z) + f_2(z)$  (рис. 2.2.4, а). Таким образом, либо внутренних ст.с. нет, либо их по крайней мере два ("грубых"), но в силу выпуклости  $f_1$  и  $f_2$  их не более двух.

2.2.2.  $m > p$ . Уравнение (2.2.28) аналогично (2.2.30) представим в виде

$$1 - z = f_1(z) + f_3(z),$$

где

$$f_3(z) = a_2 \frac{z^{(1-p/m)n/q}}{(z^{m-n} - \bar{\alpha})^{p/(mq)}}. \quad (2.2.31)$$

Ясно, что функция  $f_3(z)$  может при  $z \in (\bar{\alpha}, 1)$  иметь не более одного минимума (см. рис. 2.2.4, б). Поэтому выводы о числе ст.с. в случае 2.2.1 справедливы и здесь, т.е. внутренних ст.с. либо нет, либо их по крайней мере два (и не более, если  $f_1 + f_3$  выпукла).

2.3.  $m < n$ . Выразим из (2.2.18) аналогично (2.2.26), (2.2.27) стационарные значения  $x$  и  $y$  относительно  $z$ :

$$x = \left( \frac{npk_2}{qmk_{-1}} \right)^{1/m} (\bar{b} - z^{n-m})^{1/m} z,$$

$$y = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^{1/q} \left( \frac{qmk_{-1}}{npk_2} \right)^{p/(qm)} \frac{z^{(n-p)/q}}{(\bar{b} - z^{n-m})^{p/(qm)}}.$$

Уравнение относительно положительных стационарных значений в этом случае примет вид

$$1 - z = b_1 (\bar{b} - z^{n-m})^{1/m} z + b_2 \frac{z^{(n-p)/q}}{(\bar{b} - z^{n-m})^{p/(qm)}}, \quad (2.2.32)$$

где

$$\bar{b} = \frac{qmk_1}{npk_2}, \quad b_1 = \left( \frac{npk_2}{qmk_{-1}} \right)^{1/m}, \quad b_2 = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^{1/q} \left( \frac{qmk_{-1}}{npk_2} \right)^{p/(qm)}$$

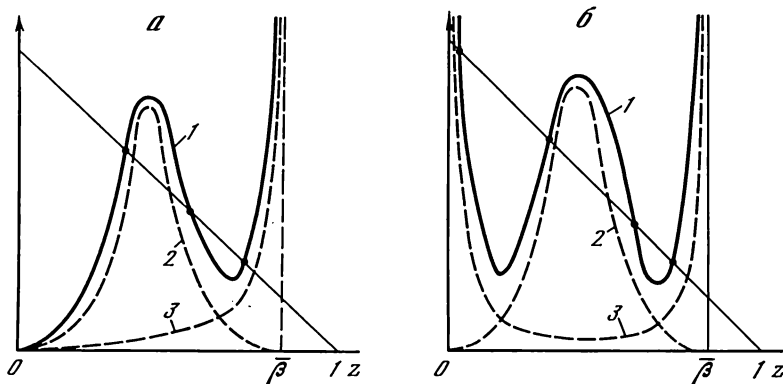


Рис. 2.2.5. Графическое решение уравнения (2.2.32) при  $W \geq p$  (а) и  $n < p$  (б)  
1 — кривая  $g_1 + g_2$ ; 2 —  $g_1$ ; 3 — кривая  $g_2$

Для того чтобы все положительные решения (2.2.32) лежали в интервале  $(0, 1)$ , необходимо требовать

$$\bar{b} < 1: qmk_1 < pnk_2, \quad (2.2.33)$$

что противоположно (2.2.29). При выполнении (2.2.33) все интересующие нас положительные решения (2.2.32) расположены в интервале  $(0, \bar{\beta})$ ,  $\bar{\beta} = (\bar{b})^{1/(n-m)}$ .

2.3.1.  $n \geq p$ . Уравнение (2.2.32) записывается как

$$1 - z = g_1(z) + g_2(z),$$

где при  $z \in (0, \bar{\beta})$  функция  $g_1$  проходит через максимум, обращаясь в ноль на концах интервала, а функция  $g_2(z)$  монотонно растет, уходя в бесконечность при  $z = \bar{\beta}$  (рис. 2.2.5, а), поэтому внутренних ст.с. либо одно, либо три (нечетное число). Вопрос о большем числе ст.с. здесь остается пока открытым.

2.3.2.  $n < p$ . Уравнение (2.2.32) записывается как

$$1 - z = g_1(z) + g_3(z),$$

где при  $z \in (0, \bar{\beta})$  функция  $g_3$  проходит через минимум, неограниченно возрастая при приближении к концам интервала (см. рис. 2.2.5, б). Поэтому здесь возможно четное число ст.с.: а) внутренних ст.с. нет; б) внутренних ст.с. два; в) внутренних ст.с. четыре.

Представление уравнения стационарности в виде (2.2.32) легко позволяет подобрать параметры  $k_i$  так, чтобы было четыре внутренних ст.с. Для этого необходимо взять достаточно малое  $k_{-1}$ , которое обеспечит большое значение  $b_1$  и малое  $b_2$ . Тем самым будет реализована ситуация, качественно показанная на рис. 2.2.5, б.

Заметим, что всего в данном случае может быть до пяти ст.с. — одно граничное и четыре внутренних. Как будет показано далее, при  $k_{-2} > 0$  граничное ст.с. может стать внутренним и всего будет пять внутренних ст.с. В качестве ответа на вопрос о возможности большего числа ст.с. можно лишь предположительно сказать, что их не более пяти. Кроме того, выделенный случай пяти ст.с. несколько экзотичен:  $m < n < p$ , т.е., по

крайней мере,  $m = 1$ ,  $n = 2$ ,  $p = 3$  и третья стадия в (2.2.1) более чем три-молекулярна. Если ограничиться  $n, m \leq 2$ ,  $p + q \leq 3$ , то ситуация более чем трех ст.с. представляется маловероятной.

3.  $k_{-2} \neq 0$ ,  $k_{-1} = 0$ . Все выводы, полученные при анализе в пункте 2, справедливы, и в этом случае лишь только будет проведено взаимное переобозначение  $m \rightleftharpoons n$ ,  $p \rightleftharpoons q$ ,  $k_1 \rightleftharpoons k_2$ .

4.  $k_{-1}, k_{-2} \neq 0$ . В этом случае граничные ст.с. отсутствуют.

Основное утверждение. Пусть  $m = n$ , тогда при  $m \geq p$ ,  $m \geq q$  система (2.2.5) имеет в  $S$  один корень.

Доказательство этого утверждения можно найти в [290]. Там же детально проанализированы случаи  $m = 1$ ,  $n = 2$ ,  $p = q = 1$ ;  $m = n = 1$ ,  $p = 2$ ,  $q = 1$ ;  $m = q = 1$ ,  $n = p = 2$ . Показано, в частности, что может существовать до трех ст.с.

Для нахождения самих корней необходимо, как правило, численно решать систему нелинейных уравнений (2.2.5). В явном виде решения (2.2.5) можно выписать лишь в частных случаях. Пусть, например,  $n = m = p + q$ , тогда после соответствующего умножения и вычитания из (2.2.5) можно получить

$$(qk_1 - pk_2)z^m = qk_{-1}x^m - pk_{-2}y^m. \quad (2.2.34)$$

После подстановки (2.2.34) во второе уравнение системы (2.2.5) имеем

$$\alpha_1 x^{m-p} y^{-q} - \alpha_2 y^{m-q} x^{-p} = \alpha_3, \quad (2.2.35)$$

где  $\alpha_1 = qmk_{-1}k_2$ ,  $\alpha_2 = qmk_1k_{-2}$ ,  $\alpha_3 = qk_3(qk_1 - pk_2)$ .

Уравнение (2.2.35) можно представить в виде

$$u^{p+q} - \gamma_1 u^p - \gamma_2 = 0, \quad (2.2.36)$$

где  $u = x/y$ ,  $\gamma_1 = \alpha_1/\alpha_2$ ,  $\gamma_2 = \alpha_3/\alpha_1$ .

Пусть, кроме того,  $p = q$ , тогда из (2.2.36) получаем

$$x = cy, \quad c = (1/2 \gamma_1 + (1/4 \gamma_1^2 + \gamma_2)^{1/2})^{1/p}.$$

Из второго уравнения (2.2.5) имеем

$$mk_2(1 - (1 + c)y)^m = (mk_{-2} + qk_3c^p)y^m, \quad (2.2.37)$$

откуда

$$y = (1 + c + (k_{-2}/k_2 + qk_3c^p/(mk_2))^{1/m})^{-1}. \quad (2.2.38)$$

В общем случае, когда возможно несколько ст.с., для их поиска необходимо либо численно решать непосредственно систему уравнений (2.2.5), либо, используя методы исключения переменных, сводить (2.2.5) к одному уравнению относительно одной неизвестной и искать уже корни полученного полинома. Развитие методов исключения для более общей ситуации по сравнению с рассмотренной см. в разд. 1.5 и Приложении 1.

**Выводы.** Таким образом, проведен анализ числа ст.с. для трехстадийного каталитического механизма общего вида (2.2.1) — параллельная схема. Показано (основное утверждение), что необходимым условием множественности ст.с. (помимо наличия стадии взаимодействия различных промежуточных веществ) является различие кинетических порядков первых двух стадий, т.е.  $m \neq n$ . Проанализированы различные случаи, отвечающие необратимости стадий адсорбции (первой и второй) и раз-

личным соотношениям стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$ . Выделены ситуации одного, трех и пяти ст.с. Ниже приведены в концентрированном виде результаты проведенного анализа.

1.  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . Всегда есть два граничных ст.с. (2.2.7) и (2.2.8).

1.1.  $m = n$ . При  $qk_1 = pk_2$  существует целая кривая ст.с. Если  $m = p = n = q$ , то она может быть выписана в явном виде (2.2.12).

1.2.  $m > n$ . Кроме двух граничных ст.с., могут существовать два внутренних ст.с., для чего необходимо  $prk_2 < mqk_1$ , более того, необходимо и достаточно выполнения неравенства (2.2.16). Внутренние ст.с. могут быть выписаны в явном виде при  $p = q$ .

1.3.  $m < n$ . С точностью до переобозначений этот случай идентичен 1.2.

2.  $k_{-1} > 0, k_{-2} = 0$ . Всегда есть одно граничное ст.с. (2.2.7).

2.1.  $m = n$ . При  $pk_2 \leq qk_1$  внутренних ст.с. нет.

2.1.1.  $m > p$ . Существует единственное внутреннее ст.с.

2.1.2.  $m = p$ . При  $mk_3\beta < qk_3$ , где  $\beta$  определено в (2.2.22), есть одно внутреннее ст.с., а при обратном неравенстве его нет.

2.1.3.  $m < p$ . Для существования двух внутренних ст.с. (и не более) необходимо и достаточно (2.2.25). При выполнении неравенства (2.2.25) внутренних ст.с. нет.

2.2.  $m \geq n$ . Для существования внутренних ст.с. необходимо, чтобы  $nk_2p < mk_1q$ .

2.2.1.  $m \leq p$ . Внутренних ст.с. либо нет, либо их два (и не более).

2.2.2.  $m > p$ . Внутренних ст.с. либо нет, либо их по крайней мере два. Вопрос о большем их числе открыт.

2.3.  $m < n$ . Внутренние ст.с. существуют, если  $qmk_1 < pnk_2$ .

2.3.1.  $n \geq p$ . Внутренних ст.с. либо одно, либо три. Вопрос о большем их числе открыт.

2.3.2.  $n < p$ . Внутренних ст.с. либо нет, либо их два или четыре. Вопрос о большем их числе остается открытым, однако можно высказать предположение, что ст.с. в общей ситуации при  $k_{-1}, k_{-2} > 0$  и любых  $m, n, p, q$  (целых, положительных) не более пяти.

3.  $k_{-2} > 0, k_{-1} = 0$ . С точностью до переобозначений этот случай идентичен 2.

4.  $k_{-1}, k_{-2} > 0$ . Граничных ст.с. нет. Основное утверждение: при  $m = n \geq p, q$  ст.с. единственно.

4.1.  $m = 1, n = 2, p = q = 1$ . Существует одно либо три ст.с. Область множественности ст.с. выписана в явном виде [290].

4.2.  $m = n = 1, p = 2, q = 1$ . Существует одно либо три ст.с. Область трех ст.с. выписана в явном виде [290].

4.3.  $m = 1, n = 2, p = 2, q = 1$ . Существует одно, либо три, либо (может быть) пять ст.с. (но не более).

4.4.  $m = n = p = q$ . Единственное ст.с. выписывается в явном виде (2.2.38).

В заключение отметим, что для рассмотренной схемы случай пяти внутренних ст.с. представляется довольно экзотическим (например,  $m < n < p$ , т.е.  $m = 1, n = 2, p = 3$ ). Более того, кажется правдоподобным утверждение, что для данного механизма число ст.с. не превосходит пяти при любых  $m, n, p, q$ . Значит, наиболее типичной ситуацией в рассмотренной системе является множественность ст.с., характеризующаяся тремя ст.с.



### 2.2.2. Последовательный трехстадийный механизм

Выше проанализировано число стационарных состояний (ст.с.) для кинетической модели трехстадийного каталитического механизма (параллельного). Как показано в [144] (см. также [35, гл. 1]), наряду с этим механизмом существует еще один трехстадийный механизм (последовательный), допускающий множественность ст.с.:



где  $m, n, p, q$  — стехиометрические коэффициенты (целые положительные числа);  $Z$  — катализатор;  $X, Y$  — промежуточные вещества. Как и выше, наблюдаемые вещества (например, газообразные реагенты) предполагаются постоянными и в схеме (2.2.39) они не фигурируют (их концентрации входят как сомножители в константы скорости соответствующих реакций схемы (2.2.39)). Области множественности ст.с. для простейшего механизма типа (2.2.39) построены в [289]. Схема (2.2.39) может быть названа последовательной в соответствии с характером первых двух стадий.

Схема (2.2.39) содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ  $X$  и  $Y$  (стадия 3). Ее присутствие в механизме реакции является необходимым условием множественности ст.с. Однако ее еще недостаточно для появления нескольких ст.с. Как показывают исследования другого типового трехстадийного механизма (параллельного), для этого необходимо определенное соотношение кинетических порядков его стадий (см. также [35]). Здесь в терминах стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$  будут выделены механизмы типа (2.2.39), кинетические модели которых имеют несколько ст.с., а также будет дана оценка числа этих ст.с.

**Кинетическая модель.** Схеме (2.2.39) отвечает следующая нестационарная кинетическая модель:

$$\begin{aligned} \dot{y} &= nk_2 x^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q, \\ \dot{z} &= -mk_1 z^m + mk_{-1} x^m + (p+q)k_3 x^p y^q, \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

где  $x = 1 - y - z$ ,  $y, z$  — концентрации  $X, Y, Z$  соответственно;  $k_i$  — константы скорости соответствующих реакций;  $\dot{y} = dy/dt$ ,  $\dot{z} = dz/dt$ ,  $t$  — время.

Решения системы двух обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (2.2.40) определены, как и ранее, в треугольнике (симплексе реакции)

$$S_r = \{(x, y, z): x, y, z \geq 0, x + y + z = 1\}, \quad (2.2.41)$$

Система (2.2.40) обладает тем свойством, что  $S_r$  является для нее инвариантным множеством. Это гарантирует для нее существование в  $S_r$  по крайней мере одного ст.с.

Как и выше, в качестве скорости реакции примем скорость стадии 3, т.е.

$$W = k_3 x^p y^q. \quad (2.2.42)$$

Это отвечает предположению, что продукт выделяется в третьей стадии. Во внутреннем ст.с. стационарная скорость  $W > 0$ , а в граничном ст.с.  $W$  может быть нулевой.

**Стационарные состояния.** Ст.с. системы (2.2.40) определяются как решения уравнений

$$\begin{aligned} nk_2 x^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\ -mk_1 z^m + mk_{-1} x^m + (p+q)k_3 x^p y^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.43)$$

Преобразуем (2.2.43) к виду

$$\begin{aligned} nk_2 x^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\ -mk_1 (1 - x - y)^m + mk_{-1} x^m + (p+q)k_3 x^p y^q &= 0. \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

Задача состоит в нахождении числа корней системы нелинейных алгебраических уравнений (2.2.44) в треугольнике

$$S = \{ (x, y): x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1 \}, \quad (2.2.45)$$

который также как и  $S_r$  будем называть симплексом реакции. Заметим, что при  $k_{-1}, k_{-2} > 0$  (2.2.44) не имеет граничных ст.с.

**Основное утверждение.** При  $p \leq n$  система (2.2.40) имеет одно внутреннее ст.с.

Доказательство можно найти в [290].

Итак, при  $p \leq n$ ,  $k_{-1}, k_{-2} > 0$  граничных ст.с. нет, а внутреннее ст.с. всегда одно. Значит множественность ст.с. нужно искать среди механизмов, для которых  $p > n$ . Именно для такого соотношения  $p$  и  $n$  и для различных частных случаев ниже будет дана оценка числа ст.с. В качестве сравнения со случаем, рассмотренным в подразд. 2.2.1, отметим, что там основным необходимым условием множественности ст.с. было неравенство  $m \neq n$ . Здесь же  $p > n$ . Некоторая несимметричность последнего условия объясняется несимметричностью схемы (2.2.39) в отличие от схемы (2.2.1). В (2.2.39) вещества X и Y по-разному участвуют в заданной совокупности превращений, в то время как для трехстадийного каталитического механизма (параллельного) X и Y однотипно фигурируют в соответствующей схеме.

Рассмотрим теперь несколько частных случаев, отвечающих различным предположениям об обратимости стадий 1 и 2.

1.  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . Система (2.2.43) примет вид

$$\begin{aligned} nk_2 x^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\ mk_1 z^m - (p+q)k_3 x^p y^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.46)$$

Система (2.2.46) имеет один граничный корень  $x = z = 0, y = 1$ . Остальные корни удовлетворяют системе

$$nk_2 x^{n-p} - qk_3 y^q = 0,$$

$$mk_1 z^m - (p+q)k_3 x^p y^q = 0, \quad (2.2.47)$$

$$x + y + z = 1.$$

Из (2.2.47) получаем

$$y^q = \frac{nk_2}{qk_3} x^{n-p},$$

$$qmk_1 z^m = (p+q)nk_2 x^n.$$

Следовательно,

$$y = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^{1/q} x^{(n-p)/q} = c_1 x^{(n-p)/q},$$

$$z = \left( \frac{nk_2(p+q)}{qmk_1} \right)^{1/m} x^{n/m} = c_2 x^{n/m}.$$

Тогда

$$x + c_1 x^{(n-p)/q} + c_2 x^{n/m} - 1 = 0.$$

Делая подстановку  $x \rightarrow x^{mq}$ , имеем

$$x^{mq} + c_1 x^{(n-p)m} + c_2 x^{nq} - 1 = 0. \quad (2.2.48)$$

Так как  $n - p < 0$ , то

$$x^{m(p+q-n)} + c_2 x^{nq+pm-mn} - x^{(p-n)m} + c_1 = 0.$$

Это уравнение имеет не более двух корней. Покажем, что возможен случай ровно двух корней. Действительно, устремляя  $k_1 \rightarrow \infty$  получим

$$P(x) = x^{m(p+q-n)} - x^{(p-n)m} + c_1 = 0. \quad (2.2.49)$$

Найдем корень  $x_0$  производной функции (2.2.49):

$$x_0 = \left( \frac{p-n}{p+q-n} \right)^{1/(mq)}.$$

Тогда, для того чтобы уравнение (2.2.49) имело два положительных корня, необходимо и достаточно

$$P(x_0) = \left( \frac{p-n}{p+q-n} \right)^{1+(p-n)/q} - \left( \frac{p-n}{p+q-n} \right)^{(p-n)/q} + \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^q < 0,$$

а этого можно всегда достигнуть уменьшая  $k_2$ . Итак, при любых  $p > n$ ,  $m, q$  система (2.2.46) может иметь как два внутренних корня, так и ни одного такого корня.

2.  $k_{-2} = 0$ . Система (2.2.43) примет вид

$$nk_2 x^n - qk_3 x^p y^q = 0,$$

$$mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - (p+q)k_3 x^p y^q = 0. \quad (2.2.50)$$

$$x + y + z = 1.$$

Система (2.2.50) имеет одно граничное ст.с.  $x = z = 0, y = 1$ . Остальные

корни удовлетворяют системе

$$\begin{aligned}nk_2x^{n-p} - qk_3y^q &= 0, \\mk_1z^m - mk_{-1}x^m - (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\x + y + z &= 1.\end{aligned}\tag{2.2.51}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}y &= c_1x^{(n-p)/q}, \\z &= c_3(qmk_{-1}x^m + n(p+q)k_2x^n)^{1/m}, \quad c_3 = (mk_1q)^{-1/m}.\end{aligned}$$

Тогда уравнение для  $x$  приобретает вид

$$F(x) = x + c_1x^{(n-p)/q} + c_3(qmk_{-1}x^m + n(p+q)k_2x^n)^{1/m} - 1 = 0. \tag{2.2.52}$$

Оценим, сколько положительных корней может иметь уравнение (2.2.52). Непосредственным дифференцированием можно показать, что  $F''_{xx} > 0$  при  $n \geq m$  ( $x > 0$ ). Таким образом, при  $n \geq m$  уравнение (2.2.52) имеет не более двух положительных корней. Случай большего количества корней возможен лишь при  $p > n$  и  $n < m$ .

Можно показать [290], что если  $p \leq n$ , то система (2.2.50) не имеет внутренних ст.с.; если  $p > n$  и  $n \geq m$  или  $p + q + qn \geq n + qm$ , то (2.2.50) имеет не более двух внутренних ст.с.

3.  $k_{-1} = 0$ . Система (2.2.43) примет вид

$$\begin{aligned}nk_2x^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^py^q &= 0, \\mk_1z^m - (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\x + y + z &= 1.\end{aligned}\tag{2.2.53}$$

Система (2.2.53) не имеет граничных ст.с. Все ст.с. являются внутренними. Оценка их числа в [290] сделана в рамках рассмотрения общего случая  $k_{-1}, k_{-2} \neq 0$  для различных конкретных значений  $m, n, p, q$ .

При анализе частных случаев, так же, как и выше, ограничимся рассмотрением механизмов типа (2.2.39), для которых  $m, n \leq 2, p + q \leq 3$ . Из основного утверждения следует, что для исследования множественности ст.с. достаточно проанализировать лишь случаи, когда  $p > n$ .

4.  $m = n = q = 1, p = 2$ .

5.  $m = p = 2, n = q = 1$ . Детали анализа случаев 4 и 5 можно найти в [290].

**Выводы.** Таким образом, в данном разделе проведен анализ числа ст.с. для трехстадийного адсорбционного механизма общего вида (с неопределенными стехиометрическими коэффициентами), отвечающими последовательной схеме (2.2.39). Показано (основное утверждение), что необходимым условием множественности ст.с. является неравенство  $p > n$ . Проанализированы частные случаи, отвечающие необратимости адсорбционных стадий (первой и второй) и различным комбинациям стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$ . Обсуждаются ситуации одного, трех и пяти внутренних ст.с. Результаты проведенного анализа приведены ниже в концентрированном виде.

Показано (основное утверждение), что при  $p \leq n$  существует единственное внутреннее ст.с. Результаты анализа следующие.

1.  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . Всегда есть одно граничное ст.с. Внутренних ст.с. либо

нет, либо их два (не более). В явном виде выписано необходимое и достаточное условие существования двух таких ст.с.

2.  $k_{-1} > 0$ ,  $k_{-2} = 0$ . Всегда есть одно граничное ст.с. Если  $p \leq n$ , то внутренних ст.с. нет; если  $p > n$  и  $n \geq t$  или  $p + q + qn \geq n + qt$ , то существует два внутренних ст.с. и не более.

3.  $k_{-1} = 0$ ,  $k_{-2} > 0$ . Граничных ст.с. нет. Число внутренних ст.с. оценивается так же, как и в общем случае  $k_{-1}, k_{-2} > 0$ , рассмотренном ниже.

4.  $m = n = q = 1$ ,  $p = 2$ . Здесь и ниже  $k_{-1}, k_{-2} > 0$ . Граничных ст.с. нет. Внутренних ст.с. либо одно, либо три. В явном виде можно выписать в пространстве параметров  $k_i$  область трех ст.с. [290].

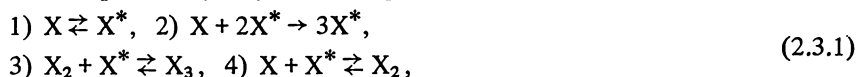
5.  $m = p = 2$ ,  $n = q = 1$ . Существует одно, три, но не более пяти ст.с. При  $k_{-2} = 0$  ст.с. одно либо три. Вопрос о пяти ст.с. в общем случае открыт.

Так же, как и выше, можно высказать предположение, что последовательная схема (2.2.39) при произвольных  $m, n, p, q$  может характеризоваться не более чем пятью ст.с. При этом ситуация пяти ст.с. представляется экзотической. По крайней мере, она может быть реализована в очень узкой области параметров  $k_i$ . Значит, если в эксперименте обнаружено более трех ст.с. (5 или более) с ненулевой скоростью реакции, то для их описания необходимо привлекать схемы более сложные по сравнению с (2.2.39). Например, механизмы с большим числом стадий и реагентов. Для качественной интерпретации же трех ст.с. может оказаться достаточно использование рассмотренных простых трехстадийных схем.

### 2.3. МОДЕЛЬ АВТОКОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ АССОЦИИИ<sup>5</sup>

В работах [285, 286] предложена простейшая модель автоколебаний в реакциях ассоциации. Детальный параметрический анализ этой упрощенной модели был проведен в [287]. Здесь мы дадим более реалистичную модель и исследуем влияние различных параметров на область существования автоколебаний и их характеристики.

Рассмотрим следующую схему превращений:



где  $X, X_2, X_3$  — мономер, димер и тример соответственно;  $X^*$  — возбужденная или активная форма мономера. Схеме (2.3.1) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -k_1x + k_{-1}x^* - k_2xx^{*2} = P(x, x_2, x_3), \\ \dot{x}_2 &= -k_3x_2x^* + k_{-3}x_3 + k_4xx^* - k_{-4}x_2 = Q(x, x_2, x_3), \\ \dot{x}_3 &= k_3x_2x^* - k_{-3}x_3 = R(x, x_2, x_3), \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

где  $x^* = 1 - x - 2x_2 - 3x_3$ ,  $x, x_2, x_3$  — концентрации веществ  $X^*, X, X_2, X_3$  соответственно;  $k_i$  — константы скорости реакций в схеме (2.3.1). Решения (2.3.2) рассматриваются в области  $S$ , задаваемой неравенствами

$$S = \{x, x_2, x_3 : x, x_2, x_3 \geq 0, x + 2x_2 + 3x_3 \leq 1\}. \quad (2.3.3)$$

<sup>5</sup> В написании раздела принимала участие Т.П. Пушкарева.

Область (2.3.3) является инвариантной для системы (2.3.2), т.е. если начальные данные  $x(0), x_2(0), x_3(0) \in S$ , то для любого  $t > 0$  решения (2.3.1)  $x(t), x_2(t), x_3(t) \in S$ . Это, очевидно, гарантирует существование в  $S$  по крайней мере одного ст.с. для (2.3.2).

**Стационарные состояния.** Ст.с. для (2.3.2) определяются согласно уравнениям

$$\begin{aligned} P(x, x_2, x_3) &= 0, \\ Q(x, x_2, x_3) &= 0, \\ R(x, x_2, x_3) &= 0. \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

После несложных преобразований систему (2.3.4) можно представить в виде

$$\begin{aligned} x_3 &= \frac{k_{-4}((1-x^*)(k_1 + k_2 x^{*2}) - k_{-1} x^*) - 2k_4 k_{-1} x^{*2}}{k_{-4}(k_1 + k_2 x^{*2})} = f(x^*), \\ x_3 &= \frac{k_3 k_4 x^{*2} (1-x^*)}{3k_3 k_4 x^{*2} + k_{-3}(k_{-4} + 2k_4 x^*)} = g(x^*), \\ x_2 &= k_{-3} x_3 / (k_3 x^*). \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

Ст.с. являются точками пересечения главных изоклин системы  $x_3 = f(x^*), x_3 = g(x^*)$  (рис. 2.3.1). Если ст.с., отвечающее  $f(x^*) = g(x^*)$ , будет единственным при  $f'(x^*) < g'(x^*)$ , то, как показали расчеты, оно будет неустойчивым при достаточно малых  $k_{\pm 3}, k_{\pm 4}$ .

**Параметрические зависимости.** Выделим два параметра  $k_1$  и  $k_{-1}$ , остальные  $k_i$  будем считать фиксированными. Заметим, что уравнение для определения  $x^*$  в ст.с.  $f(x^*) - g(x^*) = 0$  можно представить в виде

$$F(x^*, k_1, k_{-1}) = 0, \quad (2.3.6)$$

где выделены варьируемые параметры  $k_1, k_{-1}$ . При построении параметрических зависимостей  $x^*(k_1), x^*(k_{-1})$  и соответственно уравнению (2.3.5)  $x_3(k_1), x_3(k_{-1}), x_2(k_1), x_2(k_{-1})$  можно для каждого значения  $k_1$  или  $k_{-1}$  решить нелинейное уравнение (2.3.6) относительно  $x^*$ , а затем, меняя  $k_1, k_{-1}$ , вычислить требуемые функции. Однако следует воспользоваться спецификой зависимости  $F$  параметров (см. уравнение (2.3.6)) — параметры  $k_1, k_{-1}$  в  $F(x^*, k_1, k_{-1})$  входят линейно. Из (2.3.6) имеем

$$k_{-1} = F_{-1}(x^*, k_1) = \frac{k_{-3} k_{-4} (1-x^*) (k_1 + k_2 x^{*2})}{x^* (3k_3 k_4 x^{*2} + k_{-3}(k_{-4} + 2k_4 x^*))},$$

либо

$$\begin{aligned} k_1 &= F_1(x^*, k_{-1}) = \\ &= \frac{k_{-1} x^* ((k_{-4} + 2k_4 x^*) k_{-3} + 3k_3 k_4 x^{*2}) - k_{-3} k_{-4} k_2 (1-x^*) x^{*2}}{k_{-3} k_{-4} (1-x^*)}. \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Примеры зависимостей  $F_{-1}(x^*, k_1), F_1(x^*, k_{-1})$  при изменении  $x^* \in (0, 1)$

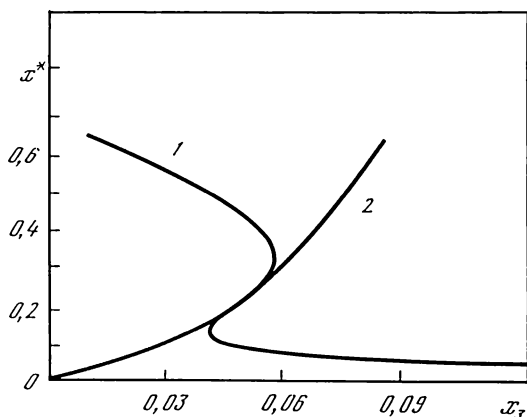


Рис. 2.3.1. Графики функций, определенных в уравнениях (2.3.5)  
1 – кривая  $f$ ; 2 – кривая  $g$

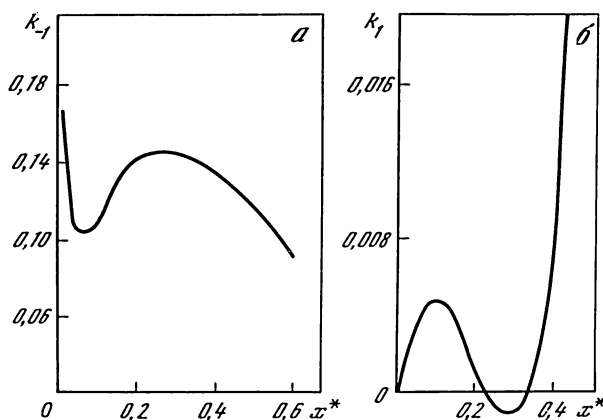


Рис. 2.3.2. Графики функций  $F_{-1}(x^*, k_{-1})$  (а) и  $F_1(x^*, k_{-1})$  (б),  
определенных в уравнениях (2.3.7)

приведены на рис. 2.3.2. Функции  $F_{-1}$ ,  $F_1$  являются обратными к искомым зависимостям  $x^*(k_{-1})$ ,  $x^*(k_1)$ .

**Область множественности.** Будем строить область множественности ст.с. на плоскости параметров  $(k_{-1}, k_1)$ . Ее граница задается системой уравнений

$$\begin{aligned} P(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ Q(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ R(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ \Delta(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

где в отличие от (2.3.4) выделены рассматриваемые параметры  $k_1$  и  $k_{-1}$ ;  $\Delta$  – определитель матрицы Якоби системы (2.3.4). Аналогично [35] можно показать, что в ст.с.  $\text{sign } \Delta = -\text{sign } F'$ , т.е. (2.3.8) можно переписать с уче-

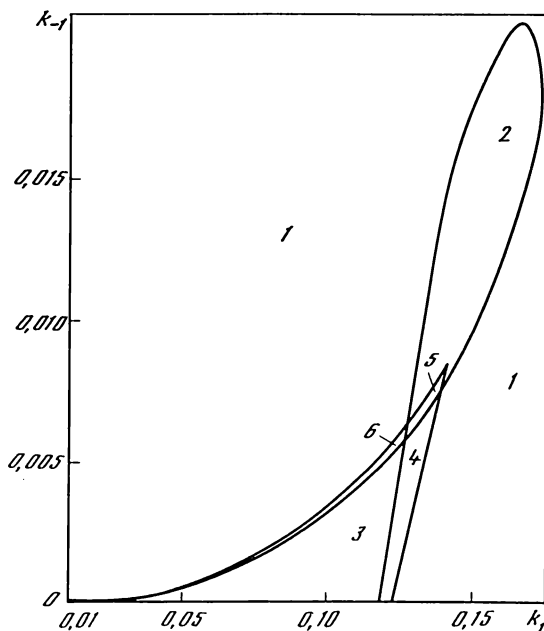


Рис. 2.3.3. Линии кратности ст.с.  $L_\Delta$  и нейтральности  $L_\sigma$  на плоскости  $(k_1, k_{-1})$

том (2.3.5) в виде

$$F(x^*, k_1, k_{-1}) = 0, \quad (2.3.9)$$

$$F'(x^*, k_1, k_{-1}) = 0.$$

Используя (2.3.7), второе уравнение (2.3.9) представим как

$$F'(x^*, k_1, F_{-1}(x^*, k_1)) = 0. \quad (2.3.10)$$

Из (2.3.10) в силу его линейности относительно  $k_1$  окончательно имеем

$$k_1 = \varphi_1(x^*), \quad (2.3.11)$$

где функция  $\varphi_1(x^*)$  при желании легко может быть записана. Значит, границу области множественности ст.с. на плоскости  $(k_{-1}, k_1)$  удастся выписать в явном виде

$$\begin{aligned} k_{-1} &= \varphi_{-1}(x^*), \\ k_1 &= \varphi_1(x^*), \quad 0 < x^* < 1, \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

где  $\varphi_{-1}$  отвечает  $F_{-1}(x^*, \varphi_1(x^*))$ , а  $x^*$  меняется как параметр. Кривая (2.3.12) задает линию кратных ст.с. — одну из основных линий на параметрическом портрете исходной системы (см. Приложение 3). Пример ее построения дан на рис. 2.3.3. Второй характерной линией параметрического портрета является линия нейтральности ст.с.

**Линия нейтральности.** Искомая кривая задается условием, чтобы в ст.с. след матрицы Якоби исходной системы был равен нулю:  $\sigma = 0$ . Рассматривая, как и выше, плоскость параметров  $(k_{-1}, k_1)$ , уравнение для линии



нейтральности аналогично (2.3.8) запишем в виде

$$P = Q = R = 0, \quad \sigma(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.3.13)$$

Система четырех уравнений (2.3.13) легко сводится к двум

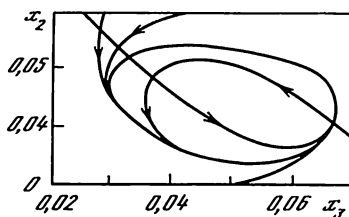
$$\begin{aligned} F(x^*, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ \sigma(x^*, k_1, k_{-1}) &= 0. \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

Специфика (2.3.14) такова, что аналогично (2.3.12) ее решение можно представить в параметрическом виде

$$\begin{aligned} k_{-1} &= \tilde{\varphi}_{-1}(x^*), \\ k_1 &= \tilde{\varphi}_1(x^*), \quad 0 < x^* < 1, \end{aligned}$$

где  $\tilde{\varphi}_{-1}$  отвечает  $F_{-1}(x^*, \tilde{\varphi}_1(x^*))$ , а  $\tilde{\varphi}_1$ , как и выше, легко получается из равенства  $\sigma(x^*, k_1, F_{-1}(x^*, k_1)) = 0$ . Пример построения линии нейтральности ст.с. приведен на рис. 2.3.4.

Рис. 2.3.4. Предельный цикл на плоскости  $(x_2, x_3)$



Линии кратности ст.с. ( $L_\Delta$ ) и нейтральности ( $L_\sigma$ ) на плоскости параметров  $(k_1, k_{-1})$  задают разбиение на области, различающиеся числом и характером устойчивости ст.с. Например, при  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10^{-4}$ ,  $k_{-3} = 0,24 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_4 = 10^{-5}$ ,  $k_{-4} = 2,45 \cdot 10^{-5}$  существует шесть областей 1–6 (см. рис. 2.3.3). Области 1, 2 соответствуют одному ст.с. типа "узел". Для области 1 это ст.с. неустойчиво, для области 2 – устойчиво. Области 3–6 отвечают трем ст.с. ( $x_1^*$ ,  $x_2^*$ ,  $x_3^*$ ).

**Фазовые портреты.** Наглядное представление о динамическом поведении системы (2.3.2) дают ее фазовые портреты. Существованию предельного цикла (автоколебаний) соответствует случай единственного и неустойчивого ст.с. (см. рис. 2.3.4). На рисунке изображена проекция этого предельного цикла на плоскость  $(x_2, x_3)$ . При наличии трех ст.с. инвариантная область  $S$  (2.3.3) делится входящими в седло сепаратисами на две части – области притяжения двух устойчивых ст.с.

Расчеты показали, что для рассмотренной системы (2.3.2) ее решения стремятся к одному из устойчивых ст.с. Система приходит в различные устойчивые ст.с. в зависимости от того, в области притяжения какого из них находятся начальные условия. Здесь мы не касаемся анализа нелокальных бифуркаций в системе (2.3.2), например "жесткого" рождения предельного цикла. Расположение линий  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  дает возможность провести анализ лишь локальных бифуркаций ст.с.

**Временные зависимости.** Характер изменения во времени  $t$  решений  $x, x_2, x_3$  системы (2.3.2) показан на рис. 2.3.5 для набора параметров, отвечающих автоколебаниям. При достаточно малых  $k_3, k_{-3}, k_4, k_{-4}$  они имеют вид релаксационных колебаний. В течение периода коле-

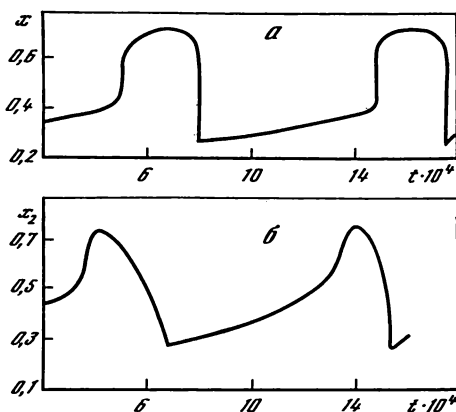
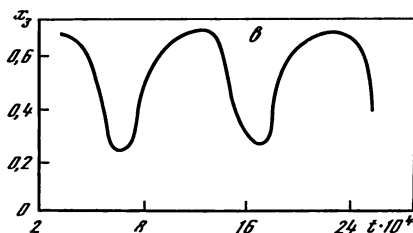


Рис. 2.3.5. Графики решений  $x(t)$  (а),  $x_2(t)$  (б) и  $x_3(t)$  (в) в автоколебательном режиме



баний выделяются два участка движения: "быстрый" отвечает переходу с одной ветви монотонности кривой  $f(x^*)$  (см. рис. 2.3.1) на другую; "медленный" соответствует медленному изменению решения вдоль этих ветвей. Проведенные расчеты показали, что при увеличении  $k_3$  ( $k_3/k_{-3} = \text{const}$ ) период колебаний уменьшается, а амплитуда растет. Рост параметра  $k_4$  ( $k_4/k_{-4} = \text{const}$ ) приводит к уменьшению как периода, так и амплитуды колебаний.

Амплитуда колебаний может быть оценена априори из анализа графиков изоклин  $f(x^*)$ ,  $g(x^*)$ . Для этого достаточно найти точки, где  $f'(x^*) = 0$ . Можно дать априорные оценки и для периода колебаний. Зная величину собственного значения  $\lambda$  в ст.с., отвечающем границе области устойчивости  $L_\sigma$ , период колебаний можно вычислить согласно формуле  $t = 2\pi/|\lambda|$ .

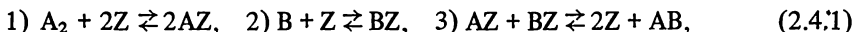
Таким образом, мы провели параметрический анализ модели для достаточно простой схемы реакции ассоциации (2.3.1). В явном виде записаны граница области множественности ст.с. и линия кратности ст.с. Выделен случай единственного и неустойчивого ст.с., при котором существуют автоколебания. Более детальные схемы превращений для этой реакции, допускающие автоколебательные режимы протекания, могут в качестве составляющих включать рассмотренные стадии (2.3.1). Существенную роль в возникновении автоколебаний играет автокаталитическая стадия 2). Однако в расширенной системе она может быть аппроксимирована двумя стадиями без автокатализа, например вида  $2X^* \rightleftharpoons 2X_2^*$ ,  $X + X_2^* \rightarrow 3X^*$ .

В заключение отметим, что мы здесь не только привели модель автоколебаний в реакции ассоциации, но и продемонстрировали своего рода основные этапы "обряда" параметрического анализа динамической системы: поиск ст.с., анализ их зависимостей от параметров, построение линий бифуркаций  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  (параметрический портрет), фазовых портретов и соответствующих временных зависимостей. Более развернутая программа этого "обряда" в части построения параметрического портрета одной модели тоже автоколебательной каталитической реакции реализована в Приложении 3.

## 2.4. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОЛИНОМ ДЛЯ ПРОСТОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТРИГГЕРА

Как показано в разд. 1.6, уравнения квазистационарности для промежуточных веществ могут быть представлены в виде некоторого многочлена (кинетического полинома) относительно скорости реакции. Корнями этого многочлена и будут стационарные значения скорости. Степень кинетического полинома однозначно соответствует степени исходной системы уравнений и определяется нелинейностью принятой схемы превращений. Ясно, что если кинетический полином имеет несколько корней, то некоторые из них будут отвечать стационарным состояниям (ст.с.), имеющим физический смысл. При этом знания значений стационарной скорости зачастую бывает достаточным, так как именно эта характеристика (а не концентрации промежуточных веществ) измеряется в реальном эксперименте. Поэтому с нахождением корней кинетического полинома в определенной степени может быть решена и проблема исследования множественности ст.с., рассмотренная выше в разд. 1.4, 1.5.

Здесь мы проиллюстрируем предлагаемый подход анализа множественности ст.с. на примере простейшего каталитического механизма, допускающего критические эффекты. На основе выписанного для него кинетического полинома будет проведен качественный анализ предельных случаев, отвечающих лимитированию отдельных стадий<sup>6</sup>. Итак, рассматривается следующий трехстадийный адсорбционный механизм:



где  $A_2$ ,  $B$ ,  $AB$  — наблюдаемые вещества;  $AZ$ ,  $BZ$  — адсорбированные  $A$  и  $B$ ;  $Z$  — активный центр поверхности. Механизму (2.4.1) отвечает брутто-уравнение  $A_2 + 2B \rightleftharpoons 2AB$  и вектор стехиометрических чисел  $(1, 2, 2)$ . В работах [141–143] показано, что такой механизм допускает множественность ст.с. В [142] приведены результаты численного исследования стационарных характеристик механизма (2.4.1). Здесь анализ некоторых предельных случаев для этой реакции будет проводиться на основе представления условий квазистационарности в виде полинома относительно стационарной скорости реакции  $W$  — кинетического полинома (КП). Из теории исключения следует, что коэффициенты этого полинома — полиномы относительно констант скоростей стадий и концентраций наблюдаемых веществ [220]. Обозначим  $z_1 = [Z]$ ,  $z_2 = [AZ]$ ,  $z_3 = [BZ]$ ,  $b_1 = k_1 p_A$ ,  $b_2 = k_2 p_B$ ,  $b_3 = k_3$ ,  $b_{-1} = k_{-1}$ ,  $b_{-2} = k_{-2}$ ,  $b_{-3} = k_{-3} p_{AB}$ , где  $z_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — концентрации поверхностных веществ;  $k_i$  ( $i = -3, -2, -1, 1, 2, 3$ ) — константы скоростей реакции механизма;  $b_i$  — веса реакций;  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_{AB}$  — парциальные давления  $A_2$ ,  $B$ ,  $AB$ . Механизму (2.4.1) соответствует система уравнений квазистационарности

$$\begin{aligned} b_1 z_1^2 - b_{-1} z_2^2 &= W, \\ b_2 z_1 - b_{-2} z_3 &= 2W, \\ b_3 z_2 z_3 - b_{-3} z_1^2 &= 2W, \\ z_1 + z_2 + z_3 &= 1. \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

<sup>6</sup> Изложение следует работе [251].

Выражая из второго и четвертого уравнений  $z_3 = (b_2 z_1 - 2W)/b_{-2}$ ,  $z_2 = 1 - z_1 - z_3$  и подставляя их в первое и третье, сводим (2.4.2) к системе

$$d_{01}z_1^2 + d_{11}z_1 + d_{21} = 0, \quad (2.4.3)$$

$$d_{02}z_1^2 + d_{12}z_1 + d_{22} = 0,$$

где  $d_{ij}$  даны в работе [251]. Теперь, для получения КП достаточно найти результат  $R(W)$  системы (2.4.3) по переменной  $z_1$ . По известной формуле [256]

$$R(W) = (d_{01}d_{22} - d_{21}d_{02})^2 - (d_{01}d_{12} - d_{11}d_{02})(d_{11}d_{22} - d_{21}d_{12}). \quad (2.4.4)$$

После сокращения (2.4.4) на постоянный множитель  $b_{-2}^4$  получаем

$$R(W) = B_4 W^4 + B_3 W^3 + B_2 W^2 + B_1 W + B_0 = 0, \quad (2.4.5)$$

где коэффициенты  $B_i$  даны в [251]. Остановимся на некоторых свойствах полинома (2.4.5). Вид его свободного члена соответствует термодинамическим ограничениям на кинетику реакции: из  $W = 0$  следует условие равновесия

$$B_0 = 0: b_1 b_2^2 b_3^2 - b_{-1} b_{-2}^2 b_{-3}^2 = 0. \quad (2.4.6)$$

Смысл выражения (2.4.6) аналогичен понятию "циклическая характеристика", введенному для линейных механизмов (см. [52]). Но в отличие от линейного случая циклическая характеристика может "исчезнуть", когда какая-либо стадия необратима (для механизма (2.4.1) — первая или вторая). КП для случаев лимитирования стадий 1), 2), 3) механизма (2.4.1) приведен в [251]. Здесь лишь заметим, что  $B_1$  исходного КП равен сумме соответствующих коэффициентов полиномов, отвечающих разным случаям лимитирования, а суммы других коэффициентов этих полиномов являются компонентами соответствующих коэффициентов полинома (2.4.5). Эти аддитивные свойства можно использовать для получения условий лимитирования стадий. Следует отметить, что указанные свойства коэффициентов КП справедливы для произвольного одномаршрутного механизма.

Рассмотрим некоторые предельные случаи. Асимптотики КП и уравнения стационарности, а также их физических решений при  $b_1 \rightarrow \infty$ ,  $b_2 \rightarrow \infty$ ,  $b_{-1} \rightarrow \infty$ ,  $b_{-2} \rightarrow \infty$ ,  $b_{-3} \rightarrow \infty$  приведены в [251]. В частности, удастся показать, что зависимости стационарной скорости реакции от парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  должны иметь максимум. При достаточно большой обратимости адсорбционных стадий механизма (2.4.1) он ведет себя как ударный: параметрические зависимости скорости реакции имеют насыщение. Удастся в явном виде записать минимальное значение скорости, достигаемое при торможении реакции (2.4.1) продуктом (см. [251]).

При рассмотрении асимптотики  $b_3 \rightarrow \infty$  КП и уравнение стационарности имеют достаточно простой вид (см. [251]). В частности, область множественности ст.с. имеет вид простых неравенств. Влияние температуры на область множественности зависит от соотношения между энергиями активации  $E_1, E_2, E_{-2}$  (см. [251]). Могут реализовываться разные варианты смещения области множественности ст.с. при изменении температуры. Эти особенности ее смещения при изменении температуры могут быть использо-

ваны для предварительной оценки энергий активации. КП позволяет просто строить и зависимости стационарной скорости реакции  $W$  от параметров.

Для достаточно больших  $b_3$  эта поверхность стационарной скорости реакции  $W(b_1, b_2)$  легко анализируется в терминах теории катастроф [275, с. 228]. Сечения этой поверхности дают изломы кривых, отвечающих зависимостям стационарной скорости от параметров. Подобные изломы наблюдались в [234]. Отметим, что изломы могут иметь место и при одном ст.с. Причина их появления — большая константа скорости стадии взаимодействия адсорбированных веществ. КП позволяет находить и исследовать также и "нефизические" ст.с., знание которых иногда полезно для понимания динамики системы в физической области изменения переменных [246]. Детали анализа конкретного кинетического полинома (2.4.5), отвечающего рассмотренной схеме превращений, можно найти в нашей работе [251].

## 2.5. ЛИНЕЙНЫЕ ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ТИПОВЫХ МЕХАНИЗМОВ, ДОПУСКАЮЩИХ КРИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

В разд. 2.1 дано описание ряда типовых механизмов, допускающих критические эффекты (множественность ст.с., гистерезисы, автоколебания, медленные релаксации и т.п.). Здесь мы проведем качественный анализ линейной релаксации (см. разд. 1.7) для таких моделей в некоторых предельных случаях [300].

1. Рассмотрим простейший нелинейный ударный механизм



где  $A_2, B$  — газофазные реагенты;  $Z, AZ$  — активный центр и адсорбированное вещество  $A$ ;  $k_i$  — константы скоростей стадий. Для механизма (2.5.1) можно получить явные выражения для динамики поверхностных веществ. Имеем

$$\dot{z} = -2(b_1 - b_{-1})z^2 - (4b_{-1} + b_2 + b_{-2})z + b_2 + 2b_{-1}, \quad (2.5.2)$$

$$z(0) = z_0,$$

где  $z(t) = [Z]$ ,  $b_1 = k_1 C_A$ ,  $b_{-1} = k_{-1}$ ,  $b_2 = k_2 C_B$ ,  $b_{-2} = k_{-2} C_{AB}$  ( $C_A, C_B, C_{AB}$  — концентрации  $A_2, B, AB$ );  $z_0$  — начальное значение  $z$ :  $\dot{z} = dz/dt$ ,  $t$  — время. Тогда

$$z(t) = (z_2 - z_1 \gamma \exp(-\lambda t)) / (1 - \gamma \exp(-\lambda t)), \quad (2.5.3)$$

где

$$\lambda = ((b_2 + b_{-2})^2 + 8(b_{-1}b_{-2} + b_1b_2) + 16b_{-1}b_1)^{1/2},$$

$$z_{1,2} = (\pm \lambda - (4b_{-1} + b_2 + b_{-2})) / (4(b_1 - b_{-1})),$$

$$\gamma = (z_0 - z_2) / (z_0 - z_1).$$

Из формулы (2.5.3) следует, что при  $t \rightarrow \infty$   $z = z_2$ , т.е.  $z_2$  — ст.с. модели (2.5.2). Отметим, что характерное время  $1/\lambda$  убывает при возрастании любого из  $b_i$ . Для времени релаксации поверхности, определяемого по

формуле  $\tau = (z_0 - z_2)^{-1} \int_0^{\infty} (z(t) - z_2) dt$ , имеем

$$\tau = \frac{2}{\lambda(F-1)} \ln((1+F)/2), \quad (2.5.4)$$

где  $F = \lambda^{-1} (4(b_1 - b_{-1})z_0 + 4b_{-1} + b_2 + b_{-2})$ .

При  $b_1 = b_{-1}$ , или  $b_2 \rightarrow \infty$ , или  $b_{-2} \rightarrow \infty$   $\tau = \lambda^{-1}$ . При  $z_0 = 0$  и больших  $b_1$  (или  $z_0 = 1$  и больших значениях  $b_{-1}$ )  $\tau = 2\lambda^{-1} \ln 2$ .

2. Рассмотрим теперь трехстадийный механизм (2.4.1). В предположении постоянства концентрации  $A_2$ , В и АВ механизму (2.4.1) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\dot{x} = 2b_1 z^2 - 2b_{-1} x^2 - b_3 xy + b_{-3} z^2, \quad (2.5.5)$$

$$\dot{y} = b_2 z - b_{-2} y - b_3 xy + b_{-3} z^2, \quad (2.5.6)$$

где  $b_1 = k_1 C_A$ ,  $b_{-1} = k_{-1}$ ,  $b_2 = k_2 C_B$ ,  $b_{-2} = k_{-2}$ ,  $b_3 = k_3$ ,  $b_{-3} = k_{-3} C_{AB}$ ;  $x, y$  — степени покрытия поверхности катализатора  $Z$  адсорбированными веществами  $AZ, BZ$ ;  $z = 1 - x - y$ . Система (2.5.5), (2.5.6) допускает множественность ст.с., хотя описывать автоколебаний не может (для нее выполняется критерий Бендиксона отсутствия предельных циклов). Рассмотрим случай  $k_3 \rightarrow \infty$ , т.е.  $b_3 \gg b_i$ ,  $i = 1, 2, -1, -2, -3$ . Такая асимптотика выбрана из тех соображений, что при достаточно больших значениях  $k_3$  сохраняются основные топологические свойства стационарного множества модели (2.5.5), (2.5.6), имеющие место в общем случае. Условия множественности ст.с. имеют вид

$$1/2 b_2 \leq b_1 \leq 1/8 (b_2 + b_{-2})^2 / b_{-2}, \quad b \geq b_{-2}. \quad (2.5.7)$$

Ст.с. поверхности (одно или три) могут быть выписаны в явном виде [300]. Кроме того, асимптотический анализ модели (2.5.5), (2.5.6) при  $b_3 \rightarrow \infty$  показывает, что при малых временах  $t$  в широких пределах изменения начальных условий  $\dot{x} = \dot{y} = -b_3 xy$ , т.е. на фазовой плоскости траектории являются прямыми  $x = y + x_0 - y_0$ . При больших временах  $t$  процессы релаксации для ударного и адсорбционного механизмов описываются уравнениями одного и того же типа (2.5.2).

Как и в общем случае (см., например, [143]), одно ст.с. — седло, а два других — устойчивые узлы. В [300] приведены зависимости собственных значений  $\lambda_i$  от  $b_1$ , рассчитанные по асимптотическим формулам и непосредственно из характеристического уравнения. Совпадение наблюдается всюду, за исключением окрестности левой бифуркации, отвечающей малым  $b_1$ . Следует отметить, что большие собственные значения  $\lambda_{2(i)}$  пропорциональны доле занятой поверхности катализатора. Из асимптотики  $b_3 \rightarrow \infty$  следует также высокая чувствительность  $\lambda_{1(1)}$  к изменению  $b_1$ , наблюдаемая в окрестности левой бифуркации.

3. Добавим к механизму (2.4.1) буферную стадию



Механизму (2.4.1) + (2.5.8) отвечает кинетическая модель

$$\dot{x} = 2b_1 z^2 - 2b_{-1} x^2 - b_3 xy + b_{-3} z^2,$$

$$\dot{y} = b_2 z - b_{-2} y - b_3 xy + b_{-3} z^2,$$

$$\dot{q} = b_4 z - b_{-4} q,$$

где  $z = 1 - x - y - q$ ;  $q$  — степень покрытия поверхности катализатора адсорбированным веществом QZ;  $b_4 = k_4 C_Q$ ,  $b_{-4} = k_{-4}$ . Эта система уравнений допускает единственное и неустойчивое ст.с., что гарантирует в данном случае существование автоколебаний.

Условия (2.5.7) и формулы для ст.с. поверхности остаются в силе с точностью до замены  $b_2$  на  $B_2 = b_2 b_{-4} / (b_4 + b_{-4})$  и  $b_1$  на  $B_1 = b_1 b_{-4} / (b_4 + b_{-4})^2$ .

Анализ соответствующего характеристического уравнения при  $k_3 \rightarrow \infty$  показывает [300], что всегда имеется одно большое по модулю отрицательное собственное значение  $\lambda_3$ . Малые  $\lambda_1, \lambda_2$  определяют тип устойчивости ст.с.

На рис. 2.5.1 приведена бифуркационная диаграмма для механизма (2.4.1) + (2.5.8) в координатах  $(b_1, b_2)$  при  $b_{-2} > b_{-4} (b_4 + b_{-4}) / b_4$ . Рисунок позволяет дать следующую классификацию типов ст.с.; области  $b_2 0.1r 75$  и  $0.12341$  — одно ст.с. (устойчивый узел);  $12S67r$  — одно ст.с. (устойчивый фокус);  $23q56S$  — одно ст.с. (неустойчивый фокус  $\lambda_3 < 0$ );  $345q$  — одно ст.с. (седло-узел,  $\lambda_{1,2} > 0, \lambda_3 < 0$ );  $1452$  — три ст.с. (одно — седло-узел,  $\lambda_{1,2} > 0, \lambda_3 < 0$ ; второе — седло-узел,  $\lambda_1 > 0, \lambda_{2,3} < 0$ ; третье — устойчивый узел);  $2563$  — три ст.с. (каждое — неустойчивый фокус,  $\lambda_3 < 0$ );  $3674$  — три ст.с. (каждое — устойчивый фокус);  $475$  — три ст.с. (каждое — устойчивый узел).

Уравнения кривых 1–5 и точек 1–7 на рис. 2.5.1 можно выписать в явном виде [300].

Из рис. 2.5.1 видно, что в области  $23q56S$  существуют единственное неустойчивое ст.с. и, следовательно, автоколебания. Автоколебания наблюдаются в окрестности ст.с. 2 с малым значением стационарной скорости реакции. Аналогичная картина имела место в работе [295] для механизма с автокаталитической стадией. Период автоколебаний  $T$  можно оценить с помощью формулы (см. [301])

$$T = \frac{2\pi}{|\lambda|_{b_1=b_1^*}} = \frac{2\pi}{(b_{-2}b_4 - b_{-4}(b_4 + b_{-4}))^{1/2}}, \quad b_3 \rightarrow \infty. \quad (2.5.9)$$

Из рис. 2.5.1 видно, что в случае единственного ст.с. автоколебания могут рождаться либо из неустойчивого фокуса, либо из седла-узла. Непосредственные расчеты показывают, что формула (2.5.9) дает значение периода, близкое к точному. В области множественности ст.с. наличие ст.с. с чисто мнимыми собственными значениями

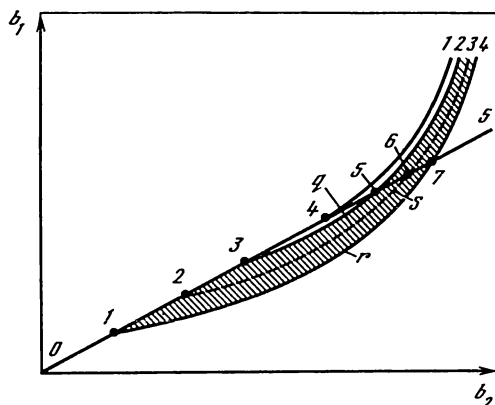


Рис. 2.5.1. Бифуркационная диаграмма для механизма (2.4.1) + (2.5.8)

не гарантирует автоколебаний. Однако расчеты показали, что в этом случае могут быть колебания малой амплитуды. Полная классификация фазовых портретов кинетической модели для механизма (2.4.1) + (2.5.8) дана в Приложении 3, мы же даем здесь классификацию лишь особых точек.

Проведенный анализ позволяет дать простые оценки для собственных значений  $\lambda$  и периода колебаний рассмотренных типовых механизмов и построить в пространстве параметров области, соответствующие тому или иному динамическому поведению. В центре внимания находились кинетические модели, допускающие множественность ст. с. и автоколебания. Хотя механизм (2.5.1) и имеет лишь единственное и устойчивое ст. с., но его свойства существенно использовались при анализе других механизмов, характеризующихся критическими эффектами. Здесь в основном исследовались "линейные" времена релаксации, отвечающие  $\lambda$ . В окрестности ст. с. эти времена могут служить достаточно хорошим приближением для более точных нелинейных характеристик.

## 2.6. МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПЛАТИНЕ

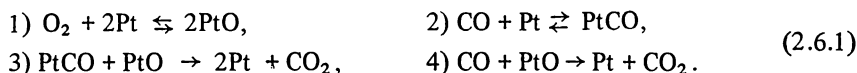
В разд. 2.6–2.8 мы приведем результаты моделирования динамики двух процессов окисления, в которых наиболее ярко проявляются нестационарные и нелинейные особенности протекания сложных химических реакций. Так, для процесса холоднопламенного окисления модельной смеси углеводородов (разд. 2.8) построена математическая модель автоколебаний, которые наблюдаются в этой системе, а для реакции окисления окиси углерода на платине анализируется множественность стационарных состояний (разд. 2.6) и медленные релаксации в кинетической области (разд. 2.7). Кроме того, для этой же реакции в гл. 3 даются условия возникновения и характеристики неоднородных стационарных структур на поверхности катализатора при наличии диффузии [302].

Реакции глубокого окисления окиси углерода на металлах, в частности на платине, являются традиционным объектом исследования в гетерогенном катализе. Имеется огромное число экспериментальных работ по анализу таких процессов. В частности, к настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о возможности сложного динамического поведения этой реакции. Обзор работ по критическим явлениям в данной системе можно найти в [35]. Стационарные и релаксационные характеристики кинетической модели названного процесса окисления исследованы в цикле работ [158–162].

Решение проблемы множественности стационарных состояний (ст. с.) состоит в выделении в пространстве параметров области нескольких ст. с. (построение бифуркационных кривых). Здесь мы дадим эффективный подход построения соответствующих бифуркационных диаграмм в плоскости парциальных давлений реагентов в газовой фазе ( $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ ) при различных температурах. По аналогии с приемами, изложенными в разд. 2.1, будут даны аналитические выражения для границ области множественности ст. с. и исследованы особенности их изменения при варьировании температуры [161].



Механизм реакции имеет вид



Схеме (2.6.1) отвечает кинетическая модель

$$\dot{x} = 2k_1p_1(1-x-y)^2 - 2k_{-1}x^2 - k_3xy - k_4p_2x = P(x, y), \quad (2.6.2)$$

$$\dot{y} = k_2p_2(1-x-y) - k_{-2}y - k_3xy = Q(x, y), \quad (2.6.3)$$

где  $x, y, 1-x-y$  — концентрации  $\text{PtO}, \text{PtCO}, \text{Pt}$  соответственно;  $p_1, p_2$  — парциальные давления  $\text{O}_2, \text{CO}$ ;  $k_i$  — константы скорости реакций, имеющие аррениусовскую зависимость от температуры  $T$ . В системе уравнений (2.6.2), (2.6.3) фазовыми переменными являются  $x, y$ , а в качестве параметров выступают  $p_1, p_2, T$ . Ст. с. для (2.6.2), (2.6.3) определяются при фиксированных значениях  $p_1, p_2, T$  из системы нелинейных алгебраических уравнений

$$P(x, y) = Q(x, y) = 0. \quad (2.6.4)$$

При этом нас интересуют решения (2.6.4) в симплексе

$$S = \{x, y: x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1\}.$$

Оказалось [35], что сравнительно простой и давно известный механизм (2.6.1) характеризуется достаточно сложными зависимостями стационарной скорости реакции

$$W_{\text{CO}_2} = k_3xy + k_4p_2x$$

от парциальных давлений  $p_1, p_2$  и от температуры  $T$ . Гистерезисные зависимости стационарной скорости  $W_{\text{CO}_2}(p_1, p_2, T)$  реализуются при выполнении определенных ограничений на параметры модели (2.6.2), (2.6.3), например [158, 159]:

$$k_{-2} < 0,227k_3,$$

$$8k_1p_1 > 9k_2p_2 \left( 1 + 3 \frac{k_2}{k_3} p_2 \right) \left( \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_4}{k_3} p_2 \right).$$

Эти неравенства показывают, что наличие в механизме реакции (2.6.1) стадии ударного взаимодействия 4) приводит к уменьшению области множественности ст. с. в пространстве параметров  $(p_1, p_2, T)$ . К такому же эффекту приводит увеличение констант скорости реакций десорбции  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$ .

В работах [159, 161] показано, что для небифуркационных значений параметров реализуется одна из следующих возможностей: 1) существует одно ст. с. в  $S$  (оно устойчиво); 2) существует три ст. с. (два из них устойчивы, одно неустойчиво). Бифуркационным значениям параметров отвечает слияние устойчивого и неустойчивого состояний — появление вырожденного ст. с. в  $S$ . В [158] область множественности ст. с. была построена путем многократного решения (2.6.4) при варьировании параметров с некоторым шагом в заданной области. Когда нет необходимости искать зависимости  $x, y(p_1, p_2, T)$ , то для описания области множественности ст. с. достаточно построить границу (например, в плоскости параметров бифурка-

ционную кривую). Здесь осуществляется построение таких кривых на плоскости  $(p_1, p_2)$  для системы (2.6.2), (2.6.3) при следующих ограничениях:

$$300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}, \quad 10^{-8} \text{ Тор} \leq p_1, p_2 \leq 10^{-6} \text{ Тор}. \quad (2.6.5)$$

Для  $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$  предэкспоненциальные множители и энергии активации имеют значения:

$$\begin{aligned} k_1^0 &= 0,202 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}, \quad k_{-1}^0 = 0,16 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}, \\ E_1 &= 0, E_{-1} = 50 \text{ ккал/моль}, \\ k_2^0 &= 0,45 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}, \quad k_{-2}^0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}, \quad E_2 = 0, E_{-2} = 35 \text{ ккал/моль}, \\ k_3^0 &= 0,4 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}, \quad k_4^0 = 0,45 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}, \quad E_3 = 11, E_4 = 1 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

Область (2.6.5) и значения параметров  $k_i$  соответствуют реальным экспериментальным условиям [303]. Величины  $k_i$  и  $E_i$  найдены при обработке экспериментальных данных из работы [304]<sup>7</sup>.

Из уравнения  $Q(x, y) = 0$  имеем

$$y = \frac{k_2 p_2 (1-x)}{k_2 p_2 + k_{-2} + k_3 x}, \quad 1-x-y = \frac{(k_{-2} + k_3 x)(1-x)}{k_2 p_2 + k_{-2} + k_3 x}. \quad (2.6.6)$$

Подставив (2.6.6) в уравнение  $P(x, y) = 0$ , можно получить алгебраическое уравнение относительно  $x$ :

$$f(x) = 0, \quad x \in [0, 1], \quad (2.6.7)$$

где  $f$  — многочлен четвертой степени, такой, что  $f(0) > 0$ ,  $f(1) < 0$ . В уравнение  $P=0$  параметр  $p_1$  входит линейно, поэтому, зная  $x$  и  $p_2$ , можно найти не только  $y$ , но и  $p_1$ :

$$p_1 = F(x, p_2). \quad (2.6.8)$$

Вообще множество всех ст.с. системы (2.6.2), (2.6.3) удобно представить как множество пар  $(x, p_2)$ , где  $0 < x < 1, p_2 > 0$ .

По аналогии с [159] можно показать, что если  $f$  имеет корень  $x_0 \in [0, 1]$ , где  $f'(x_0) < 0$  ( $f'(x_0) > 0$ ), то соответствующее состояние устойчиво (неустойчиво).  $f'(x_0) = 0$  отвечает кратному корню и соответственно вырожденному ст.с.

Определим функцию [161]

$$G(x, p_2) = (k_{-2} + k_3 x)(1-x)f'(x) - 2(k_3(1-x) - (k_{-2} + k_3 x))f(x).$$

Легко проверить, что  $G$  не зависит от  $p_1$  и  $\text{sign } G = \text{sign } f'$ . Поэтому справедливы следующие утверждения (знак  $\iff$  означает "тогда и только тогда, когда"):

- 1)  $G \neq 0 \iff$  ст.с. невырожденно;
- 2)  $G < 0 \iff$  ст.с. устойчиво;
- 3)  $G > 0 \iff$  ст.с. неустойчиво;

<sup>7</sup> Идентификация модели (2.6.2), (2.6.3) проведена в [35, 305, 306] для различных катализаторов и разных условий проведения реакции. Получено несколько наборов кинетических параметров, с одинаковой точностью описывающих эксперимент. Здесь мы используем лишь один набор таких параметров. Общая проблема неединственности решения обратной кинетической задачи обсуждается в [86, 307–309].

4)  $G = 0 \iff$  ст.с. вырожденно;

5) пусть  $G(x_0, p_2) = 0$ ,  $0 < x_0 < 1$ ,  $p_1 = F(x_0, p_2)$ , тогда

а)  $G'_x(x_0, p_2) > 0 \iff x_0$  — минимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$ ,

б)  $G'_x(x_0, p_2) < 0 \iff x_0$  — максимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$ ,

в)  $G'_x(x_0, p_2) = 0 \iff x_0$  — трехкратный корень  $f$  на  $[0, 1]$ .

Можно показать, что если  $G(x, p_2) \geq 0$ , то

$$k_{-2}/k_3 < 1/8. \quad (2.6.9)$$

Кроме того, если справедливо неравенство

$$(1 - k_4/k_2) k_3 p_2 > 4 k_{-1} (k_3/k_2 + 3 p_2), \quad (2.6.10)$$

то число корней уравнения  $G(x, p_2) = 0$  на интервале  $[0, 1]$  равно нулю, либо двум (с учетом кратностей). Пусть  $x_1, x_2$  — такие числа, что  $0 < x_1 < x_2 < 1$  и  $G(x_1, p_2) = G(x_2, p_2) = 0$ , тогда

$$G(x, p_2) \geq 0 \iff x_1 \leq x \leq x_2.$$

В этом случае  $x_1$  — максимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$  (значение  $p_1 = F(x_1, p_2)$ );  $x_2$  — минимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$  (значение  $p_1 = F(x_2, p_2)$ ).

Бифуркационная кривая на плоскости  $(p_1, p_2)$  ( $p_1 > 0, p_2 > 0$ ) задается в виде  $p_1 = F(x, p_2)$ , где  $x$  определяется из уравнения  $G(x, p_2) = 0$  ( $p_2 > 0, 0 < x < 1$ ). При этом, если  $G'_x \neq 0$  ни на одной из ветвей кривой  $G(x, p_2) = 0$ , то точки  $(x, p_2)$ , в которых  $G'_x = 0$ , переходят в особые точки бифуркационной кривой.

Вычислим частную производную функции  $p_1 = F(x, p_2)$  по  $x$ :

$$p'_{1x} = \frac{G(x, p_2)}{2 k_1 (k_{-2} + k_3 x)^2 (1 - x)^3}.$$

Значит  $\text{sign } p'_{1x} = \text{sign } G$ . Поэтому, если справедливо (2.6.10), то  $p_1^{(1)} = F(x_1, p_2) < F(x_2, p_2) = p_1^{(2)}$  и для всех точек из интервала  $(p_1^{(1)} < p_1 < p_1^{(2)}, p_2)$  существует три ст.с. Более того, на соответствующей прямой  $p_2 = \text{const}$  других точек, отвечающих трем ст.с., нет.

Таким образом, бифуркационная кривая состоит из двух кусков (возможно, соединенных особой точкой): верхнего (относительно  $p_1$ ), отвечающего минимальным кратным корням  $f$ , и нижнего, отвечающего максимальным кратным корням  $f$ .

Результаты расчетов представлены на рис. 2.6.1. При  $T \geq 520$  К выполняется неравенство (2.6.9). Поэтому, если  $520 \text{ К} \leq T \leq 800 \text{ К}$ , то для любых  $p_1, p_2$  существует одно ст.с. В заданной области изменения давлений  $p_1, p_2$  (2.6.5) множественность ст.с. наблюдается при  $358 \text{ К} < T < 510 \text{ К}$ . Бифуркационная кривая ни при каких  $T$  не переходит через точку  $p_1 = 10^{-8}$ ,  $p_2 = 10^{-6}$ . Каждая ее ветвь входит или выходит в заданную область  $(p_1, p_2)$  через точку  $(10^{-6}, 10^{-8})$  или через особую точку, отвечающую трехкратному корню полинома  $f$ .

Бифуркационная кривая появляется в прямоугольнике параметров при  $T \approx 358,2$  К. Она входит через левый верхний угол  $(10^{-6}, 10^{-8})$ . Вторая ветвь бифуркационной кривой появляется при  $T \approx 434,7$  К. Ветви "стал-

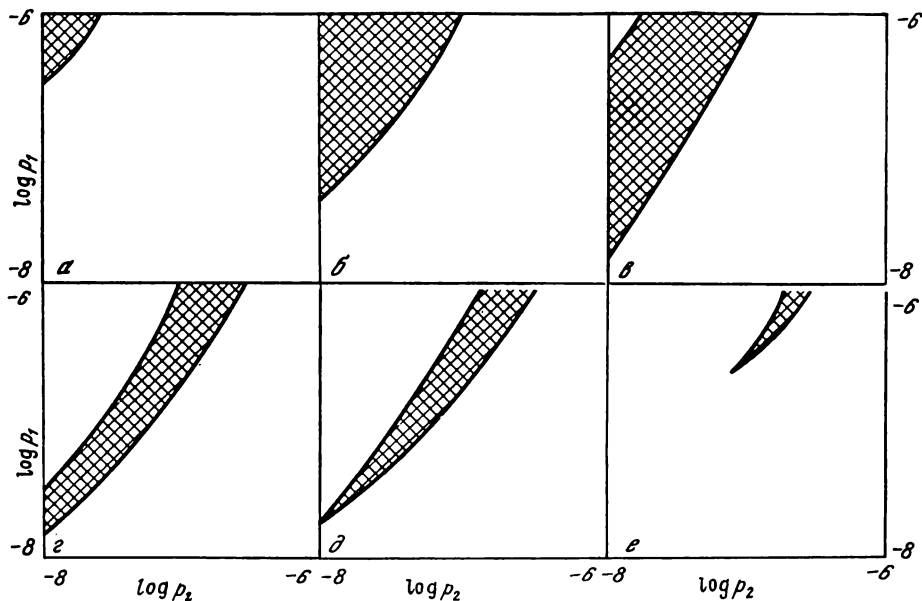


Рис. 2.6.1. Область множественности ст.с (заштрихована) на плоскости  $(\lg p_1, \lg p_2)$   
 а –  $T = 370$  К; б –  $430$ ; в –  $440$ ; г –  $470$ ; д –  $487,1$ ; е –  $T = 300$  К

киваются” в заданной области при  $T \approx 487,1$  К. На кривой возникает особая точка  $(10^{-7,72}, 10^{-8})$ , отвечающая трехкратному корню  $f$ . С дальнейшим ростом температуры кривая ”отталкивается от стенки”  $p_2 = 10^{-6}$  и смещается вверх по  $p_1$ . Область множественности ст.с. уменьшается. При  $T \approx 505,2$  К особая точка бифуркационной кривой попадает на прямую  $p_1 = 10^{-6}$  и при  $T > 505,2$  К область множественности ст.с. исчезает.

Таким образом, в заданном прямоугольнике давлений (2.6.5) множественность ст.с. существует при

$$358,2 \text{ К} \approx T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \approx 505,2 \text{ К}.$$

В частности, при (см. рис. 2.6.1)

$$T_{\min} < T < T_1 \approx 487,1 \text{ К}.$$

прямоугольник давлений  $(p_1, p_2)$  делится бифуркационной кривой на две связанные компоненты. ”Слева вверх” – три ст.с., ”справа внизу” – одно. При

$$T_1 < T < T_2 \approx 434,7 \text{ К}$$

прямоугольник  $(p_1, p_2)$  делится на три связанные компоненты (см. рис. 2.6.1). ”Сверху”, ”снизу” – одно ст.с., ”посередине” – три ст.с. При

$$T_2 < T < T_3 \approx 505,2 \text{ К}$$

бифуркационная кривая делит область параметров на две связанные компоненты.

Заметим, что кинетические параметры модели были найдены при обра-

ботке эксперимента, в котором не наблюдались критические эффекты. Характерной была лишь высокая параметрическая чувствительность скорости реакции в определенной области давлений  $p_1, p_2$  и температур  $T$ . Проведенные расчеты области множественности, как оказалось, имеют предсказательную силу — вскоре после [158, 160] появилась работа [43], где независимо экспериментально было найдено в рассматриваемой реакции несколько стационарных состояний. Причем, область параметров, где были обнаружены критические явления, оказалась весьма близкой к рассчитанной нами. Соответствующее количественное сравнение можно найти в [35, 306].

Здесь построена бифуркационная кривая для конкретной реакции окисления, однако методическая сторона вопроса, состоящая в получении аналитических выражений для границ области множественности ст.с., имеет общий характер.

## 2.7. ОСОБЕННОСТИ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПЛАТИНЕ

Нашей целью в данном разделе<sup>8</sup> будет исследование особенностей времени релаксации рассматриваемой реакции окисления СО на платине при варьировании параметров  $p_1, p_2, T$  в области

$$300 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}, 10^{-8} \text{ Тор} \leq p_1, p_2 \leq 10^{-3} \text{ Тор}, \quad (2.7.1)$$

отвечающей условиям проведения эксперимента [303]. При этом будут использованы результаты параметрического анализа стационарных состояний (ст.с.) соответствующей кинетической модели (2.6.2), (2.6.3) в реальной области парциальных давлений и температуры (2.7.1), приведенные частично в предыдущем пункте и опубликованные в [35, 158, 161].

Теоретические предпосылки проводимого анализа конкретной системы (2.6.2), (2.6.3) даны нами в 1.7. Здесь мы лишь напомним, что медленные релаксации в нелинейных системах (именно такой является кинетическая модель (2.6.2), (2.6.3), допускающая три ст.с.) тесно связаны с бифуркациями ее предельных (по  $t \rightarrow \infty$ ) множеств.

Схема реакции, кинетическая модель и основные обозначения, принятые в этом пункте, аналогичны 2.6.

Для динамической системы (2.6.2), (2.6.3) предельные множества состоят только из ст.с. (петли отсутствуют), которые определяются из уравнений (2.6.4). Решения  $x^*, y^*$  системы алгебраических уравнений (2.6.4) зависят от параметров  $p_1, p_2, T$ . В широкой области изменения этих параметров система уравнений (2.6.4) может иметь три ст.с., т.е. может существовать три значения стационарной скорости  $w^* = k_3 x^* y^* + k_4 p_2 x^*$ . Примеры зависимостей стационарных значений  $x^*, y^*, w^*$  от параметров приведены на рис. 2.7.1.

При изменении параметров  $p_1, p_2, T$  в определенной области могут появляться или исчезать два ст.с., рождаясь или сливаясь в точке бифуркации в одно негрубое ст.с. (при малом шевелении параметров оно либо исчезает из симплекса реакции  $S$ , либо дает два новых ст.с.). Это приводит

<sup>8</sup> Изложение следует работе [179].



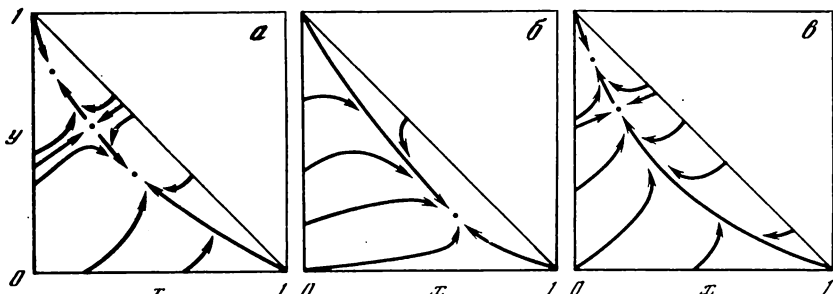


Рис. 2.7.2. Фазовые портреты системы при  $p_1 = 3 \cdot 10^{-6}$  Тор,  $p_2 = 10^{-7}$  Тор  
 а —  $T = 450$  К; б —  $470$ ; в —  $T = 448$  К

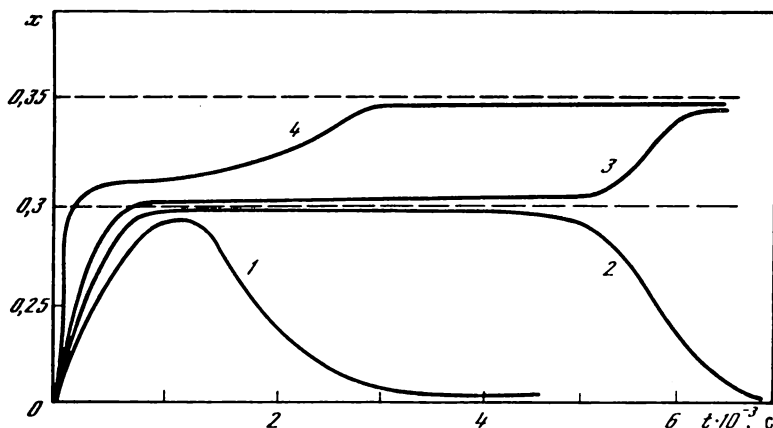


Рис. 2.7.3. Поведение решений  $x(t)$  системы во времени при  $T = 450$  К,  $p_1 = 3 \cdot 10^{-6}$  Тор,  $p_2 = 10^{-7}$  Тор,  $x(0) = 0$   
 1 —  $y(0) = 0,59$ ; 2 —  $0,60$ ; 3 —  $0,61$ ; 4 —  $y(0) = 0,62$

В нашем случае всегда  $\sigma < 0$ , поэтому (\*) неустойчива, если  $\Delta < 0$ . Значит, неустойчивое ст.с. — седло, для него корни (2.7.2) действительны и разного знака (для определенности будем считать  $\lambda_1 < 0, \lambda_2 > 0$ ). Легко показать [179], что единственное ст.с. всегда устойчиво (устойчивый узел), если существует три ст.с., то два из них устойчивые узлы, а одно — неустойчивое (седло).

Наглядное представление о динамическом поведении системы дают фазовые портреты [143]. На рис. 2.7.2 представлены фазовые портреты (2.6.2), (2.6.3), отвечающие случаям одного и трех ст.с. В первом случае область притяжения ст.с. является весь многогранник реакции  $S$ . Если же существует три ст.с., то  $S$  делится входящими в седло сепаратрисами на две части — области притяжения двух устойчивых ст.с. Заметим, что для нашей системы (2.6.2) (2.6.3) для любых начальных условий  $(x(0), y(0)) \in S$ , не лежащих на сепаратрисе седла, решение  $x(t), y(t)$  стабилизируется к одному из устойчивых ст.с.

Характер изменений решения (2.6.2), (2.6.3) при наличии трех ст.с. во времени  $t$  показан на рис. 2.7.3 Система вначале быстро стремится к

некоторой "генеральной магистрали" (см. фазовый портрет на рис. 2.7.2), а затем вдоль нее более медленно приближается к ст.с. Если же начальные условия  $x(0)$ ,  $y(0)$  расположены в некоторой  $\epsilon$ -окрестности, входящей в седло сепаратрисы, то при прохождении траектории вблизи неустойчивого ст.с. появляется еще один участок медленного изменения решения.

Как уже указывалось, при изменении параметров может произойти бифуркация ст.с. Она отвечает либо слиянию узла и седла и появлению негрубого ст.с. типа седло-узел, либо рождению в  $S$  седла-узла и раздвоению его на узел и седло. Ст.с. типа седло-узел имеет область притяжения в  $S$ , причем само оно лежит на границе этой области. Соответствующий фазовый портрет представлен на рис. 2.7.2, в.

Ситуация существования седла-узла является негрубой — граничной между случаями с одним и тремя грубыми ст.с. Время релаксации  $\tau$  может быть сколько угодно велико вблизи следующих точек  $(x^0, y^0, \alpha) \in S \times K_\alpha$  (и только вблизи них): 1)  $\alpha$  — вектор значений параметров, при котором в системе существует негрубая точка типа седло-узел,  $(x^0, y^0)$  лежит в области притяжения этого седла-узла; 2)  $\alpha$  — вектор значений параметров, при котором  $(x^0, y^0)$  лежит на сепаратрисе седла.

Множество этих точек образует в пространстве  $S \times K_\alpha$  поверхность. Для описания этой поверхности особенностей необходимо вычислять сепаратрисы седла при различных значениях параметров и отыскивать области притяжения негрубых седел-узлов. Угловой коэффициент направления, в котором сепаратрисы входят в седло, равен

$$\beta = \left( \lambda_1 - \frac{\partial P}{\partial x} (*) \right) / \frac{\partial P}{\partial y} (*). \quad (2.7.3)$$

Тогда, для того чтобы численно найти необходимые сепаратрисы, достаточно проинтегрировать систему обыкновенных дифференциальных уравнений (2.6.2), (2.6.3) в обратном времени (при замене  $t$  на  $-t$ ) с начальных условий

$$x^0 = x^* \pm \epsilon (1 + \beta^2)^{-1/2}, \quad y^0 = y^* \pm \epsilon \beta (1 + \beta^2)^{-1/2}, \quad (2.7.4)$$

где  $\beta$  вычислено в ст.с.  $(x^*, y^*)$  согласно (2.7.3), а  $\epsilon > 0$  и достаточно мало. Интегрировать систему необходимо до выхода решения  $x(t)$ ,  $y(t)$  на границу области  $S$ .

При изменении того или иного параметра, например температуры  $T$  в области, отвечающей множественности ст.с., рассматриваемые сепаратрисы замечают на фазовом портрете  $S$  некоторую область  $S^*$  (на рис. 2.7.4 она заштрихована). Кроме границ  $S$  эту область ограничивают сепаратрисы  $S_1$ ,  $S_2$  негрубых ст.с. — седел-узлов, отвечающих бифуркациям ст.с., т.е. в данном случае слиянию или появлению двух ст.с. Так, при изменении температуры в интервале 440–480 К (для фиксированных значений давлений  $p_1 = 3 \cdot 10^{-6}$  Тор,  $p_2 = 10^{-7}$  Тор) бифуркации ст.с. происходят при  $T_1 = 448$  К,  $T_2 = 468$  К. При монотонном росте  $T$  значение  $T_1$  отвечает рождению нового ст.с. (негрубое ст.с. типа седло-узел), которое затем дает в  $S$  два грубых ст.с. (седло и узел).

Бифуркационное значение  $T_2$  отвечает слиянию двух ст.с., появлению негрубого ст.с., которое при  $T > T_2$  исчезает из  $S$ . Если  $T$  монотонно падает, начиная с некоторого значения  $T > T_2$ , то последовательность бифуркаций



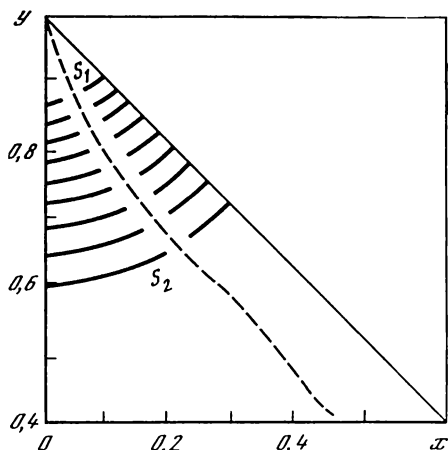


Рис. 2.7.4. Геометрическое место сепаратрис седла на фазовом портрете при  $p_1 = 3 \cdot 10^{-6}$ ,  $p_2 = 10^{-7}$  Тор  
 $S_1$  отвечает  $T = 448$  K,  $S_2$  — 468 K

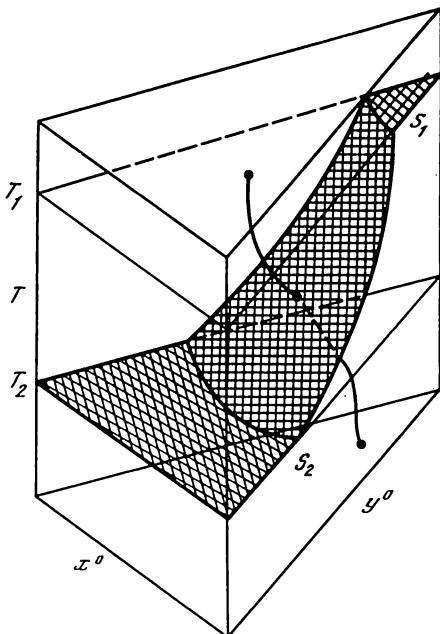


Рис. 2.7.5. Поверхность особенностей времен релаксации

аналогична предыдущей — сначала рождается (первая бифуркация) седло-узел, он распадается на два новых ст.с., одно из которых (неустойчивое) при дальнейшем изменении параметра сливается (вторая бифуркация) с существовавшими ранее ст.с., и единственным ст.с. остается появившееся при первой бифуркации устойчивое ст.с. Геометрическое место ст.с. на фазовом портрете  $S$  показано на рис. 2.7.4 пунктирной линией. Точки, лежащие вне  $S^*$ , отвечают устойчивым ст.с., а внутри  $S^*$  — неустойчивым ст.с.

Согласно проведенным вычислениям, поверхность особенностей времени релаксации разбивает пространство параметров  $(x^0, y^0, T)$  на две части (рис. 2.7.5). Каждому значению начальных данных  $(x^0, y^0)$  соответствует единственное значение параметра  $T$ , в окрестности которого решение (2.6.2), (2.6.3), выходящее из  $(x^0, y^0)$ , может релаксировать сколь угодно медленно. Обозначим это критическое значение температуры  $T_{кр}(x^0, y^0)$ . Отметим, что в общем случае эта поверхность может иметь складки и другие особенности, однако в рассмотренном примере она устроена довольно просто.

Если  $T_{кр}(x^0, y^0) = T_1$  (т.е.  $(x^0, y^0)$  лежит в области притяжения седла-узла, появляющегося при  $T = T_1$ ), то медленные релаксации из этих начальных условий имеют место вблизи  $T_1$  при  $T < T_1$  (рис. 2.7.6, а). Если  $T_1 < T_{кр}(x^0, y^0) < T_2$  (б), то медленные релаксации возможны вблизи  $T_{кр}(x^0, y^0)$  как при  $T > T_{кр}(x^0, y^0)$ , так и при  $T < T_{кр}(x^0, y^0)$ . Если же  $T_{кр}(x^0, y^0) = T_2$  (в), то медленные релаксации существуют вблизи  $T_2$  при  $T > T_2$ .

Наряду с поверхностью особенностей полезно знать, каковы размеры области начальных данных (при данном  $T$ ), релаксация из которых про-

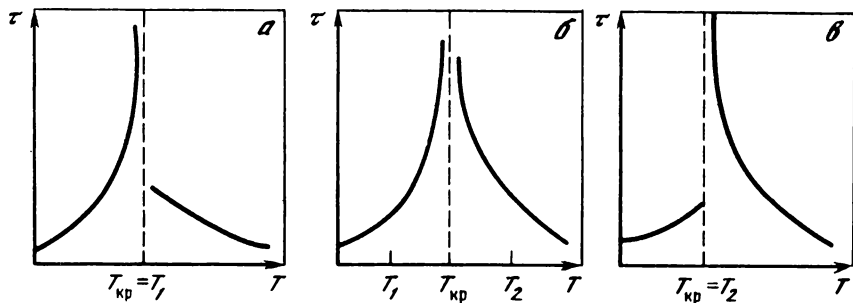


Рис. 2.7.6. Качественный характер зависимости времени релаксации от температуры

исходит медленнее заданного времени  $\tau_0$ , т.е. уметь вычислить следующую величину:

$$\mu(T, \epsilon, \tau_0) = \text{mes} \{ (x^0, y^0) : \tau(x^0, y^0, T, \epsilon) > \tau_0 \}.$$

Здесь  $\text{mes}$  — мера (площадь) этой области. При больших  $\tau_0$  в грубом случае, соответствующем наличию трех ст.с., оценку можно получить из следующей формулы:

$$\lim_{\tau_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_0} \ln \mu(T, \epsilon, \tau_0) = -\lambda, \quad (2.7.5)$$

где  $\lambda$  — положительное собственное число матрицы линейного приближения правых частей системы в седловой точке.

В формуле (2.7.5) фигурирует собственное число матрицы Якоби правых частей системы не в устойчивом ст.с., а в седловом (неустойчивом) — напомним, что для "линейного" времени релаксации темп релаксации определяется по собственным числам в устойчивой точке, к которой происходит релаксация.

Заметим, что замедление темпа изменения решений  $x(t)$ ,  $y(t)$  при прохождении их в  $\epsilon$ -окрестности ст.с. (\*) происходит и не обязательно в том случае, когда  $(*) \in S$ . Например, "чуть-чуть" до бифуркации ( $T < T_1$ ) система (2.6.4) имеет пару комплексных решений, которые при  $T = T_1$  сливаются в одно ст.с.  $\in S$ , порождающее при дальнейшем росте  $T$  два новых ст.с. Ситуация "чуть-чуть" после бифуркации отвечает слиянию ст.с.  $\in S$  в одно негрубое ст.с., которое затем порождает вне области  $S$  пару комплексных корней (2.6.4).

В общих случаях "чуть-чуть" до или после бифуркации в той части  $S$ , где должны появиться или только что исчезли ст.с., будут наблюдаться медленные движения — ведь здесь правые части системы (2.6.2), (2.6.3)  $\epsilon$ -малы. Значит, нефизические, но лежащие вблизи области  $S$ , ст.с. сказываются на динамике системы. Впервые аналогичное наблюдение было сделано в [246]. Характер изменения решений системы (2.6.2), (2.6.3) в ситуациях "чуть-чуть" до и после бифуркации аналогичен рис. 2.7.3. Если начальные условия системы таковы, что при стремлении к единственному устойчивому ст.с. решения проходят участок области  $S$ , где  $P, Q$   $\epsilon$ -малы, то, естественно, в этой области будет наблюдаться замедление темпа изменения  $x(t)$ ,  $y(t)$ .

Таким образом, для конкретной каталитической реакции окисления построена поверхность особенностей времени релаксации к ст.с. Ее знание позволяет выделить в пространстве начальных составов и параметров область медленного установления ст.с. (окрестность поверхности особенностей). Продемонстрированный подход может оказаться полезным для изучения и понимания процессов медленного установления и индукционных периодов.

## 2.8. МОДЕЛЬ АВТОКОЛЕБАНИЙ ПРИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ<sup>9</sup>

Одним из основных показателей качества бензинов является их детонационная стойкость, определяемая сравнением испытуемого образца топлива с эталонным на одноцилиндровом двигателе, работающем при стандартных условиях испытания. В качестве эталонных топлив используют два индивидуальных углеводорода: изооктан — слабодетонирующий и *n*-гептан — сильнодетонирующий. Детонационная стойкость изооктана условно принята за 100 единиц, а *n*-гептана — за 0.

Для успешного осуществления современных процессов производства бензинов необходимы экспресс-методы определения их октанового числа (О.Ч.). Использование моторных методов, основанных на применении двигателя внутреннего сгорания [310], не может обеспечить необходимую оперативность и точность определения О.Ч. бензинов.

В настоящее время известны попытки повышения точности и оперативности измерения О.Ч. с помощью косвенных методов, основанных на корреляции между О.Ч. и такими физическими характеристиками, как коэффициент преломления, плотность, упругость паров и др. Однако точность этих методов оказалась невысокой, они могут быть применены лишь в качестве индикаторных [311].

Горение топлива в двигателе внутреннего сгорания представляет собой сложный радикально-цепной процесс, который в определенных условиях (температура, давление) переходит во взрывной режим. Развитие таких процессов, как известно [3], характеризуется периодом индукции  $\tau_{\text{инд}}$ . Эта характеристика связана с составом топлива и его О.Ч.: чем выше О.Ч., тем медленнее развивается процесс горения. Именно поэтому возникли перспективные методы, основанные на изучении процесса холодного окисления топлива в статических и проточных реакторах [312–314].

Нашей целью является анализ и моделирование наблюдаемой экспериментальной корреляции между О.Ч. и параметрами процесса холодного окисления бензинов в проточном реакторе. В частности, эксперименты, проведенные Я.Ю. Степанским, показали, что процесс может протекать в автоколебательном режиме и характеристики этих колебаний хорошо коррелируют с качеством топливной смеси (О.Ч.) (см. [315]).

<sup>9</sup> Сразу оговоримся, что рассматриваемые режимы окисления углеводородов холодного окисления можно назвать лишь условно. Автоколебания здесь имеют термодинамическую природу, т.е.  $T \neq \text{const}$ . Однако наблюдаемые разогревы ( $\approx 50$  К) и средние температуры ( $\approx 600$  К) достаточно малы, что и дает основание назвать эти режимы холодными.

### 2.8.1. Экспериментальные предпосылки

Блок-схема экспериментальной установки и условия проведения эксперимента даны в [316]. Процесс в сферическом реакторе осуществляется при периодической подаче топлива. Изучалось влияние температуры реакционной зоны, количества вводимого топлива, расхода воздуха, диаметра и материала реактора на корреляцию О.Ч. испытуемой пробы и периодом индукции. За период индукции принимается время с момента ввода топлива в реактор до повышения температуры на 1 К.

При увеличении температуры период индукции всех испытуемых образцов эталонных топлив уменьшается. Кроме того, с ростом температуры наблюдается "выравнивание" периодов индукции для разных образцов. При температуре 623 К они одинаковы для всех испытуемых топлив при расходах воздуха 3,75 см<sup>3</sup>/с, 6,17 см<sup>3</sup>/с и 9,17 см<sup>3</sup>/с. Оптимальной температурой эксперимента была выбрана минимально возможная  $T_{\text{опт}}$ , при которой идет заметная реакция, поскольку именно такая температура обеспечивает максимальную параметрическую чувствительность. Для топлив с О.Ч. от 60 до 75 величина  $T_{\text{опт}} = 541$  К, для топлив с О.Ч. от 75 до 100 значение  $T_{\text{опт}} = 588$  К (расход воздуха 6,67 см<sup>3</sup>/с).

Скорость потока в исследованном интервале параметров не оказывает существенного влияния на период индукции.

Для выяснения влияния диаметра реактора на период индукции исследование проводилось на реакторах с диаметрами 60, 70, 100 мм с эталон-

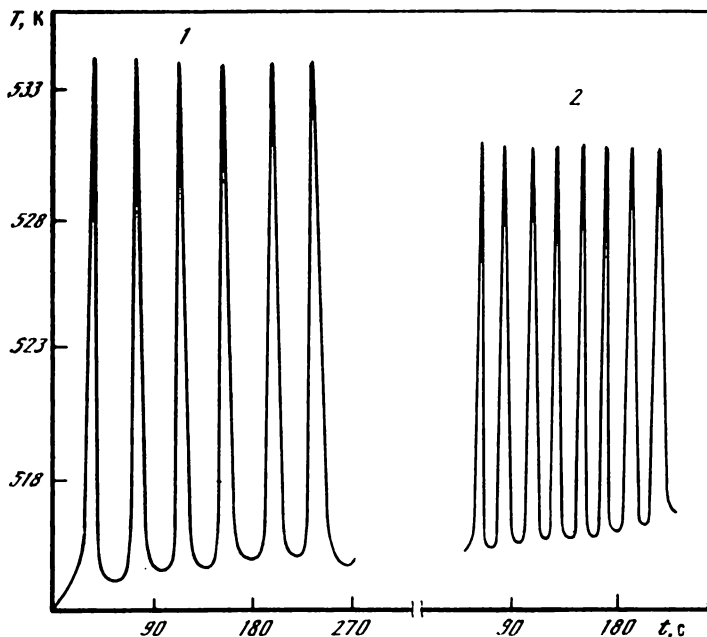


Рис. 2.8.1. Изменение температуры во времени при автоколебательном режиме протекания реакции окисления эталонных смесей *n*-гептан-изооктан в сферическом реакторе диаметром 100 мм

1 — О.Ч. = 62; 2 — О.Ч. = 50

ными топливами с О.Ч., равными 70, 77, 84, 91, 98, при начальной температуре 588 К. Для реактора с малым диаметром зависимости  $\tau_{\text{инд}} = f(\text{О.Ч.})$  нелинейны, но с ростом диаметра эти корреляции приобретают отчетливо выраженный характер.

При температуре термостата порядка 523–583 К и непрерывной подаче топлива в сферический стеклянный реактор диаметром 100 мм наблюдались вспьшки и автоколебания температуры. Период колебаний был стабилен для соответствующего топлива и менялся в зависимости от его О.Ч. (рис. 2.8.1).

Колебания, как правило, носят релаксационный характер. Следует указать, что именно такой характер свойствен термокинетическим колебаниям [4].

С уменьшением процентного содержания топлива в подаваемой смеси период ( $\Pi$ ) и амплитуда ( $A$ ) колебаний возрастают [315, 316]. При одинаковом процентном содержании топлива с увеличением О.Ч. также наблюдается возрастание  $\Pi$  и  $A$  колебаний. С ростом начальной температуры реактора  $\Pi$  и  $A$  уменьшаются. При анализе корреляции между О.Ч. эталонного топлива и периодом колебаний было показано, что существует практически линейная зависимость  $\Pi$  от О.Ч. Угол наклона этой прямой увеличивается с уменьшением температуры эксперимента.

При аналогичных условиях проведения эксперимента в цилиндрическом реакторе также наблюдались автоколебания температуры, причем в различных сечениях реактора они различались частотами и амплитудами. Описанные автоколебания представляют собой не только интересный экспериментальный факт, но и могут быть использованы в практических целях — для определения детонационных свойств реальных топлив. Ниже мы дадим простую математическую модель найденных автоколебаний в сферическом реакторе.

## 2.8.2. Модель идеального смешения

В качестве схемы протекания процесса была выбрана следующая:



где  $A_1$  и  $A_2$  — изооктан и  $n$ -гептан соответственно. Схеме (2.8.1) отвечает математическая модель (в предположении справедливости модели реактора идеального смешения)

$$V \frac{dX_1}{dt} = -Vk_1(T)X_1 + q(X_1^0 - X_1), \quad (2.8.2)$$

$$V \frac{dX_2}{dt} = -Vk_2(T)X_2 + q(X_2^0 - X_2),$$

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_{P,1})Vk_1(T)X_1 + (-\Delta H_{P,2})Vk_2(T)X_2 + q\rho C_p(T_0 - T) + hS(T_x - T),$$

где  $k_i(T) = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$ ,  $i = 1, 2$  — константы скоростей реакций, 1/с;

$k_i^0$  — предэкспоненциальный множитель,  $i = 1, 2$ , 1/с;  $E_i$  — энергия активации,  $i = 1, 2$ , кДж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, кДж/моль · К;  $X_1, X_2$  — текущие концентрации изооктана и  $n$ -гептана соответственно, моль/см<sup>3</sup>;  $X_1^0, X_2^0$  — концентрации изооктана и  $n$ -гептана на входе в реактор, моль/см<sup>3</sup>;  $T_0$  — входная температура, К;  $T$  — текущая температура реакционной смеси, К;  $T_x$  — температура холодильника (температура термостата реактора), К;  $V$  — объем реактора идеального смешения, см<sup>3</sup>;  $q$  — объемный расход реакционной смеси, см<sup>3</sup>/с;  $\rho$  — плотность реакционной смеси, моль/см<sup>3</sup>;  $C_p$  — теплоемкость реакционной смеси, кДж/моль · К;  $-\Delta H_{p,i}$  — теплота реакции,  $i = 1, 2$ , кДж/моль;  $h$  — коэффициент теплопередачи, кДж/см<sup>2</sup> · с · К;  $S$  — площадь теплопередачи, см<sup>2</sup>.

После введения безразмерных параметров

$$\text{Da}_i = k_i(T_0) V/q, \quad \gamma_i = E_i/(RT_0), \quad \beta_i = (-\Delta H_{p,i}) X_i^0/(\rho C_p T_0), \\ i = 1, 2, \quad x_3^* = T_x/T_0, \quad s = hS/(q\rho C_p)$$

система (2.8.2) может быть переписана в безразмерном виде

$$\frac{dx_1}{d\tau} = \text{Da}_1 \exp(\gamma_1(1 - 1/x_3))(1 - x_1) - x_1, \\ \frac{dx_2}{d\tau} = \text{Da}_2 \exp(\gamma_2(1 - 1/x_3))(1 - x_2) - x_2, \\ \frac{dx_3}{d\tau} = \beta_1 F_1(x_3)(1 - x_1) + \beta_2 F_2(x_3)(1 - x_2) + 1 - x_3 - s(x_3 - x_3^*), \quad (2.8.3)$$

где  $x_i = (X_i^0 - X_i)/X_i^0$ ,  $i = 1, 2$  — степени превращения соответственно  $A_1$  и  $A_2$ ;  $x_3 = T/T_0$  — безразмерная температура;  $\tau = qt/V$  — безразмерное время,

$$F_i(x_3) = \text{Da}_i \exp(\gamma_i(1 - 1/x_3)), \quad i = 1, 2. \quad (2.8.4)$$

Правые части системы (2.8.3) в дальнейшем будем обозначать как функции  $f_i(x_1, x_2, x_3)$ , т.е. с учетом (2.8.4):

$$f_i = F_i(x_3)(1 - x_i) - x_i, \quad i = 1, 2, \\ f_3 = \sum_{i=1}^2 \beta_i F_i(x_3)(1 - x_i) + 1 - x_3 - s(x_3 - x_3^*). \quad (2.8.5)$$

Предполагая, что начальные и входные условия для реактора совпадают, т.е.

$$X_i^0 = X_i(0), \quad i = 1, 2, \quad q\rho C_p(T_0 - T(0)) = hS(T(0) - T_x), \quad (2.8.6)$$

начальные условия для системы дифференциальных уравнений (2.8.3) запишем в виде

$$x_1(0) = x_2(0) = 0, \quad x_3(0) = (1 + sx_3^*)/(1 + s). \quad (2.8.7)$$

В случае, когда  $T_x = T_0$  (что соответствует методике проведения эксперимента),  $x_3(0) = 1$ ,  $x_3^* = 1$  и выражение для  $f_3$  в (2.8.5) приобретает

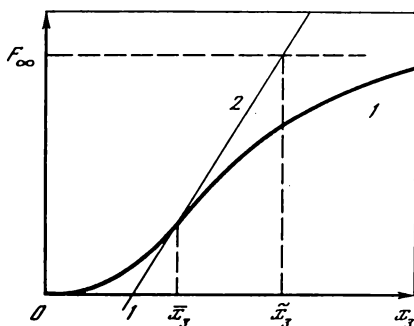
более простой вид

$$f_3 = \sum_{i=1}^2 \beta_i F_i(x_3) (1 - x_i) + (1 + s) (1 - x_3).$$

Математическая модель (2.8.3) представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений. В литературе имеется большое количество работ, где анализируются динамические свойства реактора идеального смешения, в котором протекает одна реакция (см., например, [317, 318], а также обзоры [319, 320]). При исследовании таких динамических моделей на плоскости (система двух уравнений) удается дать достаточно полную картину всего многообразия топологически различных фазовых портретов системы.

Рис. 2.8.2. Схема графического определения решений (2.8.9)

1 — кривая тепловыделения;  
2 — кривая теплоотвода



При анализе сложных реакций, когда уравнений три и более, исчерпывающий качественный анализ затруднителен. Схемы сложных реакций, приводящие к трем уравнениям, рассматривались различными авторами (см., например, [321–324]), однако нам не известны работы, где бы исследовалась схема типа (2.8.1). Нашей целью будет нахождение области параметров модели (2.8.3), (2.8.7), где существуют автоколебания, и численное исследование влияния на характеристики этих колебаний (периода и амплитуды) различных факторов (состава, температуры реакционной смеси и др.). Так же как и в [325], будем искать стационарные состояния и анализировать их тип устойчивости.

Стационарные состояния  $\bar{x}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) определяются из системы уравнений

$$f_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.8.8)$$

Из первых двух уравнений (2.8.8) легко получить

$$\bar{x}_i = F_i(\bar{x}_3) / (1 + F_i(\bar{x}_3)), \quad i = 1, 2.$$

Для определения  $\bar{x}_3$  уравнение  $f_3 = 0$  удобно представить в виде

$$F(x_3) = P(x_3), \quad (2.8.9)$$

где функция  $F(x_3)$  имеет смысл функции тепловыделения, а функция  $P(x_3)$  — теплоотвода:

$$F(x_3) = \frac{\beta_1 F_1(x_3)}{1 + F_1(x_3)} + \frac{\beta_2 F_2(x_3)}{1 + F_2(x_3)}, \quad P(x_3) = (1 + s)(x_3 - 1). \quad (2.8.10)$$

Схема графического решения уравнения (2.8.9) дана на рис. 2.8.2. При изменении  $x_3$  в интервале  $(0, \infty)$  значения функции  $F(x_3)$  в силу ее монотонности ( $F'(x_3) \geq 0$  при  $x_3 \in (0, \infty)$ ) принадлежат интервалу  $(0, F_\infty)$ , где, согласно (2.8.10),

$$F_\infty = F(\infty) = \frac{\beta_1 F_1(\infty)}{1 + F_1(\infty)} + \frac{\beta_2 F_2(\infty)}{1 + F_2(\infty)},$$

$$F_i(\infty) = \text{Da}_i \exp(\gamma_i), \quad i = 1, 2.$$

При поиске ст.с. достаточно рассматривать изменение  $x_3$  в интервале  $(1, \tilde{x}_3)$ , где  $\tilde{x}_3 = 1 + F_\infty / (1 + s)$  (см. рис. 2.8.2). На рис. 2.8.2 представлен случай единственного решения уравнения (2.8.9). Необходимое и достаточное условие единственности ст.с. здесь имеет вид

$$P' = s + 1 > F'(\bar{x}_3), \quad (2.8.11)$$

т.е. так же, как и в классической диаграмме Семенова (см. [4]), если в ст.с. скорость теплоотвода больше скорости тепловыделения, то это гарантирует единственность ст.с. Однако вопрос об устойчивости этого ст.с. в нашем случае остается пока открытым.

Легко показать, что область  $\Omega$ , задаваемая неравенствами

$$0 \leq x_1 \leq 1, \quad 0 \leq x_2 \leq 1, \quad 1 \leq x_3 \leq x_3^*,$$

где  $x_3^* = (\beta_1 F_1(\infty) + \beta_2 F_2(\infty) + 1 + s) / (1 + s)$  является инвариантным множеством системы (2.8.3) (при  $x_3^* = 1$ ), т.е. если начальные условия  $(x_1(0), x_2(0), x_3(0)) \in \Omega$ , то и для всех  $\tau \geq 0$  решения  $(x_1(\tau), x_2(\tau), x_3(\tau)) \in \Omega$ . Это гарантирует существование по крайней мере одного ст.с. Для того чтобы получить автоколебания, будем искать случай единственного и неустойчивого ст.с.

В соответствии с процедурой линеаризации тип устойчивости ст.с.  $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$  определяется корнями характеристического уравнения

$$\lambda^3 + \sigma \lambda^2 + \delta \lambda + \Delta = 0, \quad (2.8.12)$$

где коэффициенты  $\sigma, \delta, \Delta$  вычисляются через элементы матрицы Якоби системы (2.8.13) в ст.с. В нашем случае

$$\sigma = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \quad (2.8.13)$$

$$\delta = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 \\ 0 & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad (2.8.14)$$

$$\Delta = - \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad (2.8.15)$$

где

$$a_{11} = -(1 + F_1(\bar{x}_3)), \quad a_{13} = \gamma_1 (1 - \bar{x}_1) F_1(\bar{x}_3) / (\bar{x}_3)^2,$$

$$a_{22} = -(1 + F_2(\bar{x}_3)), \quad a_{23} = \gamma_2 (1 - \bar{x}_2) F_2(\bar{x}_3) / (\bar{x}_3)^2,$$



$$a_{31} = -\beta_1 F_1(\bar{x}_3), \quad a_{32} = -\beta_2 F_2(\bar{x}_3),$$

$$a_{33} = \beta_1 a_{13} + \beta_2 a_{23} - 1 - s.$$

Легко показать, что  $\Delta = -(a_{11} + a_{22})(1 + s - F'(\bar{x}_3))$ , т.е. если выполнено неравенство (2.8.11), то  $\Delta > 0$ . Нас будут интересовать условия, при которых ст.с. неустойчиво. Воспользуемся известным критерием Рауса—Гурвица. Число корней характеристического уравнения (2.8.12) с положительной действительной частью равно числу перемен знака в последовательности (в предположении  $R_{1,2} \neq 0$ ):  $R_0, R_1, R_2/R_1, R_3/R_2$ , где  $R_0 = 1, R_1 = \sigma, R_2 = \sigma\delta - \Delta, R_3 = \Delta R_2$ . Значит, ст.с. будет неустойчивым, если в последовательности

$$1, \sigma, (\sigma\delta - \Delta)/\sigma, \Delta, \quad (2.8.16)$$

где  $\sigma, \delta, \Delta$  вычислены согласно (2.8.13)–(2.8.15) в этом ст.с.  $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ , будет хотя бы одна перемена знака. Мы исследуем случай единственного ст.с., т.е. когда выполнено (2.8.11) и тем самым  $\Delta > 0$ . Тогда последовательность знаков в (2.8.16) определяется следующим образом:

$$+, \text{sign } \sigma, \text{sign}(\delta - \Delta/\sigma), + \quad (2.8.17)$$

Значит, в последовательности (2.8.17) либо нет перемен знака, либо их две, т.е. единственное ст.с. — либо устойчивый узел, либо седло (неустойчивое ст.с.), причем седло с двумя выходящими и одной входящей сепаратрисой. Для поиска автоколебаний последний случай наиболее интересен. Если параметры системы (2.8.3) таковы, что ст.с. единственно и неустойчиво, то в области  $\Omega$  есть автоколебания. Расчеты показали, что в этом случае решение системы (2.8.3) стремится к некоторому предельному циклу в трехмерном фазовом пространстве  $(x_1, x_2, x_3)$ . Ясно, что автоколебания могут быть и не только при неустойчивости единственного ст.с.

Как было указано выше, система уже двух уравнений, аналогичная (2.8.3), демонстрирует большое разнообразие возможных режимов автоколебаний. Эта система является лишь частным случаем нашей при  $k_1 = 0$ , при  $k_2 = 0$ , или  $k_1 = k_2$ . В общем случае, тем более от нашей системы, следует ожидать сложного динамического поведения. Однако опыт численных расчетов и качественного анализа этих систем приводит к выводу, что в достаточно широкой области параметров автоколебания реализуются лишь при единственном и неустойчивом ст.с. Другие случаи существования автоколебаний характеризуются довольно узкими областями в пространстве параметров.

При задании параметров модели (2.8.2) наибольшую трудность представляет получение надежных оценок параметров констант скоростей брутто-реакций (2.8.1). Трудность состоит в том, чтобы, исходя из физико-химических соображений, представить сложную реакцию окисления индивидуальных углеводородов всего лишь одним этапом, кинетический закон которого соответствует закону сохранения масс, и дать оценку параметров такого этапа. Как известно [9], в механизме окисления индивидуальных углеводородов должны присутствовать этапы зарождения цепи. Лимитирующими же для различных углеводородов и в различ-

Таблица 2.8.1

ЗНАЧЕНИЯ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ,  
ОТВЕЧАЮЩИХ УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

| Параметр | Величина                   | Размер-<br>ность     | Параметр          | Величина            | Размер-<br>ность |
|----------|----------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| $X_1^0$  | $3,136 \cdot 10^{-5}/22,4$ | моль/см <sup>3</sup> | $-\Delta H_{P,1}$ | 5544                | кДж/моль         |
| $X_2^0$  | $3,136 \cdot 10^{-5}/22,4$ | моль/см <sup>3</sup> | $-\Delta H_{P,2}$ | 4872                | кДж/моль         |
| $V$      | 256                        | см <sup>3</sup>      | $h$               | $0,6 \cdot 10^{-6}$ | кДж/моль         |
| $q$      | 0,25                       | см <sup>3</sup> /с   | $S$               | 191                 | см <sup>2</sup>  |
| $\rho$   | $0,3 \cdot 10^{-4}$        | моль/см <sup>3</sup> | $T_0 = T_x$       | 582–594             | К                |
| $C_p$    | 166,2                      | Дж/моль·К            |                   |                     |                  |

ных областях параметров могут быть разные этапы. Из предварительного анализа оценок параметров, имеющихся в литературе [326], можно принять предэкспоненциальные множители:  $k_1^0 = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2^0 = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , энергии активации:  $E_1 = 214 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_2 = 189 \text{ кДж/моль}$ .

Для анализа влияния состава реакционной смеси на характеристики автоколебаний удобно ввести два безразмерных параметра

$$a_i = X_i^0 / (X_1^0 + X_2^0 + X_B^0), \quad i = 1, 2, \quad (2.8.18)$$

соответствующие различным соотношениям изооктан/*n*-гептан в топливо-воздушной смеси. Здесь  $X_B^0$  — концентрация воздуха в реакционной смеси. Тогда величины  $a_i$  войдут в безразмерные параметры  $\beta_i$ . В соответствии с (2.8.18) О.Ч. =  $100a_1/(a_1 + a_2)$ .

Величины параметров модели (2.8.2), отвечающие эксперименту, приведены в табл. 2.8.1. Численные расчеты показали<sup>10</sup>, что при значениях безразмерных параметров  $Da_1 = 0,27108$ ,  $Da_2 = 0,44146$ ,  $\beta_1 = 0,25705$ ,  $\beta_2 = 0,15778$ ,  $\gamma_1 = 43,65$ ,  $\gamma_2 = 38,51$ ,  $s = 4,49$ ,  $a_1 + a_2 = 0,171$ , отвечающих реальным условиям эксперимента ( $T_0 = T_x = 588 \text{ К}$ ,  $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$ ), выполняются достаточные в данном случае условия существования автоколебаний — ст.с. единственно и неустойчиво.

Характерное изменение безразмерной температуры  $x_3$  и степеней превращения  $x_1$ ,  $x_2$  в автоколебательном режиме представлены на рис. 2.8.3. Здесь участки относительно медленного изменения низких температур чередуются с узкими температурными всплесками (рис. 2.8.3, а). Это отвечает экспериментально наблюдаемому характеру колебаний температуры горения. Аналогичный характер носит и изменение степеней превращения изооктана и *n*-гептана (см. рис. 2.8.3, б, в). Температурные максимумы естественным образом соответствуют почти полным степеням превращения изооктана и *n*-гептана.

Наглядное представление о характере автоколебаний дают фазовые портреты системы. В данном случае проекции фазового пространства  $(x_1, x_2, x_3)$  на плоскостях  $(x_1, x_2)$  (а),  $(x_1, x_3)$  (б) и  $(x_2, x_3)$  (в) приведены на рис. 2.8.4.

<sup>10</sup> В проведении расчетов принимала участие Т.П.Пушкарева.

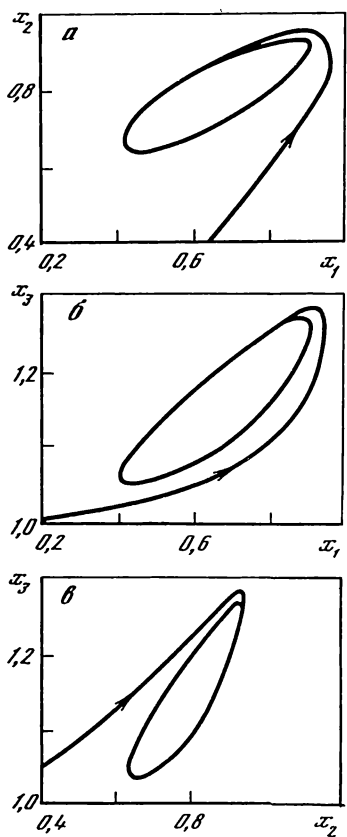
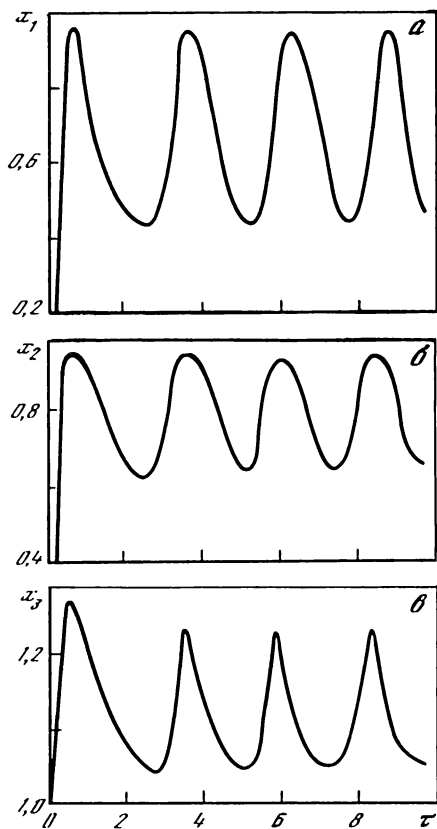


Рис. 2.8.3. Автоколебания степеней превращения изооктана (а), *n*-гептана (б) и безразмерной температуры (в)

$$T_0 = T_X = 590 \text{ K}; a_1 = 0,111, a_2 = 0,06$$

Рис. 2.8.4. Проекции фазовых портретов

а–в – на плоскости  $(x_1, x_2)$ ,  $(x_1, x_3)$  и  $(x_2, x_3)$  соответственно

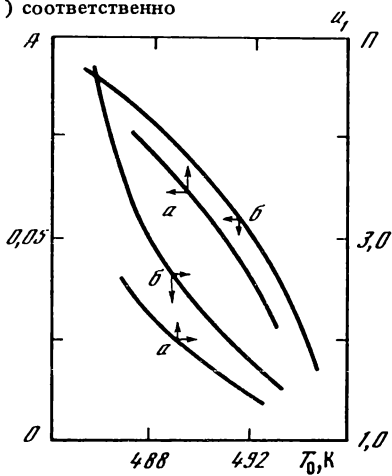


Рис. 2.8.5. Зависимость амплитуды (*A*) и периода (*T*) колебаний от состава  $a_1$  (а) и входной температуры  $T_0$  (б) реакционной смеси

Результаты варьирования параметра  $a_1$ , характеризующего содержание изооктана в топливе, представлены на рис. 2.8.5, *а*. Как амплитуда, так и период колебаний падают с уменьшением доли изооктана (растут с ростом О.Ч.). Аналогичные зависимости имеют место и при варьировании исходной температуры  $T_0 = T_x$  (см. рис. 2.8.5, *б*) – колебания существуют в определенном интервале  $T_0$ , они возникают и исчезают скачком, их амплитуда и период падают с ростом  $T_0$ , что также хорошо соотносится с наблюдаемыми характеристиками в реальном эксперименте.

Таким образом, математическая модель (2.8.3) качественно описывает полученные в эксперименте характеристики холоднопламенного горения модельной смеси изооктан–*n*-гептан протекающего в реакторе идеально-го смешения и имеющего при определенных условиях автоколебательный характер. Изученные на модели зависимости амплитуды и периода колебаний от состава и начальной температуры модельной смеси (или, что то же, от температуры холодильника, так как  $T_0 = T_x$ ) говорят о возможности четкой корреляции между этими характеристиками и хорошо соответствуют эксперименту.

Полученная корреляция может быть использована для определения О.Ч. бензинов. Тем самым проведенные расчеты (а также результаты моделирования реактора идеального вытеснения, которые мы здесь не приводим) показывают, что брутто-схема процесса (2.8.1), положенная в основу моделирования на данном этапе детализации вполне работоспособна. Возможно, что для более точного количественного описания наблюдаемых эффектов потребуется ее усложнение, например учет изменения концентрации кислорода.

## ОСЛОЖНЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ

В предыдущей главе в основном изучались критические эффекты чисто кинетической природы. В частности, были выяснены условия, при которых возможна множественность стационарных состояний в кинетической области, обусловленная лишь нелинейностью схемы химического превращения. Понятно, что такая ситуация осуществления процесса является довольно идеализированной.

При реальном проявлении критических эффектов существенную роль могут играть макрокинетические факторы (неизотермичность, флуктуации, диффузия, непостоянство концентраций наблюдаемых веществ и т.п.), а также химическая неидеальность (отклонение от закона действия масс) и сложность системы. Эти дополнительные физические факторы, с одной стороны, могут в значительной степени исказить наблюдаемую картину критического явления, имеющего место в кинетической области, а с другой — привести к появлению нового качества. Например, в системах типа реакция + диффузия могут появиться диссипативные структуры, фронтальные режимы и т.д.

В данной главе в соответствии со схемой, приведенной ниже, мы проанализируем влияние различных макрокинетических факторов на особенности проявления критических эффектов (в основном множественности стационарных состояний в кинетической области). Ясно, что при-



веденная схема носит далеко не исчерпывающий характер. Она может быть существенно детализирована и дополнена. Однако нашей задачей является обратить внимание на ряд принципиальных моментов, в частности показать, что в основе сложного динамического поведения химически реагирующих систем для ряда основных макрокинетических факторов может лежать нетривиальная динамика чисто химической природы. Представляется, что знание особенностей влияния отдельных из перечисленных факторов может быть полезно при интерпретации реального эксперимента, характеризующегося критическими эффектами. Оно позволит выделить в сложной наблюдаемой картине отдельные составляющие и выделить основные причины тех или иных ее особенностей.

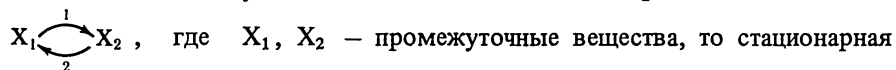
### 3.1. СЛОЖНОСТЬ СИСТЕМЫ

В гл. 2 предложены простейшие схемы реакций, допускающих множественность стационарных состояний. Очевидно, в детальных механизмах реальных систем они могут фигурировать в качестве лишь фрагментов, например выступать в качестве одного из возможных маршрутов сложной схемы превращений. С другой стороны, сложность конкретной ситуации может характеризоваться еще тем, что реакция идет на разных видах активных центров, например, когда катализатор представляет собой сплав. Как будет показано ниже, каждый из выделенных случаев имеет свою специфику в проявлении критических эффектов. Здесь мы пока не выходим из кинетической области, а анализируем влияние сложности схемы на особенности наблюдаемых характеристик сложной химической реакции.

#### *3.1.1. Влияние малого нелинейного маршрута на скорость каталитической реакции*

Механизмы сложных гетерогенно-каталитических реакций часто содержат стадии, в которых участвует более одной молекулы промежуточных веществ (нелинейные стадии). Возможны случаи, когда механизмы реакций содержат маршруты реакций как с линейными (линейные маршруты), так и нелинейными стадиями (нелинейные маршруты). Нелинейный маршрут может содержать стадию взаимодействия различных промежуточных веществ. Примером такого механизма может являться механизм окисления  $\text{SO}_2$  на ванадиевом катализаторе [270]. В этом случае схема реакции включает линейный и нелинейный маршруты, которым соответствует одно и то же брутто-уравнение  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ . Нелинейный маршрут тождествен адсорбционному механизму ( $\text{A}_2 + 2\text{Z} \rightleftharpoons 2\text{AZ}$ ;  $\text{B} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{BZ}$ ;  $\text{AZ} + \text{BZ} \rightarrow 2\text{Z} + \text{AB}$ ), стационарные и нестационарные характеристики которого изучены в гл. 2. В частности, показано, что это простейший механизм, обеспечивающий множественность стационарных состояний поверхности катализатора. Проанализируем влияние дополнительного нелинейного маршрута на общую скорость реакции.

Если бы нелинейный маршрут отсутствовал вовсе, а линейный представлял собой двухстадийный механизм с необратимыми стадиями

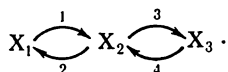


скорость реакции выражалась бы следующим образом:

$$W = b_1 b_2 / (b_1 + b_2), \quad (3.1.1)$$

где  $b_1$  и  $b_2$  — веса соответствующих реакций, т.е. скорости реакций при единичных концентрациях участвующих в них промежуточных веществ. Веса равны  $k_i c_j$  для тех реакций, где участвует газообразное вещество ( $k_i$  — константа скорости реакции;  $c_j$  — концентрация газообразного вещества), либо  $k_i$  — для реакций, где газообразные вещества не участвуют.

Предположим далее, что существует дополнительный линейный маршрут и обоим маршрутам соответствует одно и то же брутто-уравнение



Общая скорость реакции по двум маршрутам выразится:

$$W = \frac{b_1 b_2 b_4 + b_3 b_4 b_1}{(b_1 + b_2) b_4 + b_1 b_3} = \frac{b_1 (b_2 + b_3)}{b_1 + b_2 + b_1 b_3 / b_4}.$$

Если относительный вклад 2-го маршрута мал, то

$$W = \frac{b_1 b_2}{b_1 + b_2 + b_1 b_3 / b_4}. \quad (3.1.2)$$

Из выражения (3.1.2) видно, что дополнительный медленный маршрут может оказывать сильное тормозящее влияние на скорость реакции вследствие уменьшения концентраций промежуточных веществ  $X_1$  и  $X_2$ .

Покажем, что добавление нелинейного маршрута с малой скоростью приводит в ряде случаев не только к количественным, но и к качественным изменениям кинетических зависимостей.

Пусть дана схема: 1)  $A_1 + X_1 \rightleftharpoons X_2$ , 2)  $X_2 \rightleftharpoons X_1 + A_2$ , 3)  $A_1 + X_2 \rightleftharpoons X_3$ , 4)  $X_2 \rightarrow 2X_4$ , 5)  $X_3 + X_4 \rightarrow 2X_2 + A_2$ . Целевым маршрутом здесь является линейный, образованный стадиями 1), 2) с брутто-реакцией  $A_1 \rightleftharpoons A_2$ . Дополнительный маршрут — нелинейный, образованный стадиями 3), 4), 5). Его брутто-реакция  $2A_1 \rightarrow 2A_2$ .

Легко показать, что стационарные концентрации промежуточных веществ, отвечающие этой схеме, определяются согласно уравнениям

$$(1 - x_4) (B_1 + x_4)^2 = B_2 x_4 (B_3 + x_4), \quad (3.1.3)$$

$$x_2 = (1 - x_4) / (A + b_3 / (b_{-3} + b_5 x_4)),$$

$$x_1 = (b_2 + b_{-1}) x_2 / (b_1 + b_{-2}), \quad x_3 = b_3 x_2 / (b_{-3} + b_5 x_4),$$

$$A = 1 + (b_2 + b_{-1}) / (b_1 + b_{-2}), \quad B_1 = b_3 / b_5,$$

$$B_2 = b_3 A / (2b_4), \quad B_3 = B_1 + b_3 / (b_5 A).$$

Скорости по линейному и нелинейному маршрутам соответственно представляются в виде

$$W_1 = b_1 x_1 - b_{-1} x_2, \quad W_2 = b_5 x_3 x_4. \quad (3.1.4)$$

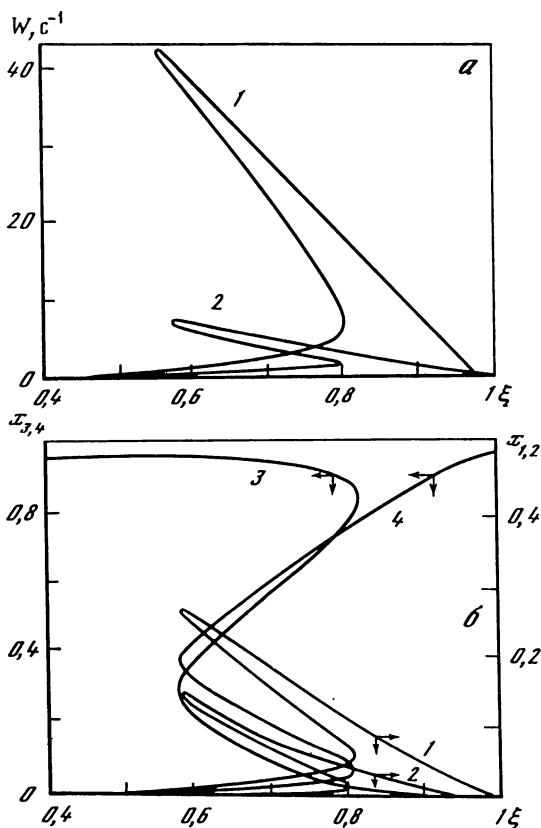


Рис. 3.1.1. Зависимость стационарных характеристик от степени превращения  $\xi$   
 а — скоростей  $W_1$  и  $W_2$  по линейному и нелинейному маршрутам; б — концентраций  $x_i$

Уравнение (3.1.3) в некоторой области параметров может иметь три положительных решения, что соответствует нескольким стационарным состояниям поверхности. Для этой области характерно следующее. Скорость по нелинейному маршруту  $W_2$  может быть более чем на порядок меньше скорости по целевому линейному маршруту  $W_1$ . Но именно из-за наличия нелинейного маршрута после определенного, критического значения параметра наблюдается резкое изменение кинетических зависимостей. Иллюстрирующие расчеты проводились при следующих величинах параметров:  $k_1 = k_2 = 100$ ;  $k_{-1} = k_{-2} = 20$ ;  $k_3 = 5$ ;  $k_{-3} = 0,5$ ;  $k_4 = 7,5$ ;  $k_5 = 2$ ; парциальные давления  $p_1, p_2$  веществ  $A_1, A_2$  рассматривались как параметры, причем  $p_1 + p_2 = 1$ . Варьируемым параметром являлась степень превращения  $\xi = (p_1^0 - p_1)/p_1^0$  ( $p_1^0 = 0,5$ ).

На рис. 3.1.1, а, б даны зависимости  $x_i(\xi)$  и  $W_{1,2}(\xi)$  соответственно. В области больших степеней превращения концентрации промежуточных веществ  $X_3, X_4$ , участвующих в нелинейном маршруте, достаточно велики. Однако скорость по нелинейному маршруту чрезвычайно мала ( $W_2/W_1 <$



$< 0,1$ ). По мере роста степени превращения происходит перераспределение состава поверхности: концентрации  $x_3$  и  $x_4$  падают,  $x_1$  и  $x_2$  растут. При достижении определенной степени превращения скорость по обоим маршрутам резко падает. Становятся незначительными концентрации всех промежуточных веществ, кроме  $x_3$ .

Смысл нашего примера состоит в том, что нелинейный маршрут, вклад которого в общую скорость превращения вещества  $A_1$  незначителен, приводит к качественному изменению кинетических зависимостей (их "срыву" при определенном значении параметра  $\xi$ ).

Важным обстоятельством является то, что наличие дополнительного нелинейного маршрута приводит к качественному изменению зависимости состава поверхности от параметра. Очевидно, что если бы нелинейный маршрут отсутствовал вовсе, то с падением степени превращения  $\xi$  концентрация  $x_1(\xi)$  и скорость  $W(\xi)$  падали бы, а  $x_2(\xi)$  возрастала.

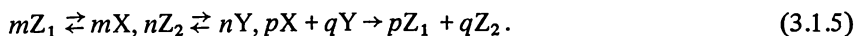
Нелинейный дополнительный маршрут приводит к тому, что с ростом  $\xi$  состав поверхности существенно перераспределяется:  $x_1(\xi)$  и  $x_2(\xi)$  растут вплоть до критической величины  $\xi$ .

Аналогичные зависимости были получены при численном исследовании механизма окисления  $SO_2$  с целью интерпретации экспериментально полученного критического эффекта. Скорость по нелинейному маршруту в области множественности стационарных состояний могла быть мала. Однако, несмотря на это, модель обнаруживала ярко выраженный критический эффект [327].

Таким образом, нелинейный маршрут с малой скоростью может рассматриваться как источник слабого управляющего сигнала, обеспечивающего качественное и количественное изменение кинетических зависимостей.

### 3.1.2. Двухцентровые механизмы

Различные стадии каталитической реакции могут осуществляться с участием активных центров разной природы [328, 329]. Механизмы, учитывающие это, должны либо содержать независимые маршруты, каждый из которых протекает на специфическом активном центре, либо включать в себя стадию взаимодействия промежуточных веществ, содержащих различные активные центры. Именно таковым является простой модельный механизм

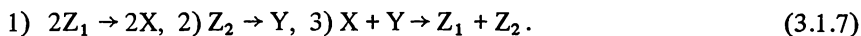


Схеме (3.1.5) с учетом двух законов сохранения  $x + z_1 = c_1$ ,  $y + z_2 = c_2$  отвечает следующая стационарная кинетическая модель:

$$\begin{aligned} mk_1(c_1 - x)^m - mk_{-1}x^m - pk_3x^p y^q &= P(x, y) = 0, \\ nk_2(c_2 - y)^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^p y^q &= Q(x, y) = 0, \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

где  $x, y$  — концентрации веществ  $X, Y$  соответственно;  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций; — стехиометрические коэффициенты  $m, n, p, q \geq 1$ . Система (3.1.6) нелинейна, однако мы покажем, что она имеет единственное положительное решение  $x < c_1$ ,  $y < c_2$ . Действительно, уравнение  $Q(x, y) = 0$  задает однозначную в интересующей нас области изме-

нения  $x$  зависимость  $y = \varphi(x)$ . Тогда, дифференцируя  $P(x, \varphi(x)) = 0$ , легко получить, что  $dP/dx < 0$ , т.е. уравнение  $P(x, \varphi(x)) = 0$  имеет единственное решение. Рассмотрим случай  $m = 2, n = p = q = 1$ , т.е. схему



Если активные центры тождественны ( $Z_1 \equiv Z_2$ ), то схема (3.1.7) является простейшим каталитическим механизмом, допускающим множественность стационарных состояний (ст. с.). Однако аналогичная схема для двух разных центров дает уже единственность ст. с. Специфика схемы (3.1.7) состоит в том, что в ней нет реакций взаимодействия различных промежуточных веществ, содержащих активный центр одной природы. Стадия взаимодействия 3) — реакция между промежуточными веществами на разных центрах — не дает множественности ст. с. Представляется, что это свойство может проявиться и в более общем случае, т.е. для множественности ст.с. необходимо наличие стадии взаимодействия различных промежуточных веществ, содержащих активный центр одного вида.

В том случае, когда реакция на обоих центрах идет независимо, стационарные и динамические характеристики соответствующих кинетических моделей просто складываются. Такая ситуация может отвечать протеканию реакции на сплавах. Примеры сложения близких, но не совпадающих характеристик (например, зависимостей стационарных скоростей от температуры) двух каталитических триггеров ( $2Z_i \rightleftharpoons 2X_i, Z_i \rightleftharpoons Y_i, X_i + Y_i \rightarrow 2Z_i, i = 1, 2$ ) приведены на рис. 3.1.2. Здесь очевидно появление промежуточных ст. с., отвечающих различным сочетаниям устойчивых ст.с. для каждого из центров  $Z_1, Z_2$ .

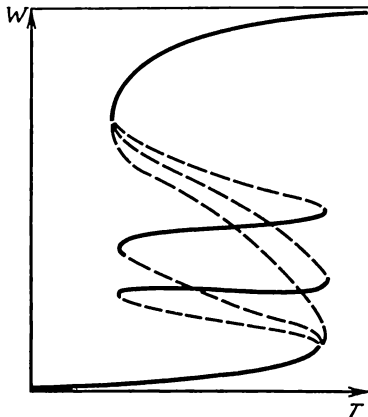
Промежуточные ст. с. реализуются, если есть возможность создания различных начальных условий для каждого  $Z_i$  независимо друг от друга. Появление промежуточных ст.с. становится маловероятным, если начальные состояния обоих центров не являются независимыми. Однако и в этом случае зависимость суммарной стационарной скорости реакций  $W = W_1 + W_2$  на обоих центрах  $Z_1, Z_2$ , например от  $T$ , может быть более сложной, нежели скорости  $W_1, W_2$  на каждом из  $Z_1, Z_2$ : в данном интервале изменения  $T$  графики зависимостей  $W_1(T), W_2(T)$  существенно различаются. Суммарная картина станет тем более сложной, если на разных центрах реакция идет по разным механизмам.

Поведение во времени наблюдаемой скорости реакции на двух центрах  $W(t) = W_1(t) + W_2(t)$  также может быть существенно сложнее по сравнению с зависимостями  $W_1(t), W_2(t)$ . Приведем пример сложения динамических характеристик, отвечающих автоколебательному режиму протекания реакции. Пусть на каждом из центров осуществляется реакция по механизму  $2Z_i \rightleftharpoons 2X_i, Z_i \rightleftharpoons Y_i, X_i + Y_i \rightarrow 2Z_i, Z_i \rightleftharpoons S_i, i = 1, 2$ , допускающему автоколебания скорости реакции (см. гл. 2). Если периоды колебаний на каждом из центров незначительно отличаются, то поведение суммарной скорости  $W(t)$  будет достаточно сложным (квазихаотическим [156]).

Таким образом, наблюдаемая суммарная зависимость  $W(t)$  будет иметь сложный характер, хотя каждая из зависимостей  $W_1(t), W_2(t)$  достаточно проста. В частности, как уже отмечалось в гл. 2, обнаруженные в последнее время сложные колебательные режимы в реальных системах объясняются и тем, что процесс идет на двух центрах, на каждом из которых осуществ-

Рис. 3.1.2. Зависимость стационарной скорости  $W = W_1 + W_2$  от температуры  $T$  для двухцентрового механизма

Пунктир отвечает неустойчивым стационарным состояниям



вляются простые колебания с близкими характеристиками. Здесь возможна имитация "странного аттрактора". С другой стороны, в тех случаях, когда, например, наблюдаются автоколебания скорости с регулярными характеристиками, встает вопрос о том, как и почему осуществляется синхронизация этих колебаний на катализаторе, содержащем активные центры разной природы.

Покажем теперь, что наличие даже медленных обменных реакций между центрами может привести к существенному изменению наблюдаемых стационарных характеристик. Дополним схему (3.1.7), которая характеризуется единственностью ст.с., стадией типа 4)  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ . В этом случае кинетическая модель в ст.с. примет вид

$$\begin{aligned} 2k_1 z_1^2 - k_3 xy &= 0, & z_2 &= z_1 k_4 / k_{-4}, \\ k_2 z_2 - k_3 xy &= 0, & z_1 + z_2 + x + y &= 1. \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Очевидно, что система (3.1.8) аналогично простейшему каталитическому триггеру имеет до четырех ст.с.: два граничных 1)  $x = 0, y = 1, z_1 = z_2 = 0$ , 2)  $x = 1, y = 0, z_1 = z_2 = 0$ ; и два внутренних, определяемых из уравнения

$$x(1 - z^*(1 + k_4/k_{-4}) - x) = k_2 k_4 z^* / (k_3 k_{-4}).$$

где  $z^* = k_2 k_4 / (2k_1 k_{-4})$ . Необходимым и достаточным условием существования двух внутренних ст.с. является неравенство

$$\frac{k_2 k_4}{k_3 k_{-4}} z^* < \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - z^*(1 + k_4/k_{-4}) \right). \quad (3.1.9)$$

Заметим, что в (3.1.9) входит лишь отношение  $k_4/k_{-4}$ , а не их абсолютные величины. Поэтому для механизма (3.1.7) множественность ст.с. может возникнуть за счет даже малой равновесной стадии обмена между центрами. Так же как и выше в подразд. 3.1.1, данный пример показывает, что малость скоростей стадий еще не означает малого влияния их на стационарные характеристики.

Таким образом, стационарные и динамические характеристики механизмов с двумя активными центрами могут быть существенно сложнее таких характеристик для каждого из центров. Источником появления множественности стационарных состояний для рассмотренных механизмов служат реакции взаимоперехода активных центров, способствующие уменьшению числа независимых линейных соотношений.

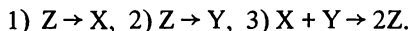
Результаты данного подраздела показывают, что наблюдаемая картина критических явлений для сложных систем (многомаршрутных или систем

составного типа) может быть достаточно сложной и в чисто кинетической области без учета "сторонних" (терминология М.И. Темкина [174]) физических процессов. Поэтому при интерпретации сложного динамического поведения какой-либо конкретной системы важно выделить ее составляющие, характеристики которых могут быть значительно проще нежели суммарная совокупность экспериментально наблюдаемых зависимостей. Все это выдвигает специальные требования, с одной стороны, к технике обработки эксперимента, характеризующегося критическими эффектами, и, с другой — к методике проведения самого эксперимента.

### 3.2. ФЛУКТУАЦИИ

Как показывают исследования [168, 330], даже малые флуктуации могут оказывать существенное влияние на особенности динамического поведения системы. Наиболее наглядно это влияние для систем, характеризующихся критическими эффектами, — в окрестности бифуркации (вблизи критических значений параметров) флуктуации могут привести к коренной перестройке наблюдаемых стационарных и динамических характеристик системы. В данном параграфе будет проанализировано влияние флуктуаций на динамику химической реакции, имеющей в качестве стационарного состояния "безразличное равновесие".

В качестве конкретной системы рассматривается химическая реакция, механизм которой задается совокупностью стадий



Соответствующая кинетическая модель имеет вид

$$\dot{x} = k_1 z - xy, \quad \dot{y} = k_2 z - xy, \quad (3.2.1)$$

где  $z = 1 - x - y$ ;  $x, y, z$  — концентрации веществ  $X, Y, Z$  соответственно;  $k_1, k_2$  — константы скоростей реакций, без ограничения общности можно считать  $k_3 = 1$ . Уравнения (3.2.1) рассматриваются в треугольнике  $\{x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1\}$ , который является инвариантным множеством динамической системы (3.2.1). Если флуктуаций нет, то при  $k_1 = k_2 = k$  система (3.2.1) имеет целую кривую стационарных состояний — безразличное равновесие:

$$y = 1 - (1 + k) \frac{x}{k + x}. \quad (3.2.2)$$

Предположим, что флуктуируют константы скоростей  $k_1, k_2$ , т.е.  $k_1 = k + f(t)$ ,  $k_2 = k + \varphi(t)$ , где  $f(t), \varphi(t)$  — гауссовские независимые случайные силы,  $\langle f(t) \rangle = \langle \varphi(t) \rangle = 0$ ,  $\langle f(t)\varphi(t') \rangle = 0$ ,  $\langle f(t)f(t') \rangle = 2S\delta(t - t')$ ,  $\langle \varphi(t)\varphi(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$ . Они  $\delta$ -скоррелированы по времени, т.е. время корреляции (время памяти) этих сил гораздо меньше всех характерных времен модели (3.2.1). Интенсивности  $S$  и  $D$  сил  $f(t)$  и  $\varphi(t)$  предполагаются, вообще говоря, разными. Содержательный смысл флуктуаций  $k_1, k_2$  может, например, состоять в том, что флуктуируют парциальные давления реагентов в газовой фазе, которые входят в качестве сомножителей в  $k_1, k_2$ .

С помощью преобразования

$$u = \frac{1}{2} \left( \frac{k+1}{k+x} x - 1 + y \right), \quad v = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{k+1}{k+x} x + y \right).$$

кривая безразличного равновесия (3.2.2) переводится в отрезок прямой  $u = 0, v \in [0, 1]$ . Можно показать, что при достаточно малых отклонениях  $u$  от линии безразличного равновесия и при надлежащем выборе  $D$  и  $S$  (таких, что  $\bar{u}, (\bar{u}^2)^{1/2} \ll k, v$ ) уравнения (3.2.1) в новых переменных приобретают вид

$$\dot{u} = -\gamma_1 u + B_1 \varphi + B_2 f, \quad \dot{v} = -\gamma_2 u + B_1 \varphi - B_2 f, \quad (3.2.3)$$

где

$$\gamma_1 = \frac{(k+v)^2 + k(k+1)}{k+v}, \quad \gamma_2 = \frac{k(k+1) - (k+v)^2}{k+v},$$

$$B_1 = \frac{v(1-v)}{2(k+v)}, \quad B_2 = v(1-v) \frac{k+v}{2k(k+1)}.$$

По переменной  $u$  имеет место быстрая релаксация с характерным временем  $\tau \sim 1/\gamma_1$ . Изменение  $v$  обусловлено лишь действием малых случайных сил. Поэтому  $u$  можно рассматривать как быстро релаксирующую переменную, распределение вероятности для которой успевает подстроиться к мгновенному значению медленной переменной  $v$ . В этом случае в уравнении для  $u$  из системы (3.2.3) можно положить  $v = \text{const}$ , т.е.

$$\dot{u} = -\gamma_1 u + B_1 \varphi + B_2 f, \quad (3.2.4)$$

где  $\gamma_1, B_1, B_2 = \text{const}$ . Стохастическому дифференциальному уравнению (3.2.4) соответствует следующее уравнение Фоккера–Планка для плотности вероятности:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial u} (\gamma_1 u P) + \frac{\partial^2}{\partial u^2} \left( (DB_1^2 + SB_2^2) P \right). \quad (3.2.5)$$

При фиксированном  $v$  уравнение (3.2.5) имеет стационарное решение

$$P(u) = C \left( \frac{\gamma_1}{DB_1^2 + SB_2^2} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{\gamma_1 u^2}{DB_1^2 + SB_2^2} \right), \quad (3.2.6)$$

где  $C = (\pi)^{-1/2}$  при достаточно малых  $S$  и  $D$ . Из (3.2.6) вытекает  $\bar{u} = 0$ ,  $\bar{u}^2 = (DB_1^2 + SB_2^2)/\gamma_1$ , что обеспечивает выполнение условий применимости основного приближения  $\bar{u}, (\bar{u}^2)^{1/2} \ll k, v$ .

Уравнение для  $v$  из (3.2.3) требует более тонкого анализа. Заметим, что наряду с  $\varphi$  и  $f$  в него входит флуктуирующая величина  $u(t)$ , которая, вообще говоря, имеет тот же порядок, что и случайные силы  $f$  и  $\varphi$ . Поэтому в уравнении для  $v$  изменением  $u$  пренебрегать нельзя. Однако из (3.2.5)  $u(t)$  можно найти в явном виде. Тогда можно записать:

$$\dot{v} = -\gamma_2(v) \int_0^t \exp \left( - \int_{t'}^t \gamma_1(v(t'')) dt'' \right) (B_1(v(t')) \varphi(t') + B_2(v(t')) f(t')) dt' + B_1(v(t)) \varphi(t) - B_2(v(t)) f(t). \quad (3.2.7)$$

Выражение (3.2.7) — интегродифференциальное стохастическое уравнение. Благодаря интегральному члену случайный процесс  $v(t)$  имеет теперь "память", т.е. не является марковским. Поэтому уравнению (3.2.7) нельзя непосредственно сопоставить уравнение Фоккера—Планка. Однако такое уравнение можно получить для плотности вероятности, сглаженной по временам порядка  $t \gg \gamma_1$ . Можно показать, что для этой функции распределения  $P(v, t)$  уравнение Фоккера—Планка примет вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v} (K_1(v)P) + \frac{\partial^2}{\partial v^2} (K_2(v)P),$$

где коэффициенты  $K_1(v)$ ,  $K_2(v)$  удастся выписать в явном виде:

$$K_2 = SB_2^2 (1 + \gamma_2/\gamma_1)^2 + DB_1(1 - \gamma_2/\gamma_1)^2,$$

$$K_1 = \frac{1}{2} (1 - \gamma_2/\gamma_1) \frac{d}{dv} (DB_1^2) + \frac{1}{2} (1 + \gamma_2/\gamma_1) \frac{d}{dv} (SB_2^2) + 2DB_1^2 \frac{d}{dv} \left(1 - \gamma_2/(2\gamma_1)\right)^2 - 2SB_2^2 \frac{d}{dv} (1 + \gamma_2/(2\gamma_1))^2.$$

Стационарное распределение вероятности  $P$  дается интегралом

$$\bar{P}(v) = \frac{N}{K_2(v)} \exp \left( \int_0^v \frac{K_1(v')}{K_2(v')} dv' \right). \quad (3.2.8)$$

где  $N$  — нормировочный множитель,

$$N = \left( \int_0^1 K^{-1/2}(v) \exp \left( \int_0^v \frac{K_1(v')}{K_2(v')} dv' \right) dv \right)^{-1}.$$

Если распределение (3.2.8) оказывается ненормируемым ввиду сильной расходимости на одном из концов отрезка  $v \in [0, 1]$ , то это означает, что усредненные концентрации веществ  $X$  или  $Y$  близки к 0 (происходит "вымирание" молекул  $X$  или  $Y$ ). В этом случае  $\bar{P} = \delta(v)$  или  $\bar{P} = \delta(v - 1)$ .

Поскольку наиболее важен характер функции  $\bar{P}(v)$  вблизи концов отрезка  $[0, 1]$ , получим приближенные выражения для стационарной функции распределения в этих областях.

Вблизи точек 0 и 1 коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  таковы:

$$K_2 \approx \frac{S+D}{(2k+1)^2} \left\{ \begin{array}{ll} v^2, & v \rightarrow 0 \\ (v-1)^2, & v \rightarrow 1 \end{array} \right\}; \quad \beta = \frac{S+D}{(2k+1)^2},$$

$$K_1 \approx \left( \frac{D}{k} + \frac{S}{k+1} \right) \frac{v}{2(2k+1)} = \alpha_0 v, \quad v \rightarrow 0,$$

$$K_1 \approx \left( \frac{D}{k+1} + \frac{S}{k} \right) \frac{1-v}{2(2k+1)} = \alpha_1 (1-v), \quad v \rightarrow 1.$$

Поэтому вблизи точек  $v = 0$  и  $v = 1$  стационарное распределение имеет вид

$$\bar{P}(v) \approx \text{const} \cdot v^{(\alpha_0/\beta)-2},$$

$$\bar{P}(v) \approx \text{const} \cdot (1-v)^{(\alpha_1/\beta)-2}$$

Чтобы это распределение было нормируемым, должно одновременно выполняться  $\alpha_0/\beta > 1$  и  $\alpha_1/\beta > 1$  или, используя конкретные выражения для  $\alpha_{0,1}$  и  $\beta$ ,

$$\frac{k}{k+1} < \frac{D}{S} < \frac{k+1}{k}.$$

Если  $\frac{D}{S} < \frac{k}{k+1}$ , то происходит "вымирание" молекул Y, тогда стационарное распределение есть  $\bar{P} = \delta(v)$ . Характерное время "вымирания" дается выражением

$$\tau_y = 1/(\beta^{3/2}(1 - \alpha_0/\beta)) = \left( \frac{2k+1}{\sqrt{S+D}} \right)^3 \frac{2k(1+D/S)}{\frac{k}{k+1} - D/S}.$$

Если  $D/S > (k+1)/k$ , то происходит "вымирание" молекул X, тогда стационарное распределение есть  $\bar{P} = \delta(v-1)$ . Характерное время "вымирания" дается выражением

$$\tau_x = 1/(\beta^{3/2}(1 - \alpha_1/\beta)) = \left( \frac{2k+1}{\sqrt{S+D}} \right)^3 \frac{2(k+1)(1+D/S)}{D/S - \frac{k+1}{k}}.$$

Даже если стационарное распределение (3.2.8) нормируемо, плотность вероятности может обращаться в бесконечность на одном из концов отрезка  $[0, 1]$ . Возможны следующие случаи: а)  $1 < \alpha_0/\beta < 2$ ,  $\alpha_1/\beta > 2$ . Плотность вероятности обращается в бесконечность в точке  $v = 0$  и стремится к нулю при  $v \rightarrow 1$ ; б)  $\alpha_0/\beta > 2$ ,  $\alpha_1/\beta > 2$ . Плотность вероятности обращается в нуль в обеих граничных точках; в)  $\alpha_0/\beta > 2$ ,  $1 < \alpha_1/\beta < 2$ . Плотность вероятности обращается в бесконечность в точке  $v = 1$  и стремится к нулю при  $v \rightarrow 0$ ; г)  $1 < \alpha_0/\beta < 2$ ,  $1 < \alpha_1/\beta < 2$ . Плотность вероятности обращается в бесконечность на обоих концах отрезка  $[0, 1]$ .

Подчеркнем, что во всех перечисленных выше случаях распределение вероятности (3.2.8) нормируемо.

На рис. 3.2.1, а показана возможная последовательность качественно различных режимов при изменении соотношения шумов  $D/S$ . В зависимости от величины параметра  $k$  возможна также другая последовательность режимов, показанная на рис. 3.2.1, б.

Стационарное распределение плотности вероятности на плоскости  $(u, v)$  дается произведением  $\Phi(u, v) = P(u)\bar{P}(v)$ , где  $\bar{P}(v)$  описывается выражением (3.2.8), если оно нормируемо, а  $P(u)$  определяется выражением (3.2.6). При необходимости можно произвести обратные замены переменных и вернуться к переменным  $x$  и  $y$ ; следует лишь учесть, что при замене переменных функция распределения умножается на якобиан перехода от одной системы переменных к другой.

Численное моделирование проводилось путем интегрирования системы (3.2.1), где  $k_i(t)$  вычислялись с использованием датчика случайных чисел. При варьировании параметров  $k$ ,  $S$ ,  $D$  удастся воспроизвести различные

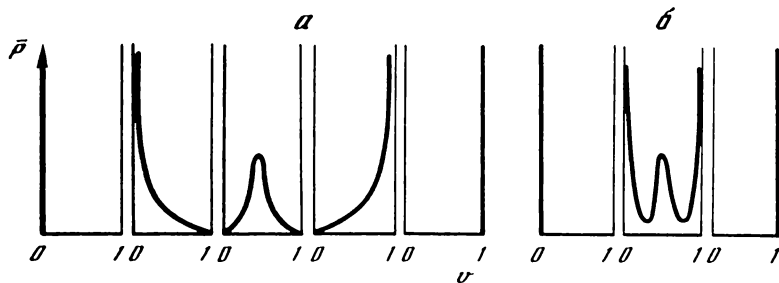


Рис. 3.2.1. Возможная последовательность изменения  $\bar{P}(v)$  при увеличении отношения шумов  $D/S$  слева направо

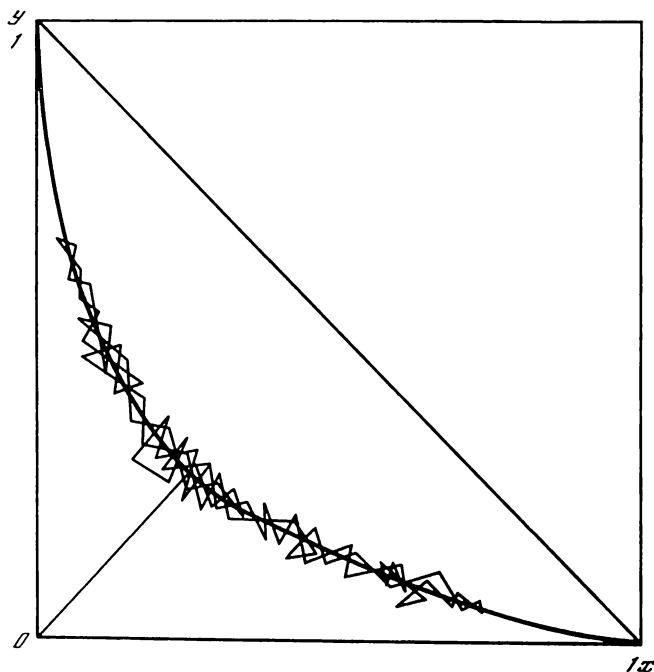


Рис. 3.2.2. Фазовый портрет системы (3.2.1) при флуктуирующих параметрах

возможные режимы стационарных распределений  $x, y$ , качественный характер которых указан на рис. 3.2.1. Один из возможных фазовых портретов (3.2.1) показан на рис. 3.2.2. Система сначала быстро приходит в некоторую окрестность кривой безразмерного равновесия, а дальнейшее ее поведение в среднем существенно зависит от характеристик флуктуирующих параметров.

Таким образом, показано, что если детерминированная химическая система имеет безразличное равновесие, то в условиях даже малых шумов, меняя их интенсивности, можно эффективно управлять ее поведением. Можно также добиваться заданных соотношений между средними концентрациями реагентов.



Влияние флуктуаций на динамику системы наиболее ярко проявляется для рассмотренного случая безразличного равновесия. Однако более типична ситуация, характеризующаяся просто множественностью стационарных состояний. Здесь зависимость, например стационарной скорости реакции  $w$  от какого-либо параметра (для определенности температуры  $T$ ), имеет S-образный вид. При бифуркационных значениях  $T_1, T_2$  в детерминированной постановке значения  $w(T)$  скачком переходят с одной ветви устойчивых стационарных состояний на другую. Размер такой области температур, где зависимость  $w(T)$  имеет гистерезисный характер, определяется разностью  $T_2 - T_1$ .

В окрестности бифуркационных значений  $T_1, T_2$  устойчивое и неустойчивое стационарные состояния близки, поэтому небольшие флуктуации могут относительно быстро вывести систему из окрестности стационарного состояния с малой областью притяжения (в этом случае можно говорить об индуцированном шумом переходе с одного стационарного состояния на другое). Из окрестности нового стационарного состояния с большой областью притяжения за ограниченный промежуток времени при малых флуктуациях система не уйдет. Значит, наблюдаемые размеры гистерезиса будут уже по сравнению с детерминированной ситуацией. Здесь можно говорить, что флуктуации приводят к уменьшению наблюдаемой области множественности стационарных состояний (эффект "затирания" критического явления). При этом существенное значение имеют как характеристики флуктуаций, так и время наблюдения.

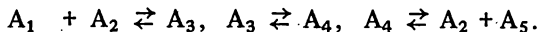
### 3.3. ХИМИЧЕСКАЯ НЕИДЕАЛЬНОСТЬ

Согласно определению, приведенному в гл. 1, для химически неидеальной системы, например, для  $T, V = \text{const}$  и фиксированной температуры, химический потенциал имеет вид  $\mu_i = \ln c_i + g_i(c) + \delta_i$ ,  $\delta_i = \text{const}$ . Проанализируем простейший случай, когда функция отклонения от идеальности линейна:  $g_i(c) = \sum_k a_{ik} c_k$ . Поправки именно такого рода часто используются при построении кинетических моделей неидеальных каталитических систем [331].

Сформулированные выше требования симметричности означают симметричность матрицы поправок  $A_\mu = (a_{ik})$ , а требование положительности — положительную определенность матрицы  $E c^{-1} + A_\mu$ , где  $E$  — единичная матрица;  $c^{-1}$  — вектор с координатами  $c_i^{-1}$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Эти ограничения на  $a_{ik}$  назовем термодинамическими ограничениями на параметры  $a_{ik}$ . Наиболее простой вид они имеют, если  $A_\mu$  диагональна. Тогда условия симметричности автоматически выполняются, а условие положительности означает, что  $c_i^{-1} + a_{ii} > 0$ . Равномерная оценка на  $a_{ii}$  в этом случае может быть получена при знании  $\max_t c_i(t) = \bar{c}_i$ , т.е.  $a_{ii} > -\bar{c}_i^{-1}$ .

Не стремясь к максимальной общности, влияние химической неидеальности и соответствующих термодинамических ограничений на особенности стационарных и динамических характеристик реакции проиллюстрируем на ряде простых примеров.

**Пример 1.** Рассмотрим совокупность стадий, соответствующую процессу каталитической изомеризации в закрытой системе:



Обозначим через  $c_i$  концентрации веществ  $A_i$ ,  $i = 1, \dots, 5$  соответственно. Будем считать, что неидеален лишь потенциал вещества  $A_3$ , причем его неидеальность обусловливается самим веществом  $A_3$ , т.е.  $\mu_3 = \ln c_3 + ac_3$ . Условия равновесия примут вид

$$k_1 c_1 c_2 = k_{-1} c_3 e^{ac_3}, \quad k_2 c_3 e^{ac_3} = k_{-2} c_4, \quad k_3 c_4 = k_{-3} c_2 c_5. \quad (3.3.1)$$

Для данной схемы имеются два независимых материальных баланса:

$$c_2 + c_3 + c_4 = 1, \quad c_1 + c_3 + c_4 + c_5 = m. \quad (3.3.2)$$

Из (3.3.1) и (3.3.2) имеем

$$c_4 = K_1 c_3 e^{ac_3} = f_1(c_3),$$

$$f_2(c_4, c_3) = c_4^2 + 2c_4 c_3 + c_3^2 - K_2 c_4 - (m+1)c_3 + m = 0,$$

где

$$K_1 = k_2/k_{-2}, \quad K_2 = k_3/k_{-3} + k_{-1}k_{-2}/(k_1 k_2) + m + 1.$$

Точка равновесия является точкой пересечения кривых  $c_4 = f_1(c_3)$  и  $f_2(c_4, c_3)$  в симплексе  $\{c_3 \geq 0, c_4 \geq 0, c_3 + c_4 \leq 1\}$ . Без наложения ограничений на величину поправки  $a$  при достаточно малых  $a$  ( $a \ll 1$ ) формально могут существовать три точки равновесия. Термодинамические ограничения на  $a$  в данном случае означают, что  $(1 + ac_3) > 0$ , т.е. гарантируют монотонность  $f_1(c_3)$ , а тем самым и единственность точки равновесия  $(c_3, c_4)$ . Равновесные значения  $c_1, c_2, c_3$  однозначно определяются из (3.3.1) и (3.3.2).

Данный пример (см. также [332, 333]) показывает, что химическая неидеальность без учета термодинамических ограничений может привести к множественности равновесий (есть пример и наличия автоколебаний в закрытой системе). Однако корректный учет поправок на неидеальность (условия симметричности и положительности) гарантируют естественное динамическое поведение закрытой химической системы — равновесие единственно и устойчиво в целом.

Заметим, что об условиях симметричности можно говорить, что они необходимы — являются законом природы (энтропия должна существовать). Относительно условий положительности, обеспечивающих выпуклость термодинамических функций Ляпунова, аналогичное утверждение не может быть таким категоричным. Хотя в подавляющем большинстве случаев, когда известно выражение для энтропии, она выпукла, существование фазовых переходов в закрытых системах свидетельствует о том, что это не является общим законом. Вместе с тем представляется разумным считать  $S$  выпуклой функцией до тех пор, пока это не приведет к противоречию с реальным экспериментом.

Всякой закрытой системе можно поставить в соответствие систему открытую. При этом термодинамические ограничения на параметры химической неидеальности, вообще говоря, должны быть справедливыми и для

последней. Для открытых систем отличительной чертой является отсутствие детального равновесия и возможность наличия необратимых стадий

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{si} A_i \rightarrow \sum_{i=1}^n \beta_{si} A_i, \quad s = 1, \dots, m, \quad (3.3.3)$$

где  $A_i$  — символы веществ;  $\alpha_{si}$ ,  $\beta_{si}$  — стехиометрические коэффициенты. Каждую обратимую стадию можно записать как две элементарные реакции вида (3.3.3). В соответствии с общим подходом скорость стадии (3.3.3) можно представить как

$$w_s = k_s \prod_{i=1}^n e^{\alpha_{si} \mu_i}, \quad (3.3.4)$$

где  $\mu_i = \ln c_i + g_i(c)$ . Обозначив  $z_i = e^{\mu_i}$ , выражение (3.3.4) перепишем в виде  $w_s = k_s \prod_i z_i^{\alpha_{si}}$ . Термодинамические ограничения означают симметричность и положительную определенность матрицы  $J_\mu = (\partial \mu_i / \partial c_j)$ . Матрица Якоби  $J_c$  системы  $\dot{c} = \sum_{s=1}^m \gamma_s w_s$  может быть представлена в виде

$$J_c = J_z|_{z=1} J_\mu, \quad (3.3.5)$$

так как

$$(J_c)_{ij} = \sum_{s=1}^m \gamma_{si} \sum_{k=1}^n w_s \alpha_{sk} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}.$$

В (3.3.5) матрица  $J_z|_{z=1}$  может интерпретироваться как матрица схемы превращений (схемная матрица), а  $J_\mu$  отвечает особенностям кинетического закона элементарных стадий (3.3.3).

Имеют место следующие утверждения [334]:

а) если матрица  $J_\mu$  положительно определена, а  $J_z|_{z=1}$  подобна симметричной отрицательно определенной матрице, то  $J_c$  устойчива (тоже отрицательно определена);

б) для устойчивости  $J_c$  достаточно отрицательной определенности матрицы  $J_z + J_z^*$  (при положительной определенности  $J_\mu$ );

в) упоминаемая в а), б) отрицательная определенность достаточна на подпространстве, порождаемом балансными равенствами;

г) если химически идеальная система, соответствующая рассматриваемой схеме (т.е. матрице  $J_z$ ), структурно устойчива, т.е. матрица Якоби устойчива при всех значениях констант скоростей реакций, то химически неидеальная система при диагональной матрице  $J_\mu$  ( $\mu_i = f_i(c)$ ), удовлетворяющей термодинамическим ограничениям, также структурно устойчива.

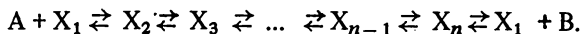
К настоящему времени известно три класса систем с простым динамическим поведением (равновесие единственно и устойчиво):

1) собственно замкнутые системы (условие детального равновесия здесь обуславливает подобность  $J_z|_{z=1}$  симметричной и отрицательно определенной матрице; 2) комплексно сбалансированные системы [60] (для них выполнено условие б)); 3) системы без взаимодействия различных веществ [52] (с учетом основного предположения о диагональности матрицы  $J_\mu$ ). Наиболее общие условия отсутствия критических

явлений в уравнениях химической кинетики в терминах графа схемы сложной реакции даны в цикле работ А.Н. Ивановой [137, 138] (для закона действия масс).

Существенность условий на  $J_\mu$  покажем на ряде примеров.

**Пример 2.** Рассмотрим одномаршрутный механизм со стадиями, линейными относительно промежуточных веществ. Схема реакции представляется в виде



Пусть неидеальность определяется некоторым веществом  $X_i$ , т.е.  $w_{-(i-1)} = k_{-(i-1)} x_i e^{ax_i}$ ,  $w_i = k_i x_i e^{ax_i}$ , а все остальные скорости стадий выписываются в соответствии с законом действия масс (з.д.м.). Для кинетики з.д.м. стационарное значение в терминах теории графов выписывается в виде  $x_i = D_i / \sum_i D_i$ , где  $D_i$  — сумма деревьев, входящих в вершину графа реакции  $X_i$ ;  $\sum_i D_i$  — сумма всех деревьев. В данном случае аппарат теории графов может быть формально применен, лишь только мы ребрам, выходящим из вершины  $X_i$ , припишем веса

$$K_{-(i-1)} = k_{-(i-1)} e^{ax_i}, \quad K_i = k_i e^{ax_i}. \quad (3.3.6)$$

Очевидно, что  $D_i$  нелинейных членов вида (3.3.6) не содержит, тогда выражение для  $x_i$  можно преобразовать следующим образом:

$$x_i \sum_{j \neq i} D_j = D_i (1 - x_i). \quad (3.3.7)$$

В (3.3.7)  $D_j$ ,  $j \neq i$ , имеют вид  $D_j = D_j^0 e^{ax_i}$ ,  $j \neq i$ , где  $D_j^0$ ,  $j \neq i$ , не зависят от  $x_i$ . Окончательно для определения стационарного значения  $x_i = x$  имеем нелинейное уравнение

$$F(x) = \frac{x}{(1-x)} e^{ax} = D_i / \sum_{j \neq i} D_j^0 = D^0. \quad (3.3.8)$$

Элементарное исследование (3.3.8) показывает, что

$$F'_x = \frac{e^{ax}}{(1-x)^2} (x + (1-x)(1+ax)), \quad (3.3.9)$$

откуда можно заключить, что при  $a \geq -4$  стационарная точка всегда единственна ( $F(x)$  монотонна), а при  $a < -4$  могут существовать три стационарных состояния. Выражение (3.3.9) означает, что функция  $F(x)$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , тем более монотонна, когда  $1 + ax > 0$ . Следовательно, химическая неидеальность для линейного механизма может дать неединственность стационарного состояния по промежуточным продуктам, если не учтены термодинамические ограничения. Однако в рассмотренном случае разрешенным с точки зрения термодинамических ограничений ( $1 + ax > 0$ , т.е.  $a \geq -1$ ) является единственный стационарный режим.

**Пример 3.** Рассмотрим открытую каталитическую систему (реакция изомеризации)  $A + Z \rightarrow AZ$ ,  $AZ \rightarrow BZ$ ,  $BZ \rightarrow Z + B$ . Пусть неидеальность

системы обуславливается промежуточным веществом AZ, т.е. матрица поправок относительно AZ, BZ имеет вид  $A_\mu = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ . Согласно общей схеме, кривая (3.3.8) в данном случае записывается следующим образом:

$$F(x) = \frac{x}{1-x} e^{\alpha x} = \frac{k_1 k_3}{k_2 (k_1 + k_3)},$$

где  $x$  — стационарное значение концентрации AZ, для  $y = [BZ]$  имеем:  $y = (k_2/k_3) x e^{\alpha x}$ .

Проведем исследование устойчивости возможных стационарных состояний. Линеаризация вблизи стационарной точки  $(x, y)$  исходной системы дает характеристическое уравнение  $\lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0$ , где

$$\Delta = k_1 k_3 F'_x(x)/x, \quad \sigma = \frac{k_1 k_3}{x (k_1 + k_3)} \left( \frac{k_1 k_3 + (k_3 - k_1)^2}{k_1 k_3} x + F'_x(x) \right).$$

Значит, в данном примере стационарные точки, соответствующие  $F'_x < 0$ , являются неустойчивыми, а  $F'_x > 0$  — устойчивыми. Таким образом, если стационарная точка единственна, то она устойчива; если существует три стационарные точки, то две из них устойчивы, а третья неустойчива. Однако термодинамические ограничения требуют, чтобы  $F'_x > 0$ , т.е. стационарная точка в рамках этих ограничений единственна и устойчива.

**Пример 4.** Пусть в примере 3 имеет место неидеальность потенциалов двух веществ, а именно  $A_\mu = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}$ .

Уравнения стационарности в предыдущих обозначениях могут быть представлены в виде

$$y = 1 - x + a x e^{\alpha x} = f(x), \quad x = 1 - y + b y e^{\beta y} = g(y),$$

где  $a = k_2/k_1$ ,  $b = k_3/k_1$ . Достаточным условием монотонности кривых  $f(x)$ ,  $g(y)$ , как легко видеть, является требование  $\alpha, \beta \geq -4$ . Поведение кривых  $f$ ,  $g$ , которые при  $a = b$  и  $\alpha = \beta$  симметричны относительно оси  $y = x$ , для различных комбинаций параметров  $\alpha, \beta$  приведены на рис.3.3.1. Покажем, что ситуация рис. 3.3.1, г имеет место. Действительно,  $f'_x = x^{-1} \times (\alpha x^2 - \alpha x - 1 + y(1 + \alpha x))$ . Тогда для  $y^*$ , таких, что  $f'_x(y^*) = 0$ , имеем выражение  $y^* = (-\alpha x^2 + \alpha x + 1)/(1 + \alpha x)$ . Далее можно показать, что найдутся такие  $\alpha$ , при которых существуют значения  $x$ , когда справедливо неравенство  $y^* \geq x$ . Последнее и доказывает возможность существования 9 стационарных точек. Однако термодинамические ограничения, принимающие в рассматриваемом примере вид

$$1 + \alpha x > 0, \quad 1 + \beta y > 0 \quad (3.3.10)$$

и обеспечивающие монотонность кривых  $f(x)$ ,  $g(y)$ , обуславливают единственность стационарного состояния.

Исследование устойчивости показывает, что единственная стационарная

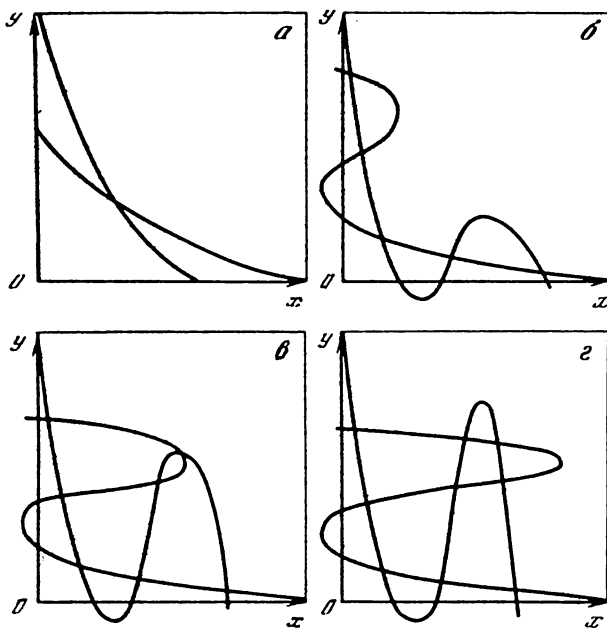


Рис. 3.3.1. Графики кривых  $y = f(x)$  и  $x = g(y)$   
а-г — случаи одного, пяти, семи и десяти ст.с

точка в рамках ограничений (3.3.10) является устойчивой. Так, коэффициенты характеристического уравнения могут быть представлены в виде

$$\sigma = k_2(1 + \alpha x)e^{\alpha x} + k_3(1 + \beta y)e^{\beta y} + k_1,$$

$$\Delta = (xy)^{-1} k_1^2 (1 - x - y) ((1 + \alpha x)(1 + \beta y)(1 - x - y) + x(1 + \beta y) + y(1 + \alpha x)).$$

Откуда с учетом (3.3.10) и того, что  $x, y > 0$  и  $1 - x - y > 0$ , следует  $\sigma > 0$  и  $\Delta > 0$ . Это и гарантирует устойчивость.

**Пример 5.** Рассмотрим случай, когда для предыдущей схемы матрица поправок задана в виде  $A_\mu = \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix}$ .

Стационарные точки определяются из системы

$$y = (1 - x) \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} e^{\alpha x} \right),$$

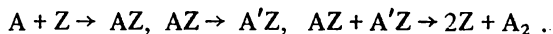
$$f(x) = \frac{x}{1 - x} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} e^{\alpha x} \right) e^{\alpha y} = k_2/k_3.$$

Решение уравнения  $f(x) = k_2/k_3$  и дает все стационарные точки рассмотренной системы. Выясним, когда стационарное решение единственно. Для этого исследуем знак производной  $f'_x$ . После несложных преобразований получаем

$$f'_x = (1-x)^{-2} e^{\alpha y} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \alpha^2 x^2 y e^{\alpha x} + \right. \\ \left. + \alpha x (1-x) (e^{\alpha x} - 1) + \frac{k_2}{k_1} (1 - \alpha^2 x y) e^{\alpha x} \right).$$

Термодинамические ограничения в данном случае представляют собой требование  $\alpha^2 - (xy)^{-1} < 0$ , т.е.  $1 - \alpha^2 xy > 0$ . Далее очевидно, что при  $1 \geq x \geq 0$  (именно эта область нас интересует) всегда  $\alpha x (1-x) (e^{\alpha x} - 1) \geq 0$ . Значит, в рамках термодинамических ограничений  $f'_x > 0$ , т.е. и здесь стационарное состояние единственно.

**Пример 6.** Рассмотрим теперь схему со стадиями, нелинейными относительно промежуточных веществ:



Как и в предыдущем примере, неидеальность обуславливается промежуточным продуктом  $AZ$ , т.е.  $A_\mu = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ .

Легко видеть, что существуют граничное стационарное состояние  $x = 0$ ,  $y = 1$  и внутреннее стационарное состояние  $y = k_2/k_3$  (при  $k_2 < k_3$ ). Значение  $x$  определяется из уравнения

$$f(x) = x e^{\alpha x} (a - x)^{-1} = b,$$

где

$$a = 1 - k_2/k_3, \quad b = k_1/(2k_2).$$

Условием монотонности кривой  $f(x)$  на отрезке  $[0, a]$  является выполнение неравенства  $\alpha \geq -4/a$ . Таким образом, если выполнено последнее неравенство, то стационарное состояние единственно; если оно нарушено, то может существовать три состояния.

Интересно отметить, что существенным отличием рассмотренной нелинейной по промежуточным веществам схемы реакций от предыдущих линейных схем является появление "запрещенных" областей существования стационарных значений  $x = [AZ]$ , т.е. всегда  $[AZ] \in (0, a)$ ,  $0 < a < 1$ . В силу этого в рамках термодинамических ограничений ( $1 + \alpha[AZ] > 0$ ) значение производной функции  $f(x)$ , определяемое выражением  $f' = ((1 + \alpha x)(a - x) + x)(a - x)^{-2} e^{\alpha x}$ , остается на интервале  $(0, a)$  положительной. Значит, как и ранее, термодинамические ограничения дают внутри симплекса реакции единственность стационарной точки. Исследование характера устойчивости стационарных решений позволяет утверждать, что корректный учет химической неидеальности сохраняет не только число стационарных состояний, но и их тип устойчивости.

Как показывают примеры, учет химической неидеальности (при наложении термодинамических ограничений) не обязательно приводит к качественному изменению динамики системы — возможны лишь количественные поправки. Это вполне естественно и имеет общий характер для закрытых систем. Для открытых систем этого, вообще говоря, утверждать нельзя. Приведенный ниже пример, данный А.Н. Ивановой, служит тому подтверждением.

Рассмотрим схему превращений

$$X \rightarrow Y, \quad \alpha Y \rightarrow \alpha X, \quad (3.3.11)$$

и пусть потенциалы имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \ln x + a_{11}x + a_{12}y, \\ \mu_2 &= \ln y + a_{12}x + a_{22}y. \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Кинетическая модель записывается так:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -w_1 + \alpha w_2, \\ \dot{y} &= w_1 - \alpha w_2, \end{aligned} \quad (3.3.13)$$

где  $w_1 = k_1 e^{\mu_1}$ ,  $w_2 = k_2 e^{\mu_2}$ . Матрица Якоби  $J$  для (3.3.13) может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} J &= \begin{pmatrix} -\frac{\partial w_1}{\partial \mu_1} & \alpha \frac{\partial w_2}{\partial \mu_2} \\ \frac{\partial w_1}{\partial \mu_1} & -\alpha \frac{\partial w_2}{\partial \mu_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} & \frac{\partial \mu_1}{\partial y} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial x} & \frac{\partial \mu_2}{\partial y} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -w_1 & \alpha^2 w_2 \\ w_1 & -\alpha^2 w_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^{-1} + a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & y^{-1} + a_{22} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

В стационарном состоянии  $w_1 = \alpha w_2$ , тогда

$$\begin{aligned} J &= w_1 \begin{pmatrix} -1 & \alpha \\ 1 & -\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^{-1} + a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & y^{-1} + a_{22} \end{pmatrix} = \\ &= w_1 \begin{pmatrix} -(x^{-1} + a_{11}) + \alpha a_{12} & -a_{12} + \alpha(y^{-1} + a_{22}) \\ x^{-1} + a_{11} - \alpha a_{12} & a_{12} - \alpha(y^{-1} + a_{22}) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Выберем параметры так, чтобы след матрицы  $J$  был положительным, т.е.

$$-(x^{-1} + a_{11}) + \alpha a_{12} + a_{12} - \alpha(y^{-1} + a_{22}) > 0, \quad (3.3.14)$$

и были выполнены термодинамические ограничения

$$\begin{aligned} x^{-1} + a_{11} &> 0, \quad y^{-1} + a_{22} > 0, \quad (x^{-1} + a_{11}) \times \\ &\times (y^{-1} + a_{22}) > a_{12}^2. \end{aligned} \quad (3.3.15)$$

Неравенство (3.3.14) перепишем в виде

$$\alpha(a_{12} - y^{-1} - a_{22}) > x^{-1} + a_{11} - a_{12}. \quad (3.3.16)$$

Пусть  $a_{12} = 0,2$ ,  $x^{-1} + a_{11} = 0,45$ ,  $y^{-1} + a_{22} = 0,1$ , тогда (3.3.16) означает, что  $\alpha > 2,5$ . Примем  $\alpha = 3$ . Произвольно задавая  $x$  ( $y = 1 - x$ ), найдем  $a_{11}$  и  $a_{22}$  из равенств  $a_{11} = 0,45 - x^{-1}$ ,  $a_{22} = 0,1 - y^{-1}$ . Значения констант скорости  $k_1^-$ ,  $k_2^-$  определяются с учетом условия стационарности  $w_1 = \alpha w_2$ . Таким образом, химическая неидеальность даже при соблюдении термодинамических ограничений в открытой системе может привести к критическим эффектам — в данном случае к неустойчивости стационарного со-



стояния, которое в идеальной ситуации ( $a_{ik} = 0$ ) было единственным и устойчивым.

Проведенное исследование показывает, что важен вид химической неидеальности. Если матрица  $J_\mu$  диагональна, то неидеальность с учетом термодинамических ограничений не приводит к качественно новым эффектам. Напротив, если  $J_\mu$  недиагональна, то, как показывает последний пример, химическая неидеальность может стать причиной критических явлений в открытых системах даже при соблюдении термодинамических ограничений. Это понятно: недиагональная матрица  $J_\mu$  фактически означает учет дополнительных взаимодействий, не указанных в схеме превращений, а входящих в недиагональные члены матрицы производных от химических потенциалов  $A_\mu$ .

В заключение заметим, что критические явления нетепловой природы в кинетической области могут быть обусловлены и чисто химической нелинейностью — специальной нелинейностью схемы превращений [52] (наличие стадий взаимодействия различных веществ). Здесь же выделен еще один вид нелинейности, приводящий к критическим явлениям.

Такие явления, обусловленные химической неидеальностью, могут быть названы критическими явлениями второго рода. Поэтому при интерпретации экспериментально наблюдаемых, например, множественности стационарных состояний или автоколебаний важно понять, какого рода критические эффекты имеют место. В работах М.Г. Слинько и сотр. [36, 37] широко используются нелинейности типа  $e^x$ , которые интерпретируются как воздействие реакционной среды на катализатор. Они носят феноменологический характер и не удовлетворяют термодинамическим ограничениям. Однако приведенные выше примеры показывают, что и при наличии термодинамических ограничений можно описывать явления в случае недиагональной матрицы  $J_\mu$  или в случае неструктурно-устойчивых схем.

### 3.4. КРИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

До сих пор, как правило, рассматривалась ситуация, когда концентрации наблюдаемых веществ  $c_i$  были постоянными, т.е. кинетическая модель включала лишь концентрации промежуточных веществ  $x_i$ :  $\dot{x} = f(x, c)$ , где  $c$  фигурировал как вектор параметров. В данном разделе мы проанализируем особенность проявления критических эффектов при осуществлении процесса в изотермическом реакторе, где  $c \neq \text{const}$ . Рассмотрим два простейших режима осуществления процесса — проточный реактор идеального смешения и реактор идеального вытеснения.

#### 3.4.1. Реактор идеального смешения

Реактор идеального смешения (РИС), как известно, является наиболее распространенным лабораторным реактором. В этом безградиентном изотермическом реакторе удается получать кинетику, не искаженную процессами массо- и теплопереноса. С другой стороны, РИС является традиционным объектом математического моделирования. Однако в литературе

в подавляющем числе случаев рассматривается РИС, в котором протекает единственная неизотермическая реакция первого порядка. Исчерпывающий анализ особенностей динамики проточного РИС для случая одной необратимой экзотермической реакции дан в [335]. Особенности релаксационных и стационарных характеристик изотермического РИС, где протекает сложная реакция, стали исследоваться относительно недавно [247, 336].

Цель данного параграфа — показать, как особенности детального механизма сложной реакции (в частности, возможность критических эффектов) проявятся в поведении реактора в целом.

Математическая модель гетерогенной каталитической реакции, нестационарно протекающей в РИС при изотермических условиях, в предположении квазистационарности промежуточных веществ имеет вид

$$\dot{c} = \frac{S_k}{V} f(c, x) + v_0 c^0 - v c, \quad g(c, x) = 0. \quad (3.4.1)$$

Соответствующие обозначения см. в гл. 1. Для проточной системы (3.4.1) в общем случае следует учитывать, что: 1) в ходе реакции при постоянном давлении меняется объемная скорость реакционной смеси на выходе из реактора,  $v \neq v_0$ ; 2) в ходе реакции при постоянной объемной скорости меняется общее давление реакционной смеси (объем реактора не меняется).

Случаи 1) и 2) соответствуют различным экспериментальным установкам, в которых реализуется РИС. Случай 1) отвечает работе типовых проточно-циркуляционных установок, случай 2) — режиму работы РИС в условиях глубокого разрежения. Для случая 1) можно показать (см. подразд. 1.3.1), что

$$v = v_0 + S_k R T_r P^{-1} \sum_j \sum_i W_{ji}(T_k),$$

где  $P$  — общее давление реакционной смеси;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_r$  — температура газовой фазы;  $W_{ji}$  — скорость расходования (или образования)  $j$ -го газообразного вещества в  $i$ -й стадии реакции;  $T_k$  — температура поверхности катализатора.

При классификации детальных механизмов каталитических реакций естественно выделять линейные и нелинейные. Их кинетические зависимости могут существенно различаться. Особый интерес представляют нелинейные механизмы, включающие стадии взаимодействия промежуточных веществ. Кинетические зависимости последних могут характеризоваться критическими эффектами.

Проанализируем различные типовые механизмы и соответствующие им характеристики РИС. Будем предполагать, что концентрации всех газообразных реагентов, кроме одного ( $i$ -го), находятся в избытке. Это позволяет пользоваться монопараметрическими зависимостями скорости реакции от концентрации  $i$ -го реагента. В этом случае стационарное состояние РИС определяется из уравнения

$$\frac{S_k}{V} f(c_i, x(c_i)) = v_0 c_i^0 - v c_i, \quad (3.4.2)$$

где  $x(c_i)$  определено согласно уравнениям квазистационарности  $g(c_i,$

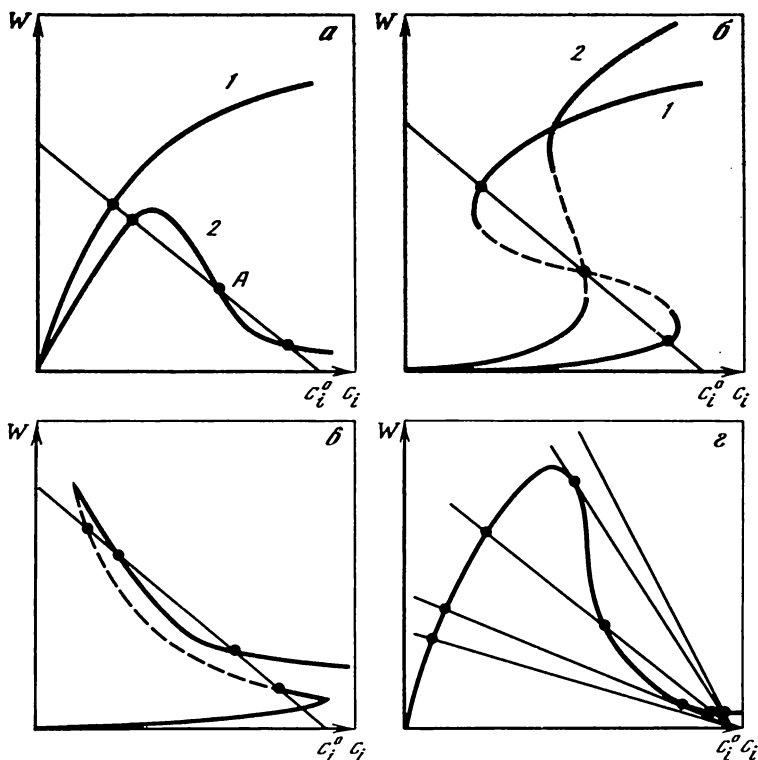


Рис. 3.4.1. Стационарные состояния в реакторе идеального смешения, определенные уравнением (3.4.2)

$x) = 0$ . Уравнение (3.4.2) можно геометрически интерпретировать как пересечение двух линий — нелинейной скорости образования  $c_i$  и линейной функции обмена с окружением (аналог диаграммы Семенова).

Стационарное состояние РИС, в котором протекает реакция по линейному одномаршрутному механизму без "буферных" стадий, в которых участвует  $i$ -е газообразное вещество, или по нелинейному двухстадийному ударному механизму, всегда единственно, поскольку эти механизмы имеют монотонную зависимость стационарной скорости от концентрации  $i$ -го реагента в газовой фазе [116] (рис. 3.4.1, а, кривая 1). Однако уже в случае линейного двухмаршрутного механизма (или линейного одномаршрутного, но с "буферными" стадиями, в которых участвует  $i$ -й реагент) кинетическая зависимость может иметь вид кривой с максимумом (рис. 3.4.1, а, кривая 2) и РИС — три стационарных состояния.

Большое разнообразие зависимостей стационарных характеристик РИС от параметров наблюдается, если в нем протекает реакция по нелинейному механизму. Множественность стационарных состояний РИС здесь может иметь место как в случае кинетической кривой с максимумом, так и в случае гистерезисной кинетической зависимости стационарной скорости реакции  $W(c)$  от различных  $c_i$ .

Увеличивая объемную скорость газового потока, почти всегда можно "подавить" множественность стационарных состояний РИС за исключением тех случаев, когда концентрация реагента в газовой фазе  $c_i^0$  находится в интервале неоднозначности значений стационарной скорости реакции  $W(c_i)$ . Существенным обстоятельством является то, что динамические свойства подсистемы, соответствующей концентрациям на поверхности катализатора, в частности устойчивость стационарных состояний, в общем случае не совпадают со свойствами полной системы, соответствующей РИС. Например, точка  $A$  (см. рис. 3.4.1,  $a$ , кривая 2) в модели подсистемы  $\dot{x} = f(x, c)$  была устойчивой, а в полной системе она становится неустойчивой. Неустойчивость стационарной точки качественно характеризуется тем, что в ней  $\partial W / \partial c_i < \partial q / \partial c_i$ , причем  $\partial q / \partial c_i < 0$ , т.е. с изменением концентрации  $c_i$  скорость химического превращения уменьшается быстрее, чем скорость обмена веществом с окружающей средой. Если же стационарная точка является неустойчивой и в подсистеме (неустойчивые ветви кинетических зависимостей показаны на рис. 3.4.1,  $b$  пунктиром), то в полной системе она также остается неустойчивой. Отметим еще возможность появления в РИС пяти стационарных состояний для неоднозначной зависимости  $W(c_i)$  (см. рис. 3.4.1,  $e$ ). И здесь тип устойчивости стационарных состояний подсистемы промежуточных веществ может быть другим при осуществлении процесса в реакторе.

Особый интерес представляет случай возникновения автоколебаний концентраций наблюдаемых и промежуточных веществ, которые могут появиться, если стационарное состояние РИС находится на неустойчивой ветви кинетической кривой и является единственным. Численные расчеты динамических режимов, характеризующихся установлением релаксационных автоколебаний в полной системе, проводились нами для механизмов каталитических реакций, имеющих кинетические зависимости типа изображенных на рис. 3.4.1,  $b$  (кривая 2), в частности  $W(C_{O_2})$  для реакции окисления оксида углерода на платине [158]. Заметим, что на такого рода возможность возникновения изотермических колебаний в РИС указывалось в работе [337]. Кинетическую модель автоколебаний в РИС для процесса каталитического окисления водорода см. в [247].

Качественно охарактеризуем возникновение автоколебаний. Пусть в начальный момент времени концентрация кислорода  $C_{O_2}$  в реакторе равна его концентрации на входе в реактор. Система быстро достигает на верхней ветви стационарной скорости. Здесь скорость подачи кислорода меньше, чем скорость его расходования в течение реакции. Поэтому концентрация кислорода уменьшается и система движется по верхней ветви зависимости  $W(C_{O_2})$  влево к точке "срыва", а затем "скачком" переходит на нижнюю стационарную ветвь. На этой ветви ситуация обратная: скорость подачи кислорода в реактор больше, чем скорость его расходования. Поэтому концентрация кислорода на нижней ветви начинает увеличиваться до тех пор, пока не достигнет некоторого критического значения. После этого система "скачком" переходит на верхнюю стационарную ветвь. В конечном итоге наблюдаются ярко выраженные релаксационные автоколебания.

Обратим внимание на то, что осуществление в РИС некоторых стационарных состояний требует специальной методики эксперимента. Пусть,

например, кинетическая кривая характеризуется максимумом, и в РИС могут быть три стационарных состояния. Если при этом равны концентрации газа на входе в реактор и концентрация газа в реакторе в начальный момент времени, то стационарное состояние с большой скоростью реакции не осуществляется. Для того чтобы попасть в такое состояние, надо либо изменить концентрацию газа в реакторе в начальный момент времени так, чтобы оказаться в окрестности выгодного стационарного состояния, либо увеличивать скорость потока постепенно, с тем чтобы, двигаясь по восходящей ветви кинетической кривой, достигнуть состояния с большой скоростью реакции (см. рис. 3.4.1, г).

Наконец обсудим особенности процессов установления стационарных состояний в полной системе в случае, когда имеется множественность стационарных состояний. Расчеты показали, что установление к одному из устойчивых стационарных состояний определяется соотношением начальных условий и существенно зависит от времени пребывания  $\tau = V_r/v$  реагента в аппарате. При больших  $\tau$  стационарное состояние реактора определяется начальным составом поверхности катализатора. В области больших скоростей потока (малое  $\tau$ ) стационарное состояние зависит от начального состава компонентов в газовой фазе.

Для РИС имеет место также явление медленной релаксации. Оно состоит в том, что вблизи критических значений параметров (времени пребывания, температуры катализатора, концентраций реагентов во входном потоке), при которых происходит бифуркация фазового портрета системы, наблюдается резкое увеличение времени установления стационарного состояния. Представляется перспективным использование этого явления для управления протеканием процесса в нестационарном режиме с целью повышения производительности реактора [338].

Понимание связи химизма реакции и динамического поведения РИС является, с нашей точки зрения, необходимым элементом математического моделирования. При этом, как показывает проведенное исследование, эти связи достаточно разнообразны. Так, множественность стационарных состояний на кинетическом уровне может привести в реакторе к автоколебаниям, а нелинейные кинетические зависимости — к возможности критических эффектов в реакторе. Знание особенностей проявления критических эффектов в кинетической области при осуществлении процесса в реакторе представляется полезным и с точки зрения решения задачи эффективного управления этим процессом.

### *3.4.2. Реактор идеального вытеснения*

При исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций обычно предполагают, что стационарная концентрация промежуточных веществ устанавливается быстро и это состояние единственно. Однако в ряде случаев (см. гл. 2) возможно существование нескольких стационарных состояний промежуточных веществ и возникают сложные концентрационные и температурные поля в слое катализатора. В данном разделе это явление рассмотрено для простейшего изотермического режима в реакторе с неподвижным слоем катализатора, описываемого моделью идеального вытеснения.

Нестационарная модель реактора идеального вытеснения для изотермического процесса имеет вид [167]

$$v \frac{\partial c}{\partial l} + \epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = f(c, x), \quad (3.4.3)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = g(c, x), \quad (3.4.4)$$

где обозначения  $c, x, f, g$  аналогичны (3.4.1);  $v$  — линейная скорость реакционной смеси;  $\epsilon$  — порозность слоя;  $l$  — текущая длина;  $t$  — астрономическое время.

Начальные и входные данные для системы уравнений (3.4.3), (3.4.4):

$$t = 0: c = c^0(l), \quad x = x^0(l); \quad (3.4.5)$$

$$l = 0: c = c^0(0) = c^0. \quad (3.4.6)$$

Рассмотрим стационарную модель, соответствующую системе уравнений (3.4.3)–(3.4.6):

$$v \frac{dc}{dl} = f(c, x), \quad (3.4.7)$$

$$g(c, x) = 0; \quad c(0) = c^0. \quad (3.4.8)$$

Вопрос о множественности стационарных решений системы уравнений (3.4.7), (3.4.8) определяется путем исследования числа решений уравнений (3.4.8) относительно  $x$ . Если решение (3.4.8) единственно, т.е. стационарные концентрации промежуточных веществ однозначно определяются стационарными концентрациями наблюдаемых веществ ( $x = x(c)$ ), то система уравнений (3.4.7), (3.4.8) сводится к обычному виду

$$v \frac{dc}{dl} = r(c), \quad c(0) = c^0,$$

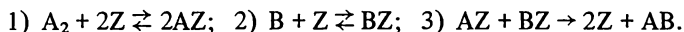
характеризуемому решением, не зависящим от начального состава поверхности катализатора в реакторе. Если же система (3.4.8) имеет относительно  $x$  несколько решений, что соответствует нескольким стационарным состояниям поверхности катализатора, тогда стационарный режим реактора идеального вытеснения может существенным образом зависеть от начального состава поверхности катализатора  $x^0(l)$ . В этом случае система уравнений (3.4.7), (3.4.8) должна быть записана в виде

$$v \frac{dc}{dl} = f(c, x(c, x^0(l))), \quad c(0) = c^0, \quad (3.4.9)$$

где  $x(c, x^0(l))$  — одно из решений (3.4.8), определяемое начальным состоянием  $x^0(l)$  в данном сечении реактора  $l$ . Представление (3.4.9) отражает тот факт, что кинетическая функция  $f(c, x(c, x^0(l)))$  при определенных значениях параметров процесса и соответствующем профиле начального состава катализатора по длине реактора  $x^0(l)$  может быть разрывной функцией от  $c$ .

Проведем численный анализ наиболее простой каталитической реакции

с несколькими стационарными состояниями поверхности катализатора:



Данный механизм соответствует некоторым гетерогенным каталитическим реакциям окисления окиси углерода, водорода и т.д. Система уравнений (3.4.7), (3.4.8) для этой схемы имеет вид:

$$\frac{dp_A}{d\tau} = -k_1 p_A (1 - x - y)^2 + k_{-1} x^2, \quad p_A(0) = p_A^0, \quad (3.4.10)$$

$$\frac{dp_B}{d\tau} = -k_2 p_B (1 - x - y) + k_{-2} y, \quad p_B(0) = p_B^0, \quad (3.4.11)$$

$$2k_1 p_A (1 - x - y)^2 - 2k_{-1} x^2 - xy = 0, \quad (3.4.12)$$

$$k_2 p_B (1 - x - y) - k_{-2} y - xy = 0, \quad (3.4.13)$$

где  $\tau$  — безразмерное время контакта ( $\tau = lK_3/v$ );  $k_i = K_i/K_3$  ( $K_i$  — константы скоростей стадий);  $p_A, p_B$  — парциальные давления исходных веществ  $A_2, B$ ;  $x, y, (1 - x - y)$  — концентрации поверхностных веществ  $AZ, BZ$  и свободных мест  $Z$  соответственно. Последняя концентрация определяется из балансового уравнения. Стационарность промежуточных веществ (3.4.12), (3.4.13) обеспечивает в (3.4.10), (3.4.11) выполнение стехиометрических соотношений для газообразных веществ, участвующих в брутто-реакции  $A_2 + 2B \rightarrow 2AB$ :

$$-2 \frac{dp_A}{d\tau} = -\frac{dp_B}{d\tau} = \frac{dp_{AB}}{d\tau} = w. \quad (3.4.14)$$

Соотношения (3.4.14) показывают, что в плоскости парциальных давлений ( $p_A, p_B$ ) фазовые траектории системы (3.4.10)–(3.4.13) суть прямые линии (рис. 3.4.2). В координатах  $p_A$ – $p_B$  удобно анализировать стационарные свойства поверхности на диаграмме стационарных состояний. На рис. 3.4.2 выделена область, характеризующаяся тремя решениями системы уравнений (3.4.12), (3.4.13). При разных значениях  $p_A^0$  и  $p_B^0$  возможно несколько случаев. Если линия изменения реакционного состава не пересекает область существования трех стационарных состояний, то стационарный режим реактора идеального вытеснения единственный. Если же процесс осуществляется в условиях, когда возможно существование нескольких стационарных состояний поверхности катализатора, то в зависимости от начального состава поверхности по длине реактора могут наблюдаться "срывы" и "скачки" скорости реакции, отвечающей различным стационарным состояниям. Процесс будет характеризоваться зависимостью  $w(p_B)$ , изображенной на рис. 3.4.3. Кривые *oa* и *bc* будем называть ветвями верхнего и нижнего стационарных состояний соответственно. Как видно, в зависимости от стационарной скорости реакции  $w(p_B)$  при фиксированном  $p_A$  может наблюдаться гистерезис "по часовой стрелке". В этом случае, например при увеличении стационарной нагрузки на реактор ( $p_B$  растет), находясь на верхней ветви *oa*, можно увеличивать скорость процесса, но лишь до некоторого критического значения, определяемого точкой *a*. При дальнейшем малом увеличении происходит срыв

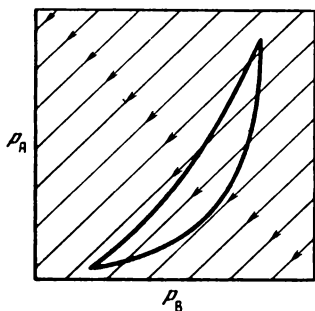


Рис. 3.4.2. Диаграмма стационарных состояний  $p_A$ – $p_B$

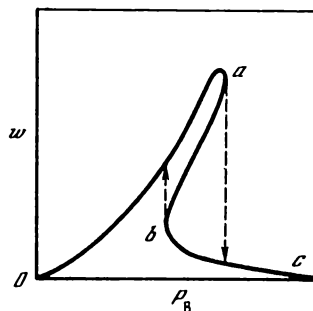


Рис. 3.4.3. Стационарная скорость  $w$  ( $p_B$ ) при фиксированном  $p_A$

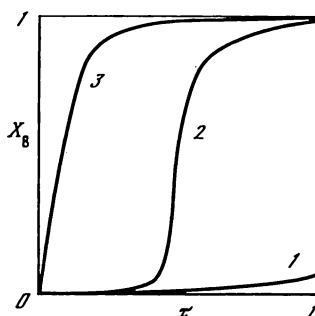


Рис. 3.4.4. Стационарные профили степени превращения

$p_B^0 = 2, 3, 1 - p_A^0 = 1$ ;  $2 - p_A^0 = 1, 1$  при  $x^0(\tau) \equiv 0, y^0(\tau) \equiv 1$ ;  $3 - p_A^0 = 1, 1$  при  $x^0(\tau) \equiv 1, y^0(\tau) \equiv 0$

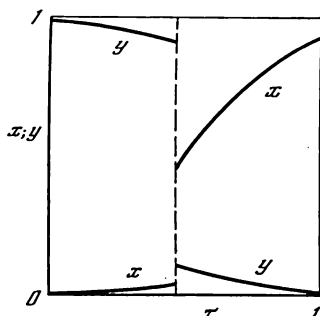


Рис. 3.4.5. Стационарные концентрации поверхностных веществ

$x^0(\tau) \equiv 0, y^0(\tau) \equiv 1, p_B^0 = 2, 3, p_A^0 = 1, 1$

на ветвь  $bc$  с низкой скоростью. Для того чтобы вернуться к высоким скоростям, необходимо значительно уменьшить величину  $p_B$ .

Результаты численных расчетов системы (3.4.10)–(3.4.11) приведены на рис. 3.4.4, 3.4.5. В качестве параметров брались значения констант, обеспечивающие как единственность, так и множественность стационарных состояний поверхности. Начальный состав катализатора  $x^0, y^0(l)$  принимался постоянным по всей длине реактора.

На рис. 3.4.4 даны профили по длине степени превращения реагента В. При давлении исходного реактора, равном  $p_A^0 = 1$ , процесс в каждом сечении реактора идет в нижнем стационарном состоянии с малой скоростью (кривая 1). При увеличении  $p_A^0$  на 10% (кривая 2) в начальном участке реактора стационарное состояние по-прежнему нижнее, а затем процесс "скачком" переходит в верхнее стационарное состояние. На этом же рисунке показано влияние подготовки катализатора на работу реактора идеального вытеснения. Если весь катализатор перевести в состояние  $[AZ]$ , то переход в верхнее стационарное состояние и соответственно большая сте-



пень превращения будут достигнуты и при давлении, равном  $p_A^0$  (кривая 3).

На рис. 3.4.5 даны профили поверхностных веществ, соответствующих кривой 2 на рис. 3.4.4. Если процесс идет в нижнем стационарном состоянии, то стационарная концентрация  $[AZ]$  на начальном участке слоя незначительна, а практически весь катализатор находится в состоянии  $[BZ]$ . После "скачка" в определенном сечении слоя, напротив, незначительной оказывается стационарная концентрация  $[BZ]$ , а концентрация  $[AZ]$  стремится к предельной. Если же весь катализатор предварительно переведен в состояние  $[AZ]$ , то по всей длине слоя стационарная поверхностная концентрация  $[BZ]$  незначительна, а стационарная концентрация  $[AZ]$  стремится при увеличении времени контакта к предельной.

Влияние начального состава катализатора не существенно при работе в области единственного стационарного состояния (верхнего или нижнего) и может быть определяющим в области неединственности стационарных состояний. В этой области при неравномерном составе катализатора по длине  $x^0(l)$  в принципе возможны даже более сложные критические эффекты (серия "скачков" и "срывов" скорости). Возможность указанных эффектов должна приниматься во внимание прежде всего при расчете каталитических реакторов для процессов с нелинейными детальными механизмами и соответствующими кинетическими моделями.

Мы рассмотрели лишь случай множественности стационарных состояний на кинетическом уровне. Естественно ожидать возможности сложного поведения реактора, в котором протекает реакция, допускающая автоколебания в кинетической области.

В заключение отметим, что высказанные теоретические соображения об особенностях проявления критических эффектов в реакторе с неподвижным слоем катализатора послужили толчком для проведения Г.П. Корнейчуком и сотр. [339, 340] экспериментальных работ по изучению процесса окисления СО на платине. В этом эксперименте были воспроизведены те особенности динамики реактора, о которых говорилось в данном параграфе.

### 3.5. НЕИЗОТЕРМИЧНОСТЬ

В этом разделе мы приведем характерные температурные зависимости стационарной скорости сложных реакций, в частности реакций, допускающих множественность стационарных состояний. Кроме того, покажем, что температура может выступать эффективным параметром управления при нестационарном воздействии на систему.

#### 3.5.1. Температурные зависимости скорости реакции

Простейшая модель неизотермического реактора, в котором протекает многостадийная реакция, в предположении квазистационарности по промежуточным веществам может быть записана в виде

$$\dot{T} = Q(T, x) - \alpha(T - T_0), \quad g(T, x) = 0, \quad (3.5.1)$$

где  $Q(T, x)$  — функция тепловыделения;  $\alpha$  — коэффициент, характеризую-

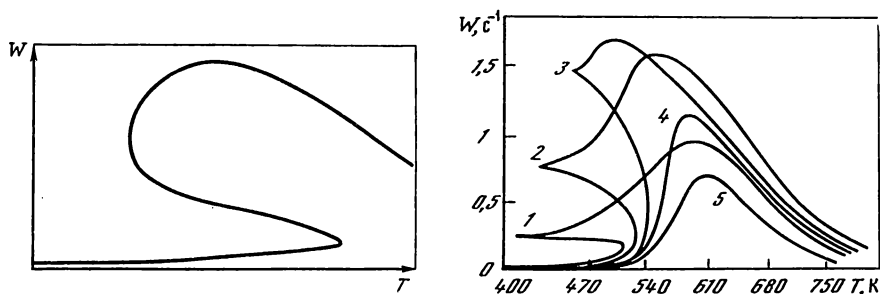


Рис. 3.5.1. Зависимость скорости реакции  $W$  от температуры  $T$  для простейшего автокаталитического триггера

Рис. 3.5.2. Зависимость скорости реакции  $w$  простейшего каталитического триггера от температуры  $T$

$p_2 = 1$ . 1 —  $p_1 = 2,5$ ; 2 —  $1,5$ ; 3 —  $0,8$ ; 4 —  $0,5$ ; 5 —  $p_1 = 0,2$

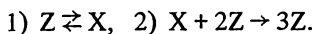
щий теплообмен;  $T_0$  — некая постоянная температура (например, температура холодильника). Система уравнений квазистационарности  $g(T, x) = 0$  задает зависимость  $x(T)$ , которая при подстановке в первое уравнение (3.5.1) позволяет записать

$$\dot{T} = Q(T, x(T)) + \alpha(T - T_0). \quad (3.5.2)$$

В том случае, когда  $x(T)$  однозначна (нет критических эффектов на кинетическом уровне), анализ (3.5.2) вполне традиционен. Зависимость  $Q(T, x(T))$  здесь является однозначной функцией  $T$ , и число стационарных состояний и их устойчивость определяется соответствующей диаграммой Семенова (характером пересечения кривой тепловыделения  $Q(T)$  и прямой теплоотвода  $\alpha(T - T_0)$ ). Однозначные зависимости  $x(T)$  характерны, прежде всего, для линейных схем превращений. В этом случае можно показать, что независимо от числа реагентов стационарная скорость сложной реакции может иметь не более одного максимума по  $T$  [115]. Для нелинейных схем с единственным стационарным состоянием, например механизмов без стадий взаимодействия различных веществ, зависимость  $x(T)$  также однозначна, хотя может быть и более сложной, чем в линейном случае.

Существенно отличается от предыдущего случай, когда  $x(T)$  неоднозначна, т.е. уравнение квазистационарности имеет несколько решений и возможны критические эффекты. Здесь число стационарных состояний в реакторе (3.5.2) может определяться также диаграммой Семенова, а вот для анализа их устойчивости уравнение по температуре в (3.5.1) должно быть дополнено подсистемой быстрых движений  $\dot{x} = g(T, x)$ .

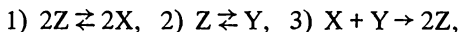
Приведем ниже характерные зависимости стационарных скоростей от  $T$  для простых механизмов, допускающих множественность стационарных состояний (см. гл. 2). Рассмотрим сначала такой простейший механизм:



Для аррениусовской зависимости констант скорости этих двух стадий

$k_i(T)$  графики стационарной скорости  $w(T) = k_2 x z^2$  приведены на рис. 3.5.1. В определенном интервале температур существует три значения стационарной скорости реакций. Два из них (нижнее и верхнее) отвечают устойчивым стационарным состояниям, а третье (среднее) — неустойчивому состоянию. При реализации такой температурной зависимости в модели неизотермического реактора (3.5.2) возможны также три стационарных состояния.

Для трехстадийного механизма без автокаталитических стадий



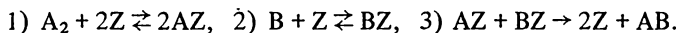
также допускающего три стационарных состояния в кинетической области, графики стационарной скорости  $w(T) = k_3 x y$  приведены на рис. 3.5.2. Стоит отметить нетрадиционный характер зависимости  $w(T)$ . Появление в возрастающей ветви верхних устойчивых стационарных значений  $w$ , по всей вероятности, обуславливается спецификой системы и конкретными соотношениями параметров  $k_i^0$ ,  $E_i$ . Ясно, что такая зависимость  $w(T)$  может привести к появлению в реакторе до пяти стационарных состояний. Особенности переходных режимов в неизотермическом реакторе при варьировании  $\alpha$  и  $T_0$  вполне аналогичны таковым, обсуждаемым в разделе 3.4.1.

### 3.5.2. Периодическое управление температурой

В последнее время в технологии химических процессов (прежде всего, каталитических) ясно определилась тенденция к развитию так называемой нестационарной технологии, предполагающей программируемое изменение параметров процесса [50, 51, 98, 99, 341–344]. Как правило, выбор нестационарного управления (температуры, состава реакционной смеси) осуществляется на основе упрощенных кинетических зависимостей, не учитывающих детальный механизм сложной реакции. Цель настоящего исследования — показать, что учет такого детального механизма с реальными значениями параметров отдельных стадий открывает новые возможности интенсификации процесса при нестационарном управлении им [338].

В качестве объектов исследования выбраны следующие:

I. Известный адсорбционный механизм



II. Двухмаршрутный механизм, образованный стадиями 1)–3) механизма I и ударной стадией 4)  $B + AZ \rightarrow Z + AB$ .

Механизм I включает в себя стадии адсорбции различных реагентов на поверхности катализатора, в результате чего образуются поверхностные вещества, и реакцию взаимодействия между последними. Механизм I, как правило, является составной частью механизмов каталитических реакций окисления простых молекул на металлах.

Механизм II — типовой механизм, использующийся при описании протекания реакции окисления CO на металлах VIII группы. В нем представлены адсорбционная (стадии 1)–3)) и ударная (стадии 1), 4)) составляющие. Механизм является двухмаршрутным. Величины  $\eta_1 = w_3/(w_3 + w_4)$  и  $\eta_2 = w_4/(w_3 + w_4)$  характеризуют вклад ("селективность") каждого маршрута в общую скорость выделения продукта ( $w_i$  — скорость  $i$ -й стадии).

Основными управляющими параметрами являются парциальные давления газообразных реагентов  $p_A$  и  $p_B$  и температура поверхности  $T$ . Эти параметры по-разному влияют на кинетические зависимости отдельных стадий. Рост парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  приводит к увеличению скоростей реакции 1), 2) и скорости ударной стадии 4) и, таким образом, сказывается на кинетических зависимостях всех стадий механизмов I и II, кроме стадии 3).

Температурные зависимости реакций, входящих в детальный механизм, часто сильно различаются. По современным представлениям, полученным на основе данных прецизионного эксперимента, энергии активации реакций адсорбции практически нулевые  $E_1 = E_2 = 0$ . Для механизма II  $E_4 = 0$ . Энергии активации десорбции достаточно велики:  $E_{-1} = 30 \div 70$  ккал/моль;  $E_{-2} = 20 \div 40$  ккал/моль. Энергия активации взаимодействия веществ AZ и BZ занимает промежуточное положение между энергиями активации адсорбции и десорбции:  $E_3 = 10 \div 20$  ккал/моль (см. [158–161]).

Стационарные и релаксационные характеристики механизмов I и II детально исследовались нами в работах [141–143]. Некоторые типовые зависимости стационарной скорости реакции от температуры при разных парциальных давлениях представлены на рис. 3.5.3.

Рассмотрим сначала вопрос об эффективности периодического управления процессом в "квазистатическом" режиме, предполагающем практически мгновенное установление стационарного состояния при возмущении по параметру (в нашем случае температуре). Очевидно, что такой режим будет выгоден в тех областях  $T$ , где кинетические зависимости являются вогнутыми ( $d^2w(T)/dT^2 > 0$ ). Теоретическое исследование и практическое использование подобных режимов осуществлялось в [343, 344]. Эффективность периодического режима может быть охарактеризована величиной  $\tilde{J}/\bar{J}$ , где  $\tilde{J}$  — среднеинтегральная за период величина выбранного критерия для случая периодического управления;  $\bar{J}$  — критерий для постоянного управления при  $T = \bar{T} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ . В качестве критерия  $\bar{J}$  могут быть выбраны селективность, скорость реакции и т.д. Расчеты показывают, что для случая, представленного на рис. 3.5.3 (кривая 2), в области температур  $T_1 = 530$  К,  $T_2 = 570$  К эффективность периодического управления в "квазистатическом" режиме  $\tilde{w}/\bar{w} \approx 25$  ( $w$  — скорость реакции).

Дополнительные резервы интенсификации каталитической реакции дает нестационарное управление.

Конкретные величины параметров реакции, указанные выше, определяют, что: 1) адсорбция газов от температуры практически не зависит, она идет с достаточной скоростью и при низких температурах (эта скорость, очевидно, пропорциональна парциальному давлению газообразных реагентов); 2) десорбция становится значимой лишь при высоких температурах; 3) повышая температуру, но не настолько высоко, чтобы десорбция была существенной, мы способствуем интенсивному протеканию стадии 3) (именно в этой стадии и выделяется целевой продукт в обоих механизмах).

Из кинетических особенностей отдельных стадий вытекает принципиальная возможность эффективного управления, осуществляемого следующим образом:

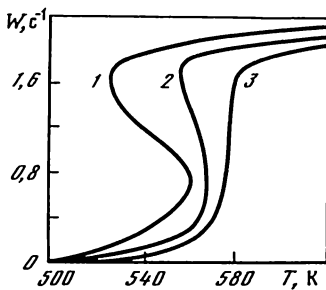


Рис. 3.5.3

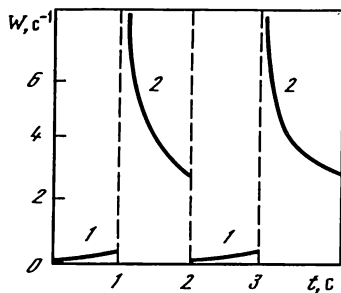


Рис. 3.5.5.

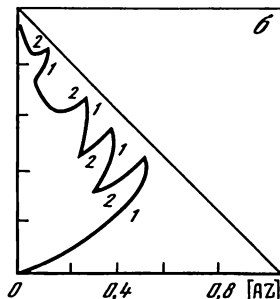
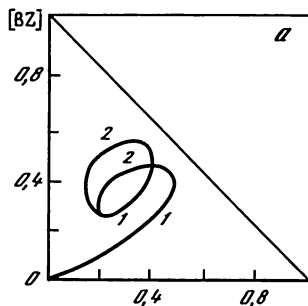


Рис. 3.5.4.

Рис. 3.5.3. Зависимость стационарной скорости реакции  $W$  от температуры  $T$

$k_1^0 = 1,5$ ;  $k_2^0 = 1$ ,  $k_3^0 = 2,23 \cdot 10^5$ ,  $k_{-1}^0 = 3 \cdot 10^{12}$ ,  $k_{-2}^0 = 3 \cdot 10^{11}$ ,  $E_1 = E_2 = 0$ ,  $E_3 = 10$ ,  $E_{-1} = E_{-2} = 30$  ккал/моль.  $p_B = 5$ . 1 —  $p_A = 5$ ; 2 — 4; 3 —  $p_A = 3$

Рис. 3.5.4. Фазовый портрет системы при периодическом управлении температурой

$p_A = p_B = 5$ . а: 1 —  $T_1 = 350$  К; 2 —  $T_2 = 580$  К; б: 1 —  $T_1 = 350$  К; 2 —  $T_2 = 530$  К

Рис. 3.5.5. Изменение  $W(t)$  в циклическом режиме

Кривые 1, 2 отвечают участкам фазовых траекторий на рис. 3.5.4

1) при низких температурах создаем требуемый состав поверхности;  
2) реакцию проводим при достаточно высоких температурах, имея в виду ограничения по десорбции.

Такого рода управление можно организовать либо меняя параметры  $p_i$ ,  $T$  во времени, либо организовав пространственное разделение процессов адсорбции и реакции. Иллюстрирующие расчеты проводились нами для кинетических моделей, соответствующих механизмам I и II.

На рис. 3.5.4, а представлены фазовые траектории, соответствующие нестационарному управлению температурой. Вначале катализатор при низкой температуре  $T_1$  подвергается обработке реакционной смесью, идет адсорбция, и мы попадаем в область средних покрытий, характеризующуюся высокими скоростями реакции (для фиксированной температуры максимальная скорость реакции будет при составе поверхности  $[AZ] = [BZ] = 1/2$ ). Далее температура повышается до  $T_2$  и адсорбированные вещества AZ и BZ реагируют между собой, давая продукт реакции. Концентрация этих веществ на поверхности падает. Затем устанавливается периодический "двухтактный" режим управления:

1) адсорбция: система некоторое время работает при температуре  $T_1$ , и поверхность обогащается веществами AZ и BZ;

2) реакция: температура повышается до  $T_2$ , с достаточно высокой скоростью выделяется продукт реакции. Количество свободных центров поверхности возрастает. При этом должны быть выбраны такие параметры "двухтактного" режима (времена каждого из "тактов" и температуры  $T_1$ ,  $T_2$ ), чтобы фазовые траектории постоянно находились в области составов поверхности, характеризующейся высокими скоростями. В противном случае система может после некоторого числа "тактов" продрейфовать в область покрытий с низкими скоростями реакции (см. рис. 3.5.4, б).

Характер поведения скорости реакции  $W = k_3 [AZ] [BZ]$  во времени  $t$  в циклическом режиме представлен на рис. 3.5.5. Для данного набора параметров  $k_i$ ,  $p_i$  значение времени переключения температуры составляло 2 с. При этом  $\bar{W}/W \gg 1$ , так как при  $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \leq 500$  К реакция практически не идет (см. рис. 3.5.3, кривая 1). Как видно, значение  $\bar{W}$  за счет нестационарности может быть увеличено по сравнению с "квазистатическим" режимом еще в несколько раз.

Важным обстоятельством является то, что область множественности стационарных состояний поверхности характеризуется медленными релаксациями, когда скорость установления стационарного состояния может быть чрезвычайно малой. Этого можно будет добиться за счет подбора начальных условий и параметров процесса  $p_i$ ,  $T$  таких, чтобы траектория системы в фазовом пространстве проходила в достаточной близости от неустойчивого стационарного состояния. В этом случае движение системы в некоторой окрестности такого стационарного состояния будет медленным. Проведение процесса в режиме медленных релаксаций может дать дополнительные выгоды.

В исследованных нами случаях осуществлялось периодическое управление температурой. В принципе можно изменять и парциальные давления реагентов. Их соотношение должно быть таково, чтобы обеспечить на "такте" адсорбции достижение той области составов поверхности, которая соответствует максимуму выбранного критерия. Абсолютные же величины  $p_i$  могут быть максимально допустимыми.

Пространственное разделение процессов адсорбции и реакции будет предполагать: а) проведение адсорбции реагентов в отдельном аппарате при высоких парциальных давлениях компонентов и низких температурах катализатора; б) осуществление реакции в другом аппарате при достаточно высоких температурах.

Особое внимание следует уделить возможности управления в нестационарном периодическом режиме селективностью процесса. Расчеты, которые проведены для кинетической модели, соответствующей механизму II, показывают, что при нестационарном управлении может быть существенно повышена селективность при фиксированной скорости целевой реакции (см. также [342]). Следует отметить, что расчеты нестационарного управления на основе детальных кинетических моделей проводились и ранее (см., например, [96, 97]). Однако в использованных моделях отсутствовали реальные оценки параметров и, прежде всего, различие энер-

гий активации реакций. А именно это обстоятельство приводит к специфическому "двухтактному" нестационарному управлению.

Можно констатировать, что описанная выше пространственно-временная организация управления на основе кинетических зависимостей, соответствующих детальному механизму, открывает принципиально новые возможности интенсификации каталитических процессов.

### 3.6. ДИФфуЗИЯ

Из макрокинетических фактов диффузия является, пожалуй, одним из самых существенных. Недаром к системам типа реакция + диффузия в настоящее время наблюдается такой обостренный интерес [224–226, 345–366]. Совместное протекание диффузии и нелинейной реакции может привести к ряду качественно новых эффектов. Распределенность параметров, что вносит с собой диффузия, дает дополнительную степень свободы, в условиях которой со всей полнотой могут проявиться богатые нелинейные и нестационарные свойства химически реагирующих систем.

В связи с поставленной в начале этой главы задачей анализа влияния макрокинетических факторов на особенности проявления критических явлений в данном разделе на примере модельных нелинейных механизмов будут исследованы, с одной стороны, условия возникновения в системе типа реакция + диффузия неоднородных по пространству стационарных решений ("диссипативных" структур) и, с другой — возможность фронтальных явлений в системах с гистерезисом.

#### 3.6.1. Диссипативные структуры

Здесь будет показана возможность существования стационарных периодических пространственных структур для двух из возможных диффузионных моделей реакции на поверхности катализатора [302, 367].

1. В области "средних" температур, когда несправедливо приближение модели идеально адсорбированного слоя ("высокие" температуры) и приближение модели локализованной адсорбции ("низкие" температуры), уместно пользоваться следующей моделью:

$$V_r \frac{dc_i}{dt} = S_{\kappa} f_i(c, X) + v_0 c_i^0 - v c_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.6.1)$$

$$\frac{\partial x_j}{\partial t} = g_j(c, x) + D_j \frac{\partial^2 x_j}{\partial \xi^2}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.6.2)$$

где  $t \geq 0$  — время;  $0 \leq \xi \leq 1$  — длина;  $c_i, x_j$  — концентрации веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора соответственно;  $v_0, v$  — объемная скорость реакционной смеси на входе в реактор и на выходе из него соответственно;  $V_r, S_{\kappa}$  — объем газового пространства и поверхность катализатора соответственно;  $c_i^0$  — концентрация  $i$ -го газообразного вещества на входе в реактор;  $c, x, X$  — векторы с координатами  $c_i, x_j, \int_0^1 x_j d\xi$  со-

ответственно;  $D_j$  — коэффициенты диффузии;  $f_i, g_j$  — функции кинетических зависимостей.

В модели (3.6.1), (3.6.2) предполагается: а) диффузия одномерна, что соответствует протеканию каталитической реакции на тонкой каталитической нити; б) в газовой фазе осуществляется полное перемешивание.

Краевые условия для (3.6.2) имеют смысл условий непротекания:

$$\frac{\partial x_j}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial x_j}{\partial \xi}(1, t) \equiv 0. \quad (3.6.3)$$

Система уравнений (3.6.1), (3.6.2) рассматривается с начальными условиями вида

$$c_i(0) = c_i^0, \quad x_j(0, \xi) = x_j^0(\xi). \quad (3.6.4)$$

Ограничимся рассмотрением модели (3.6.2) в предположении, что поток реагентов в газовой фазе организован так, что  $c = \text{const}$ . Тогда анализируемая модель имеет вид

$$\frac{\partial x_j}{\partial t} = (\tilde{\mathbf{B}}_j, \mathbf{w}(\mathbf{x})) + D_j \frac{\partial^2 x_j}{\partial \xi^2}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.6.5)$$

где  $\tilde{\mathbf{B}}_j$  —  $j$ -й столбец транспонированной матрицы  $\mathbf{B}$  стехиометрических коэффициентов поверхностных веществ;  $\mathbf{w}(\mathbf{x})$  — вектор скоростей стадий детального механизма.

Если  $\mathbf{m}$  — вектор молекулярных весов промежуточных веществ, то  $\mathbf{Bm} = \mathbf{0}$ . Для сосредоточенной системы это влечет за собой закон сохранения массы в системе. В случае распределенности системы аналогичный закон можно получить следующим образом. Интегрируя (3.6.5), с учетом (3.6.3) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 x d\xi = \int_0^1 \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{w}(\mathbf{x}) d\xi. \quad (3.6.6)$$

После умножения (3.6.6) на  $\mathbf{m}$  имеем  $\frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 (\mathbf{m}, \mathbf{x}) d\xi = 0$ , т.е.

$$\int_0^1 (\mathbf{m}, \mathbf{x}) d\xi \equiv \int_0^1 \sum_i m_i x_i^0 d\xi = \text{const}. \quad (3.6.7)$$

Тождество (3.6.7) представляет собой интегральный закон сохранения активных центров катализатора, где  $x_j$  — локальные концентрации поверхностных веществ (размерные). Можно пользоваться и безразмерными концентрациями этих веществ, тогда в (3.6.7)  $\text{const} = 1$ .

Заметим, что при равных коэффициентах диффузии  $D_i = D$  существует закон сохранения и в каждом сечении  $\xi$

$$\sum_i m_i x_i(\xi, t) \equiv 1, \quad (3.6.8)$$

если  $\sum_i m_i x_i^0(\xi) = 1$ . Действительно, для суммарной массы системы  $x = \sum_i m_i x_i$  из (3.6.8) получаем уравнение

$$\frac{\partial \bar{x}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial \xi^2}, \quad \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi}(1, t) = 0,$$

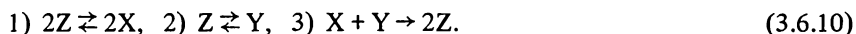


которое имеет при начальных данных  $\bar{x}^0(\xi) \equiv \text{const}$  решение  $\bar{x}(\xi, t) \equiv \text{const}$ . Однако нас будет интересовать случай неравных коэффициентов диффузии. Тогда необходимо решать систему уравнений (3.6.3)–(3.6.5), обладающую интегральным законом сохранения (3.6.7). При численных расчетах системы соотношение (3.6.7) должно выполняться — оно может служить одним из критериев правильности работы вычислительного алгоритма.

В стационарном состоянии выполняется соотношение

$$\sum_i D_i m_i x_i \equiv \text{const}. \quad (3.6.9)$$

Известно, что в сосредоточенной закрытой системе всегда выполняется закон сохранения  $\sum_i m_i x_i(t) = \text{const}$ . В стационарной распределенной системе он трансформируется в соотношение (3.6.9). В качестве примера рассмотрим реакцию, протекающую по механизму, допускающему три стационарных состояния:



Будем считать, что X и Y диффундируют по поверхности катализатора Z, тогда (3.6.10) отвечает модель

$$-2k_1 z^2 + 2k_{-1} x^2 - k_2 z + k_{-2} y + 2k_3 xy = 0, \quad (3.6.11)$$

$$D_x \frac{d^2 x}{d\xi^2} + 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x^2 - k_3 xy = 0, \quad (3.6.12)$$

$$D_y \frac{d^2 y}{d\xi^2} + k_2 z - k_{-2} y - k_3 xy = 0. \quad (3.6.13)$$

Для системы (3.6.11)–(3.6.13) выражение (3.6.9) означает, что

$$D_x x + D_y y \equiv \alpha. \quad (3.6.14)$$

Уравнение (3.6.11) с учетом (3.6.14) определяет

$$x(y) = \alpha - \beta y, \quad z(y) = (k_{-2} + \sqrt{k_2^2 + 8k_1 a}) / (4k_1), \quad (3.6.15)$$

где  $\beta = D_y / D_x$ ;  $a = 2k_{-1} x^2(y) + k_{-2} y + 2k_3 x(y)y$ .

С учетом (3.6.15) уравнение (3.6.13) преобразуется к виду

$$D_y \frac{d^2 y}{d\xi^2} + k_2 z(y) - (k_{-2} + k_3 x(y))y = 0. \quad (3.6.16)$$

Уравнение (3.6.16) интегрируемо в квадратурах. Так, для  $\varphi(y) = dy/d\xi$

получаем  $\varphi(y) = A - \int_0^y f(u) du$ , где  $A$  — произвольная постоянная;  $f(y) =$

$= (k_2 z(y) - (k_{-2} + k_3 x(y))y) / D_y$ . Так же как и в [368, 369],  $\varphi(y)$  имеет смысл скорости движения частицы единичной массы с энергией  $A$  в поле

с потенциальной энергией  $U(y) = \int_0^y f(u) du$ . Как показано в гл. 2, сосредото-

ченная система, отвечающая механизму (3.6.10), может иметь три стационарных состояния. В этом случае функция  $U(y)$  имеет вид, представ-

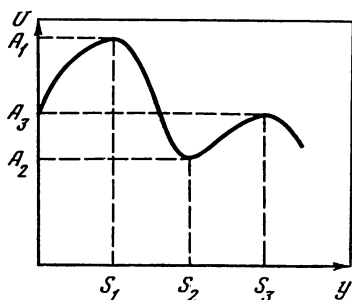


Рис. 3.6.1. График функции  $U(y)$

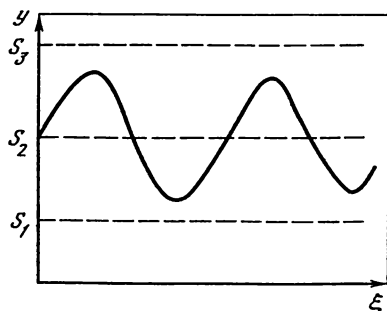


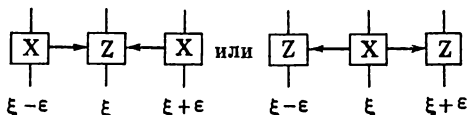
Рис. 3.6.2. Периодическое по  $\xi$  решение уравнения (3.6.16)

ленный на рис. 3.6.1. Здесь  $S_1, S_3$  — устойчивые стационарные состояния;  $S_2$  — неустойчивое состояние. Очевидно, если  $A_2 < A < \min\{A_1, A_3\}$ , то (3.6.16) имеет периодическое по  $\xi$  решение. Это и есть искомая "диссипативная структура".

Неизвестная постоянная  $\alpha$  может быть определена из условия нормировки; можно считать, что  $\int_0^1 (z + x + y) d\xi = 1$ . Кроме того, заметим, что при  $D_x$  или  $D_y$ , равном нулю, существуют только плоские стационарные состояния. Значит в нашем случае существенно наличие двух коэффициентов диффузии. Качественный характер возможного периодического решения приведен на рис. 3.6.2. Вопрос об устойчивости этих решений в данном разделе не рассматривается.

Выделенные свойства систем типа (3.6.11)–(3.6.13) показывают, что при протекании нелинейной каталитической реакции, осложненной поверхностной диффузией, возможно появление периодических пространственных структур. В данном случае они имеют чисто макроскопическое происхождение. Специфика рассмотренных каталитических систем состоит в том, что наличие указанных эффектов возможно при диффузии по крайней мере двух адсорбированных веществ.

2. Предположим, что диффузия адсорбированного вещества происходит за счет его "перескока" на соседние свободные места Z. Расположение свободных мест Z и мест X, занятых адсорбированным веществом, на поверхности катализатора можно представить в виде



Тогда изменение степени покрытия X в сечении  $\xi$  представляется в виде (для простоты взят одномерный случай)

$$-p_0 x(\xi) z(\xi + \epsilon) - p_0 x(\xi) z(\xi - \epsilon) + p_0 x(\xi - \epsilon) z(\xi) + p_0 x(\xi + \epsilon) z(\xi), \quad (3.6.17)$$

где  $x, z$  — степени покрытия X, Z соответственно;  $p_0$  — микроскопичес-

кая константа или вероятность "перескока" молекулы с занятого места на свободное;  $\epsilon$  — характерный размер решетки. С учетом того, что

$$x(\xi \pm \epsilon) = x(\xi) \pm \epsilon \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + o(\xi^2),$$

(аналогично для  $z(\xi \pm \epsilon)$ ) дискретному представлению (3.6.17) сопоставим непрерывное

$$D \left( z(\xi) \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} - x(\xi) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} \right),$$

где  $D = p_0 \epsilon^2$  — коэффициент диффузии.

Таким образом, в рамках принятых представлений о локализованной адсорбции диффузионная модель каталитической реакции может быть записана в виде

$$\dot{x}_i = f_i(x, z) + D_i(z \Delta x_i - x_i \Delta z), \quad (3.6.18)$$

где  $\dot{x}_i = \partial x_i / \partial t$ ;  $x = (x_1, \dots, x_n)$  — вектор степеней покрытия "подвижных" веществ на поверхности катализатора;  $z$  — доля свободных мест;  $D_i$  — коэффициенты диффузии;  $f_i(x, z)$  — функции кинетических зависимостей, однозначно соответствующих механизму реакции;  $\Delta$  — оператор Лапласа;  $t$  — время.

В каждом сечении  $\xi$  выполняется закон сохранения

$$\sum_{i=1}^n x_i + z = 1. \quad (3.6.19)$$

Задача (3.6.18), (3.6.19) должна быть дополнена теми или иными краевыми условиями. Например, для конечной нити

$$\frac{\partial x_i}{\partial \xi}(t, \pm l) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.6.20)$$

Модель (3.6.18) получена в предположении, что "перескоки" происходят лишь через  $Z$ . В общем случае, когда можно допустить всевозможные переходы  $X_i \rightleftharpoons X_j$ , диффузионная модель по аналогии с (3.6.18) запишется в виде<sup>1</sup>

$$\dot{x}_i = f_i(x) + \sum_{j=1}^n D_{ij}(x_j \Delta x_i - x_i \Delta x_j), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.6.21)$$

где  $D_{ij} \geq 0$ ,  $D_{ij} = D_{ji}$ ,  $x_1 + \dots + x_n = 1$ .

Пусть  $x^* = (x_1^*, \dots, x_n^*)$  — стационарное положительное однородное решение задачи (3.6.21), т.е.

$$f_i(x^*) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.6.22)$$

В связи с проблемой "диссипативных структур" и автоволновых процес-

<sup>1</sup> Использованная здесь идея Я.И. Френкеля разложения диффузии на ряд элементарных процессов переноса существенно обобщена и развита в цикле работ [370–372].

сов [226] важным является вопрос об устойчивости  $x^*$  и существовании периодических по пространству решений системы (3.6.21). Математические вопросы этой проблемы рассмотрены в работе А.И. Вольперта и А.Н. Ивановой [226] для систем, несколько отличных от (3.6.21).

Не стремясь к максимальной общности, рассмотрим случай двух уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2) + (D_{12}x_2 + D_{13}(1-x_2))\Delta x_1 + \\ &+ (D_{13} - D_{12})x_1\Delta x_2, \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2) + (D_{23} - D_{21})x_2\Delta x_1 + (D_{23}(1-x_1) + D_{21}x_1)\Delta x_2.\end{aligned}\quad (3.6.23)$$

Для отклонений  $u_i = x_i - x_i^*$  линеаризованная система, отвечающая (3.6.23), запишется в виде

$$\begin{aligned}\dot{u}_1 &= f_{11}^*u_1 + f_{12}^*u_2 + D_{11}^*\Delta u_1 + D_{12}^*\Delta u_2, \\ \dot{u}_2 &= f_{21}^*u_1 + f_{22}^*u_2 + D_{21}^*\Delta u_1 + D_{22}^*\Delta u_2,\end{aligned}\quad (3.6.24)$$

где  $D_{11}^* = D_{12}x_2^* + D_{13}(1-x_2^*)$ ,  $D_{12}^* = (D_{13} - D_{12})x_1^*$ ,  $D_{21}^* = (D_{23} - D_{21})x_2^*$ ,  $D_{22}^* = D_{23}(1-x_1^*) + D_{21}x_1^*$ ,  $f_{ij}^* = \partial f_i / \partial x_j(x^*)$ . В соответствии с общей процедурой анализа устойчивости будем искать решения (3.6.24) в виде

$$u_1 = u_1^0 e^{\lambda t} e^{i\omega \xi}, \quad u_2 = u_2^0 e^{\lambda t} e^{i\omega \xi}.$$

В нашем случае  $D_{11}^*, D_{22}^* > 0$ , поэтому знак корней характеристического уравнения  $\lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0$ , где  $\sigma = (D_{11}^* + D_{22}^*)\omega^2 - f_{11}^* - f_{22}^*$ ,  $\Delta = (D_{11}^*\omega^2 - f_{11}^*)(D_{22}^*\omega^2 - f_{22}^*) - (D_{12}^*\omega^2 - f_{12}^*)(D_{21}^*\omega^2 - f_{21}^*)$ , при отсутствии автокатализа ( $f_{11}^*, f_{22}^* < 0$ ) определяется знаком  $\Delta$ . Равенство  $\Delta = 0$  рассматривается как квадратное уравнение относительно  $\mu = \omega^2$ :  $a_0\mu^2 + a_1\mu + a_2 = 0$ , где  $a_0 = D_{13}D_{23}(1-x_1^*-x_2^*) + D_{21}D_{13}x_1^* + D_{12}D_{23}x_2^* \geq 0$ ,  $a_1 = D_{13}(f_{21}^*x_1^* - f_{22}^*(1-x_2^*)) + D_{23}(f_{12}^*x_2^* - f_{11}^*(1-x_1^*))$ ,  $a_2 = f_{11}^*f_{22}^* - f_{12}^*f_{21}^*$ .

Например, для механизма  $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_4$  имеем

$$\begin{aligned}a_0 &= (D_{12}D_{23}k_1k_3 + D_{12}D_{13}k_2k_3 + D_{13}D_{23}k_1k_2) / \Sigma, \\ a_1 &= D_{12}k_3 + D_{13}k_2 + D_{23}k_1, \quad a_2 = \Sigma = k_2k_3 + k_1(k_2 + k_3).\end{aligned}$$

Значит в этом случае положительных корней уравнение на  $\mu$  не имеет, т.е. диффузия характер устойчивости  $x^*$  изменить не может.

Аналогичный вывод справедлив и для нелинейного механизма (простейшего каталитического триггера): 1)  $2Z \rightarrow 2X_1$ , 2)  $Z \rightarrow X_2$ , 3)  $X_1 + X_2 \rightarrow 2Z$ , который в кинетической области допускает множественность стационарных состояний. Можно показать, что для этого механизма  $a_1 > 0$ . Поэтому характер устойчивости  $x^*$  в нашей распределенной системе определяется знаком  $a_2$  — определителя матрицы линейного приближения для соответствующей сосредоточенной системы, а именно: если  $x^*$  устойчиво в сосредоточенной системе ( $a_2 > 0$ ), то оно всегда устойчиво и в распределенной системе, если  $x^*$  неустойчиво ( $a_2 < 0$ ), то оно остается неустойчивым и при наличии диффузии. В последнем случае существуют такие частоты  $\omega$ , при которых  $\text{Re} \lambda = 0$ . Легко может быть

выписано в явном виде выражение для критической частоты возмущения  $\omega_{кр}$  (как решение уравнения  $\Delta = 0$ ), такой, что гармоники с частотами  $\omega > \omega_{кр}$  в малой окрестности  $x^*$  со временем затухают, а при  $\omega < \omega_{кр}$  неограниченно растут. Наиболее простое выражение получается для случая, когда диффундирует одно вещество, например  $X_2$ . Тогда исходная модель представляется как

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x_1^2 - k_3 x_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2 + D(z \Delta x_2 - x_2 \Delta z).\end{aligned}\quad (3.6.25)$$

Для (3.6.25)

$$\omega_{кр}^2 = \frac{\det(f_{ij}^*)}{D(f_{11}^*(1-x_1^*) - f_{12}^* x_2^*)}, \quad (3.6.26)$$

где  $\det(f_{ij}^*)$  — определитель матрицы Якоби соответствующей (3.6.25) сосредоточенной системы в стационарном состоянии  $x^*$ ;  $f_{ij}^* = \partial f_i(x^*)/\partial x_j$ . Можно показать, что характер устойчивости  $x^*$  в сосредоточенной системе определяется значением  $a_2 = \det(f_{ij}^*)$ , а именно: если  $a_2 > 0$ , то  $x^*$  устойчиво, если  $a_2 < 0$ , то  $x^*$  неустойчиво. Легко проверить, что в (3.6.26) знаменатель для любых  $x^*$  отрицателен. Значит, неустойчивое  $x^*$  остается неустойчивым и в распределенной системе относительно низкочастотных возмущений. Именно этот случай благоприятен для возникновения периодических по  $\xi$  решений.

Искомые диссипативные структуры для системы (3.6.25) могут быть найдены аналогично задаче (3.6.11)–(3.6.13). Стационарные (однородные и неоднородные, если они существуют) решения (3.6.25) удовлетворяют уравнению

$$D((1-x_1)x_{2\xi\xi}'' + x_2 x_{1\xi\xi}'') + k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2 = 0, \quad (3.6.27)$$

где  $x_1 = x_1(x_2)$  выражается через  $x_2$  из уравнения  $\dot{x}_1 = 0$  в (3.6.25). Как и (3.6.16), уравнение (3.6.27) интегрируемо в квадратурах. Для  $\varphi(x_2) = x_{2\xi}'$  получаем

$$\begin{aligned}\varphi^2(x_2) &= (A - U(x_2)) \exp\left(-2 \int_0^{x_2} r(u) du\right), \\ U(x_2) &= 2 \int_0^{x_2} s(u) \exp\left(2 \int_0^u r(v) dv\right) du,\end{aligned}\quad (3.6.28)$$

где  $A$  — произвольная константа; функции  $s(u)$ ,  $r(u)$  выписываются согласно (3.6.27). В той области параметров, где в соответствующей сосредоточенной системе существуют три стационарных состояния  $x_2^{*(1)} < x_2^{*(2)} < x_2^{*(3)}$  ( $x_2^{*(1,3)}$  — устойчивы,  $x_2^{*(2)}$  — неустойчиво), если  $U(x_2^{*(2)}) < A < \min\{U(x_2^{*(1)}), U(x_2^{*(3)})\}$  [368, 369], то уравнение (3.6.27) наряду с однородными  $x_2^*$  имеет и периодические решения. Интересен предельный случай, когда  $A = \min\{, \}$  и периодическое решение вырождается в одиночную волну.

Таким образом, с одной стороны, диффузия может привести к сущест-

вованию стационарных неоднородных по пространству состояний (если есть критический эффект на кинетическом уровне), с другой стороны, специфика рассмотренной "химической" нелинейности такова, что характер устойчивости однородных состояний она изменить не может — устойчивое стационарное состояние в кинетической области остается таковым и при наличии диффузии. Как известно, в общем случае она может менять и тип устойчивости однородного стационарного состояния [24]. Однако если в нашей кинетической системе возможно единственное и неустойчивое стационарное состояние (см. модель каталитического осциллятора в гл. 2), то наблюдаемое состояние поверхности катализатора всегда будет неоднородным.

### 3.6.2. Макрокластеры на поверхности катализатора при окислении СО на Pt

Один из наиболее интересных фактов, установленных в последнее время при изучении реакций гетерогенного катализа, — это явление упорядоченного расположения адсорбированных атомов и молекул (см., например, обзоры [373, 374]). В многочисленных экспериментах показано, что на частично заполненных поверхностях появляются дополнительные пятна (дополнительные по сравнению с отсутствием адсорбата). Эти пятна соответствуют новым структурам. С другой стороны, известно, что одновременное протекание химической реакции и диффузии может привести к образованию периодических структур (см., например, [226]). Возможность существования таких структур в наших системах теоретически исследовалась в 3.6.1. Здесь будет проанализирована модель каталитической реакции окисления СО, учитывающая поверхностную диффузию, и показана возможность возникновения названных структур в конкретной системе.

Предположим, что диффундирует по поверхности платины только СО (что соответствует в нашем интервале параметров реальному соотношению коэффициентов диффузии), тогда предложенная в 3.6.1 диффузионная модель (3.6.18) в соответствии со схемой (2.6.1) примет вид

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= 2k_1p_1z^2 - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2 - k_4p_2x_1, \\ \dot{x}_2 &= k_2p_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2 + D(z\Delta x_2 - x_2\Delta z),\end{aligned}\tag{3.6.29}$$

где  $x_1, x_2, z = 1 - x_1 - x_2$  — степени покрытия PtO, PtCO, Pt соответственно;  $\Delta$  — одномерный оператор Лапласа  $\partial^2/\partial\xi^2$ ; остальные обозначения даны выше. На возможность существования стационарных периодических по  $\xi$  решений системы (3.6.29), аналогичной (3.6.25), было указано в 3.6.1. Существенным для этого является наличие в кинетической области нескольких стационарных состояний (соответствующие области параметров  $p_1, p_2, T$  см. выше). Искомые структуры аналогично (3.6.27) находятся как решение отвечающего системе уравнений (3.6.29) стационарного уравнения

$$D\left((1-x_1)\frac{d^2x_2}{d\xi^2} + x_2\frac{d^2x_1}{d\xi^2}\right) + k_2p_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2 = 0, \tag{3.6.30}$$

где  $x_1(x_2)$  находится из равенства  $\dot{x}_1 = 0$ . Уравнение (3.6.30) интегрируемо в квадратурах [302]:

$$x_2'_{\xi} = \varphi(x_2),$$

$$\varphi^2(x_2) = (A - U(x_2)) \exp \left( -2 \int_0^{x_2} r(u) du \right),$$

$$U(x_2) = 2 \int_0^{x_2} s(u) \exp \left( 2 \int_0^u r(v) dv \right) du,$$

где функции  $r(u)$ ,  $s(u)$  выписываются согласно (3.6.30):

$$s(x_2) = a_0(x_2)/a_2(x_2), \quad r(x_2) = a_1(x_2)/a_2(x_2),$$

$$a_2(x_2) = D \left( 1 - x_1(x_2) - x_2 \frac{dx_1}{dx_2} \right), \quad a_1(x_2) = Dx_2 \frac{d^2 x_1}{dx_2^2},$$

$$a_0(x_2) = k_2 p_2 (1 - x_1(x_2) - x_2) - k_{-2} - k_3 x_1(x_2) x_2,$$

$$x_1(x_2) = \frac{1}{2a} (b - \sqrt{b^2 - 4ac}), \quad a = 2k_1 p_1 - 2k_{-1},$$

$$b = 4k_1 p_1 (1 - x_2) + k_3 x_2 + k_4 p_2, \quad c = 2k_1 p_1 (1 - x_2)^2.$$

Заметим, что при  $x_1, x_2 \geq 0, x_1 + x_2 \leq 1$  функция  $x_1(x_2)$  из уравнения  $\dot{x}_1 = 0$  определяется однозначно и является дифференцируемой функцией. Если произвольная константа  $A$  выбирается так, что  $A_2 < A < \min \{A_1; A_3\}$ , где  $A_i = U(x_2^{*(i)})$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,  $x_2^{*(i)}$  —  $i$ -е стационарное состояние соответствующей сосредоточенной системы, то уравнение (3.6.30) (второе начальное условие для него выбирается так, что  $x_2(0) = x_2^{*(2)}$ ) наряду с однородными  $x_2^{*(1,2,3)}$  имеет и периодические решения. Это и есть искомые диссипативные структуры.

Интересен предельный случай, когда  $A = \min \{A_1, A_3\}$ . Здесь периодическое решение вырождается в одиночную волну. Такое решение соответствует тому, что при  $\xi \rightarrow \pm \infty$  на поверхности катализатора реализуется одно из устойчивых однородных стационарных состояний, а в некоторой области состояние приближается к другому устойчивому (не достигая его) (рис. 3.6.3). Эта неоднородность и может быть интерпретирована как макрокластер на поверхности катализатора (например, пятно "СО на O<sub>2</sub>" либо, наоборот, пятно "O<sub>2</sub> на СО").

Расчеты проводились при варьировании температуры и парциальных давлений в пределах:  $400 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ ,  $10^{-8} \leq p_1, p_2 \leq 10^{-3}$ ,  $10^{-6}$  Тор, которые отвечают реальным условиям проведения эксперимента и где возможна множественность стационарных состояний (см. гл. 2). Значения  $k_i^0$ ,  $E_i$  даны выше. Зависимость однородных стационарных состояний  $x_{1,2}^*$  от параметров  $p_1, p_2, T$  в заданной области изменения могут характеризоваться гистерезисами. Пример такой неоднозначной зависимости  $x_{1,2}^*(T)$  дан на рис. 3.6.4. Здесь множественность стационарных состояний наблюдается в интервале температур  $\{T_1 = 417,5 \text{ K}, T_2 = 452 \text{ K}\}$ . Величины  $T_1$  и  $T_2$  являются бифуркационными значениями температуры —

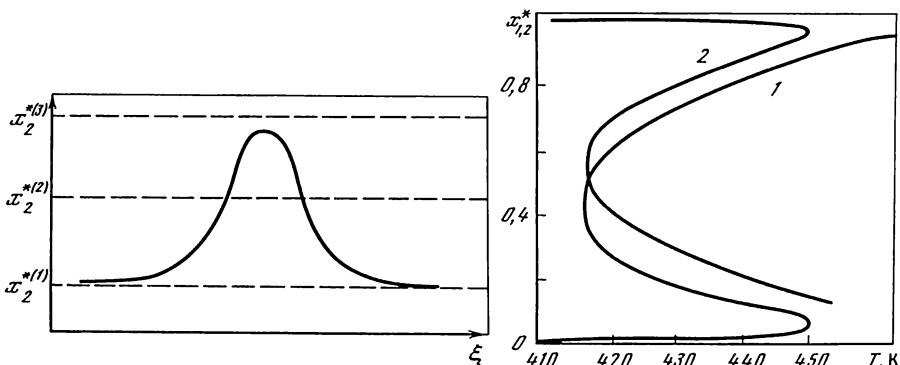


Рис. 3.6.3. Одиночное пятно на поверхности катализатора

Рис. 3.6.4. Зависимости однородных стационарных состояний  $x_1^*$  (кривая 1) и  $x_2^*$  (кривая 2) от температуры  $T$

$$p_1 = 0,15 \cdot 10^{-4}; p_2 = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ Тор}$$

при  $T < T_1$  существует единственное стационарное состояние с почти нулевой скоростью реакции  $W = k_3 x_1 x_2 + k_4 p_2 x_1$ , при  $T \in (T_1, T_2)$  имеется три значения стационарной скорости, а при  $T > T_2$  снова остается единственное стационарное состояние с уже значительной величиной  $W$ .

На рис. 3.6.5 приведены предельные неоднородные решения (3.6.30) (типа одиночной волны), а также отвечающие им распределения  $x_1$  и  $W$  по длине  $\xi$ . Такие решения соответствуют одиночным пятнам  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  на поверхности катализатора. Заметим, что в данных конкретных условиях неоднородности будут двух типов — либо пятно " $\text{CO}$  на  $\text{O}_2$ " (почти вся поверхность занята адсорбированными молекулами с большей долей  $\text{O}_2$ , а в некоторой конечной области наблюдается увеличение доли  $\text{CO}$ ), либо пятно " $\text{O}_2$  на  $\text{CO}$ ". Это отвечает той специфике сосредоточенной системы, что стационарные состояния в ней характеризуются почти полным заполнением поверхности платины адсорбированными  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ .

На рис. 3.6.5 приведены неоднородные стационарные состояния при различных температурах. Интересно, что при изменении  $T$  в интервале  $(T_1, T_2)$  происходит "переворот" пятен. Например, при  $T < T_n = 422,5 \text{ K}$  неоднородное состояние имеет характер пятна " $\text{CO}$  на  $\text{O}_2$ ", а при  $T > T_n$  — пятна " $\text{O}_2$  на  $\text{CO}$ ". В первом случае ситуация характеризуется высокой активностью поверхности катализатора (значительной скоростью реакции  $W$ ) с отдельными "холодными" пятнами, во втором случае поверхность в значительной своей части неактивна ( $W$  мала), но наблюдаются отдельные "горячие" пятна. Размер этих макрокластеров меняется с изменением параметров и при  $D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  равен величине порядка  $10^{-3} \text{ см}$ .

Аналогично (3.6.26) может быть выписана критическая частота

$$\omega_{\text{кр}}^2 = \frac{f_{11}^* f_{22}^* - f_{12}^* f_{21}^*}{D(f_{11}^* (1 - x_1^*) - f_{12}^* x_2^*)}, \quad (3.6.31)$$



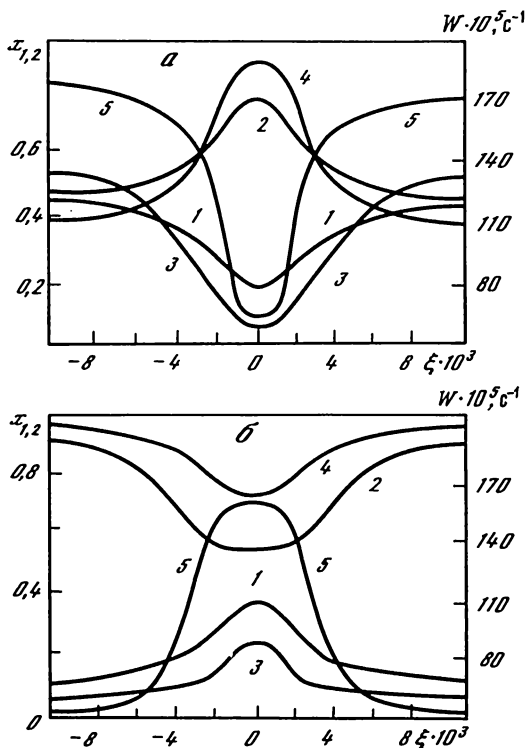


Рис. 3.6.5. неоднородные стационарные состояния, отвечающие случаю одиночных пятен

*a*: 1 —  $x_1$ , 2 —  $x_2$  при 418 К; 3 —  $x_1$ , 4 —  $x_2$  при 420 К; 5 —  $W$  при 423 К; *б*: 1 —  $x_1$ , 2 —  $x_2$  при 423 К; 3 —  $x_1$ , 4 —  $x_2$  при 430 К; 5 —  $W$  при 430 К.  $p_1 = 0,15 \cdot 10^{-4}$ ;  $p_2 = 0,1 \cdot 10^{-6}$  Тор

такая, что возмущения с частотами  $\omega > \omega_{кр}$  в малой окрестности  $x^*$  со временем затухают, а при  $\omega < \omega_{кр}$  неограниченно растут. В (3.6.31)  $f_{ij}^*$  — элементы матрицы Якоби соответствующей (3.6.29) сосредоточенной системы, вычисленные в стационарном состоянии  $x^*$ . Легко показать, что в (3.6.31) знаменатель отрицателен в любом  $x^*$ , а числитель отрицателен в неустойчивом  $x^*$  и положителен в устойчивом  $x^*$ . Значит,  $\omega_{кр}$  существует лишь для неустойчивого  $x^*$ , т.е. устойчивое  $x^*$  остается таковым и при наличии диффузии, а неустойчивое  $x^*$  в распределенной системе остается неустойчивым относительно низкочастотных возмущений.

Отметим наблюдавшееся в расчетах соответствие полуширины пятна  $\xi_{п}$  и величины  $\lambda_{кр} = (2\pi/3)/\omega_{кр}$ , отвечающей полуширине критических возмущений (3.6.31). Прямую связь между  $\xi_{п}$  и  $\lambda_{кр}$  трудно установить, но величина  $\lambda_{кр}$ , как подтверждают расчеты (рис. 3.6.6), может служить неплохой априорной оценкой характерного размера возможных макрокластеров на поверхности катализатора. Величина  $\lambda_{кр}$  может быть вычислена для данного  $D$  при знании лишь значений неустойчивых стационарных однородных покрытий  $x^*$ .

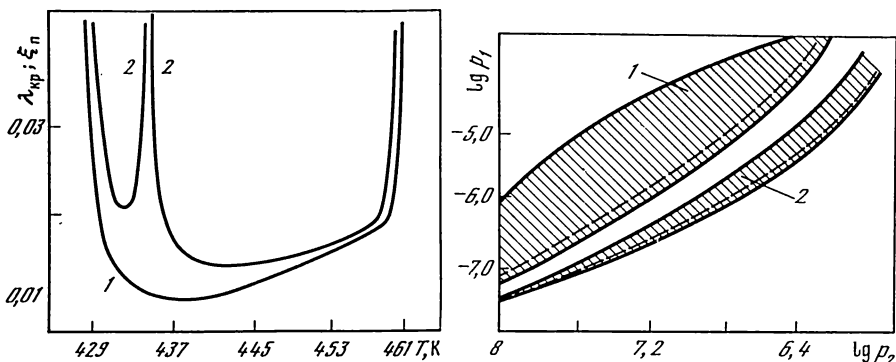


Рис. 3.6.6. Зависимости  $\lambda_{кр}$  (кривая 1) и  $\xi_{п}$  (кривая 2) от  $T$

Рис. 3.6.7. Области множественности стационарных состояний на плоскости  $(\lg p_1, \lg p_2)$

Пунктир — переворот пятен. Область 1 — 425 К; 2 — 470 К

Аналогично температурным зависимостям перевороты пятен на поверхности катализатора происходят и при изменении параметров  $p_1$  и  $p_2$  в заданных пределах. Область множественности стационарных состояний на плоскости  $(\lg p_1, \lg p_2)$  приведена на рис. 3.6.7. Пунктирная линия, разделяющая эту область на две части, отвечает значениям параметров, при которых происходит перестройка неоднородностей на поверхности платины. Как видно, большая часть выделенной области характеризуется структурой типа пятно "O<sub>2</sub> на CO".

Опишем эволюцию неоднородностей при изменении, например, температуры. Сразу оговоримся, что устойчивость периодических решений (3.6.30) не анализировалась. Если они неустойчивы (что представляется наиболее вероятным и что наблюдалось в численных расчетах нестационарной модели (3.6.29) — при малом возмущении уединенное пятно расщепляется, либо порождает бегущую волну, после прохождения которой устанавливается одно из устойчивых однородных стационарных состояний), то размер уединенного пятна — характерный размер локальной неустойчивости. Если он достаточно мал, то флуктуации могут привести к тому, что вместо множественности стационарных состояний — гистерезиса по параметрам — будет наблюдаться лишь скачок при значениях параметров, соответствующих перевороту пятен.

Значит, при варьировании, например, температуры возможна следующая последовательность изменения стационарного состояния. При  $T < T_1$  существует единственное и устойчивое однородное стационарное состояние с малой скоростью реакции (поверхность холодная); при изменении  $T$  в пределах  $(T_1, T_{п})$  наряду с двумя устойчивыми однородными состояниями возможны и стационарные неоднородности, отвечающие отдельным "холодным" пятнам на поверхности катализатора и характеризующие размер локальной неустойчивости; далее при  $T_{п} < T < T_2$  локальная неустойчивость отвечает уже "горячим" пятнам; а при  $T > T_2$  опять остается единственное и устойчивое однородное стационар-

ное состояние, отвечающее уже активному состоянию катализатора. Отметим, что при росте  $T$  размер пятен " $\text{CO}$  на  $\text{O}_2$ " растет, а пятен " $\text{O}_2$  на  $\text{CO}$ " — падает.

Аналогичная эволюция характера и размеров макрокластеров на поверхности катализатора, индуцированных диффузией, возможна и при варьировании парциальных давлений  $p_1$ ,  $p_2$ . Если характерный размер локальной неустойчивости сравним с размером флуктуаций, то протяженность наблюдаемого в кинетической области гистерезиса стационарной скорости реакции при наличии диффузии может быть значительно меньше. В этом случае можно говорить о диффузионном сужении гистерезиса стационарной скорости.

В заключение отметим, что традиционным способом получения в моделях устойчивых диссипативных структур является доказательство неустойчивости всех однородных стационарных состояний. В нашем случае диффузия не может изменить характер устойчивости таких состояний. Единственное и неустойчивое однородное стационарное состояние существует в определенной области параметров для рассмотренного механизма окисления  $\text{CO}$  (2.6.1), дополненного "буферной" стадией [35]:  $5) \text{CO} + \text{Pt} \rightleftharpoons (\text{PtCO})$ , где  $(\text{PtCO})$  — нереакционноспособная форма  $\text{CO}$  на поверхности катализатора. Для упомянутой области параметров наблюдаемое состояние поверхности катализатора всегда будет неоднородным.

Здесь анализировались индуцированные диффузией макрокластеры на поверхности катализатора. В терминах усредненных величин — степеней покрытия, концентраций — была показана возможность существования макроструктур в системах типа реакция + диффузия. С другой стороны, развитие в последнее время тонких физических методов исследования поверхности [373–379] уже позволяет говорить о необходимости моделирования микроструктур, образованных на поверхности катализатора адсорбированными веществами. Изложение метода прямого имитационного моделирования таких процессов сорбции и диффузии на микроуровне дано в [380–383].

### 3.6.3. Фронтальные явления

В данном подразделе мы рассмотрим еще одну особенность проявления нелинейности кинетической подсистемы. Если диссипативные структуры отражают нетривиальность стационарных состояний в системах диффузия + нелинейная реакция, то фронтальные явления иллюстрируют богатство возможного нестационарного поведения таких систем [4, 5, 17, 23–27, 29–31, 163, 164, 356, 362, 384–400].

Исследования последнего времени показали возможность существования достаточно сложных зависимостей скорости реакции от различных параметров [52]. Так, были обнаружены зависимости стационарной скорости реакции  $W$  от температуры  $T$  гистерезисного типа [29, 56]. В этом случае функциональная зависимость  $W(T)$  имеет область неоднозначности и в отдельных точках меняется скачком, что отвечает быстрому переходу системы с одного стационарного состояния на другое.

При теоретическом анализе фронтальных явлений в химически реагирующих системах до сих пор рассматривались однозначные зависимости

скорости реакции — функция источника в соответствующем диффузионном уравнении была однозначной функцией своего аргумента [224, 226]. Мы рассмотрим источник гистерезисного типа и покажем, что ситуация в данном случае качественно отличается от обычной. В зависимости скорости волны фронта от параметра появляется нулевое "плато". Размер этого участка независимости скорости волны от величины параметра определяется размером соответствующего гистерезиса [388–390].

Итак, рассмотрим упрощенную одномерную модель, описывающую волновые явления:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho Q W(T) - \alpha (T - T_0), \quad (3.6.32)$$

где  $T$  — температура;  $t$  — время;  $x$  — длина;  $\rho$  — плотность;  $C$  — теплоемкость;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $W$  — скорость реакции;  $Q$  — ее тепловой эффект;  $\alpha$  — коэффициент, характеризующий интенсивность теплообмена ( $\alpha > 0$ );  $T_0$  — начальная температура (или температура холодильника). Предполагаем, что зависимость  $W(T)$  имеет гистерезисный характер (рис. 3.6.8), т.е. существуют такие значения  $T_1$ ,  $T_2$ , что при  $T < T_1$  скорость  $W(T) = W_1$ , при  $T > T_2$  скорость  $W(T) = W_2$ , а при  $T_1 \leq T \leq T_2$  зависимость  $W(T)$  двузначна. Существование двух ветвей  $W_1$  и  $W_2$  функции  $W(T)$  может быть легко проинтерпретировано, например, наличием множественности стационарных состояний в реакции, наблюдаемую температурную зависимость  $W(T)$  которой мы и рассматриваем.

Возможность указанной зависимости  $W(T)$  покажем на простом примере. Пусть реакция протекает в три необратимые стадии (3.6.10). Эта схема, в частности, может быть проиллюстрирована механизмом окисления водорода на катализаторе  $Z$ :

- 1)  $O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO$ ,
- 2)  $H_2 + Z \rightarrow ZH_2$ ,
- 3)  $ZH_2 + ZO \rightarrow 2Z + H_2O$ ,

при постоянстве парциальных давлений реагентов  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  в газовой фазе. Стационарные состояния для этой схемы определяются из системы нелинейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} 2k_1 z^2 - k_3 x_1 x_2 &= 0, \\ k_2 z - k_3 x_1 x_2 &= 0, \\ z + x_1 + x_2 &= 1, \end{aligned} \quad (3.6.33)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — константы скорости реакций, имеющие аррениусовский характер зависимости от температуры:  $k_i(T) = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$ ;  $z = 1 - x_1 - x_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  — стационарные степени покрытия поверхности катализатора свободными (активными) местами и промежуточными соединениями  $X_1$ ,  $X_2$ . Скорость реакции определяется так:

$$W = k_3 x_1 x_2, \quad (3.6.34)$$

т.е. предполагается, что продукт выделяется в третьей стадии. Согласно

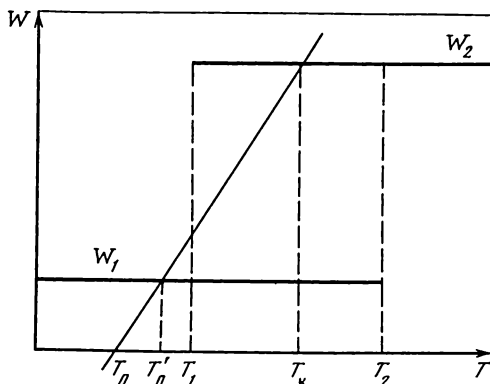


Рис. 3.6.8.

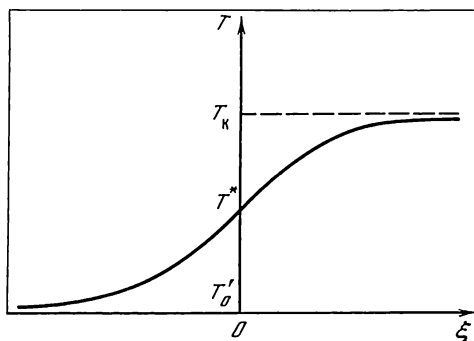


Рис. 3.6.9.

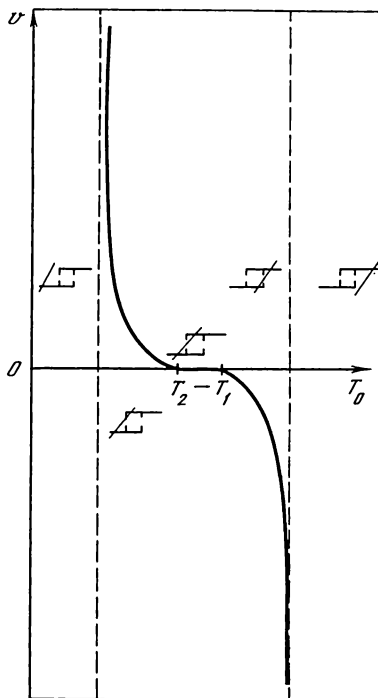


Рис. 3.6.10.

Рис. 3.6.8. Гистерезис стационарной скорости реакции  $W$  от  $T$

Рис. 3.6.9. Профиль волны реакции

Рис. 3.6.10. Зависимость скорости фронта  $v$  от  $T_0$

(3.6.33), в стационарном состоянии  $W = k_2 z$ . Как показано в [141], система (3.6.33) имеет два граничных стационарных состояния  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$  и  $x_1 = 1$ ,  $x_2 = 0$  с нулевой скоростью реакции ( $W_1 = 0$ ) и при

$$k_3(2k_1 - k_2)^2 > 8k_1 k_2^2 \quad (3.6.35)$$

допускает еще два внутренних стационарных состояния с ненулевой скоростью реакции (3.6.34)

$$W_2 = \frac{1}{2} k_2^2 / k_1. \quad (3.6.36)$$

Критическое значение температуры  $T_1$ , при котором появляется ненулевая скорость реакции (3.6.36), определяется из равенства, соответствующего (3.6.35). На практике часто от температуры зависит лишь константа скорости третьей стадии  $k_3$ , а  $k_1$ ,  $k_2$  от  $T$  не зависят. Поэтому  $W_2$  от  $T$  не зависит и  $W(T)$  имеет вид, указанный на рис. 3.6.8. Правда, гистерезис  $W(T)$  при изменении температуры в данном примере не ограничен — две ветви  $W_1$  и  $W_2$  существуют при всех  $T > T_1$ . Однако при достаточно

больших  $T$  необходимо учитывать обратимость стадий 1), 2) в схеме (3.6.10), что приведет к ограниченности гистерезиса, т.е. будет существовать такая температура  $T_2$ , что при  $T > T_2$  скорость  $W(T) = W_2$ .

В общем случае гистерезисный характер источника  $f(u)$  в уравнении типа реакция + диффузия

$$u_t' = u_{xx}'' + f(u) \quad (3.6.37)$$

может появиться при сочетании в расширенной системе быстрых и медленных переменных. Так, если рассматривается система

$$u_t' = u_{xx}'' + F(u, v), \quad \epsilon v_t' = G(u, v), \quad (3.6.38)$$

то при  $\epsilon = 0$  зависимость  $v(u)$ , при которой  $G(u, v) = 0$  может быть неоднозначной, а тем самым будет неоднозначной функция  $f(u)$  в укороченной системе (3.6.37). Здесь мы не касаемся вопросов обоснования предельного перехода от (3.6.38) к (3.6.37) при  $\epsilon \rightarrow 0$ , а сразу постулируем гистерезис в зависимости  $f(u)$ .

В нашей интерпретации роль  $G$  в (3.6.38) играет система (3.6.33) и содержательный смысл модели (3.6.32) может быть следующий. Бесконечная каталитическая нить находится в реакторе с газом. Температура стенки реактора  $T_0$ . Предполагается достаточно малая тепловая инерционность нити, так что ее температура практически совпадает с температурой газа. Диффузии реагентов вдоль длины нити  $x$  нет, а теплопередачу лимитирует лишь конечная теплопроводность газа. На катализаторе идет реакция с нелинейным механизмом (3.6.10), допускающим возможность ее осуществления в двух устойчивых стационарных состояниях с существенно разными скоростями реакции<sup>2</sup>. Описанная ситуация укладывается в рамки общей модели (3.6.38) или в ее приближенный вариант (3.6.37) — в нашем случае (3.6.32).

Для (3.6.32) решения в форме бегущей волны определяются из уравнения

$$\nu C \rho T_{\xi}' = \lambda T_{\xi\xi}'' + \rho Q W(T) - \alpha(T - T_0), \quad (3.6.39)$$

где  $\nu$  — скорость волны. Для предельных по  $\xi$  значений волны (рис. 3.6.9), согласно диаграмме Семенова (рис. 3.6.8), имеем

$$T_0' = T_0 + W(T_0') \rho Q / \alpha, \quad (3.6.40)$$

$$T_K = T_0 + W(T_K) \rho Q / \alpha \quad (3.6.41)$$

В случае, когда  $W(T)$  кусочно-постоянна (см. рис. 3.6.8), значения  $T_0'$ ,  $T_K$ , согласно (3.6.40), (3.6.41), определяются явным образом:

$$T_0' = T_0 + W_1 \rho Q / \alpha,$$

$$T_K = T_0 + W_2 \rho Q / \alpha.$$

Сама волна определяется согласно выражениям

$$T = T_0' + A e^{\nu_1 \xi}, \quad -\infty < \xi \leq 0,$$

<sup>2</sup> Близкая задача анализа фронтальных явлений в системах с гистерезисом изучена в [339, 400] для случая конечного интервала изменения  $x$ .

$$T = T_K + Be^{\nu_2 \xi}, \quad 0 \leq \xi < \infty,$$

$$\nu_{1,2} = \frac{vC\rho}{2\lambda} \pm \sqrt{(vC\rho/2\lambda)^2 + \alpha/\lambda},$$

для которых условия сопряжения в точке  $T_*$  имеют вид

$$T'_0 + A = T_* = T_K + B, \quad A\nu_1 = B\nu_2.$$

При этом для рассматриваемого релейного вида  $W(T)$  (см. рис. 3.6.8)

$$T_* = T_2, \quad \text{если } T_K \geq 2T_2 - T'_0,$$

$$T_* = T_1, \quad \text{если } T_K \leq 2T_1 - T'_0.$$

Если же  $2T_1 - T'_0 < T_K < 2T_2 - T'_0$ , то  $T_*$  определяется из условия равенства площадей на диаграмме Семенова, при этом  $v = 0$ . Из условий сопряжения определяются константы  $A$ ,  $B$  и скорость волны  $v$ . Так, из равенства  $T_0\nu_1 + B\nu_2 = T_K\nu_1 + B\nu_1$  получаем

$$B = \frac{\nu_1 \rho Q}{(\nu_2 - \nu_1) \alpha} (W(T_K) - W(T'_0)),$$

значит

$$T_* = T_K + \frac{\rho Q}{\alpha} (W(T_K) - W(T'_0)) \frac{\nu_2}{\nu_2 - \nu_1}.$$

Обозначим  $\nu_1/(\nu_2 - \nu_1) = -1/2 - y$ , где

$$y = (1/2\alpha)\rho Cv(\alpha/\lambda + (1/2\lambda)C\rho v)^2)^{-1/2},$$

тогда

$$T_* = T_K - (W(T_K) - W(T'_0))(1/2 + y)\rho Q/\alpha.$$

Для скорости волны имеет место выражение

$$v = \pm \frac{4\lambda y}{C\rho} \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda(1 - 4y^2)}}.$$

Зависимость  $v$  от  $T_0$  (при малых  $\alpha$ ) приведена на рис. 3.6.10. Начальные и конечные точки зависимости  $v(T_0)$  соответствуют теории Колмогорова–Петровского–Пискунова [401]. Гистерезисный характер источника в уравнении (3.6.32) проявляется в наличии на графике  $v(T_0)$  характерного нулевого "плато" – участка независимости скорости волны реакции  $v = 0$  от температуры  $T_0$ . Размер его определяется характером гистерезиса, в нашем случае он в точности равен величине  $T_2 - T_1$ . При изменении параметра  $\alpha$  меняется область существования фронта по параметру  $T_0$  – с ростом  $\alpha$  область существенно сужается, но не более чем до размера "плато". Последнее обстоятельство дает качественное отличие от случая с однозначным источником, когда при достаточно больших  $\alpha$  фронта нет. В системе с гистерезисом фронтальные явления всегда будут иметь место даже при сколь угодно больших  $\alpha$  (при соответствующих значениях  $T_0$ ).

Как показывают простые рассуждения [388], стационарная волна с нулевой скоростью распространения (стоячий фронт) является устойчивой структурой.

Заметим, что при анализе стационарного фронта достаточно было рассмотрения лишь уравнения (3.6.37) без анализа условий возникновения гистерезисного вида источника. Однако уже при исследовании устойчивости возникает необходимость рассмотрения и подсистемы быстрых движений в расширенной системе (3.6.38). Так, при анализе переходных процессов нужно задавать, в окрестности притяжения какой устойчивой ветви гистерезиса лежат начальные распределения температур и соответствующие им значения переменных "быстрой" подсистемы.

Мы рассмотрели простейший случай, когда эта подсистема имеет триггерный характер, т.е. допускает лишь два устойчивых стационарных состояния. Интересные динамические эффекты могут быть получены, когда источник в (3.6.37) является не триггером, а осциллятором. В этом случае с необходимостью нужно рассматривать уже не одно уравнение (3.6.37), а полную систему (3.6.38).

Таким образом, предложена простая модель (3.6.32) фронтальных явлений в системе с гистерезисом. Показано, что неоднозначность функции источника системы (3.6.32) приводит к появлению в графике зависимости скорости волны реакции от  $T_0$  характерного пологого участка — нулевого "плато", отвечающего нулевым скоростям распределения фронта реакции. Размер его соответствует размеру гистерезиса. Рассмотренный случай кусочно-постоянной функции источника позволяет выписать основные характеристики волны реакции в явном виде. Для источника более общего вида эти характеристики могут быть определены приближенно. Проведенные качественные рассуждения говорят в пользу устойчивости стационарной структуры фронта с нулевой скоростью распространения.

Заключая данную главу, отметим, что здесь мы по отдельности исследовали влияние на проявление критических эффектов, возможных в кинетической области, разных факторов (см. схему на с. 149). Каждый из них имеет свою специфику и по-разному вносит свой вклад в наблюдаемую картину динамики сложной реакции. Ясно, что при наличии комбинации нескольких факторов проявление критических эффектов может быть довольно изощренным и разобраться во всем богатстве и многообразии такого эксперимента не всегда просто.

"Большую роль в преодолении такой ситуации может сыграть использование упрощенной модели, в которой опущены некоторые детали" — цитируем Р. Пайерлса [402]. Для этого полезно и знание, с другой стороны, особенностей отдельных составляющих сложного процесса. Если в первом случае Р. Пайерлс иллюстрирует тип модели фразой: "Опустим для ясности некоторые детали", то во втором: "Учтем только некоторые особенности". В классификации Р. Пайерлса не участвует еще один подход. Если на моделях указанных типов исследованы наиболее важные качественные особенности явления, то потом эти частные модели нередко объединяют (проводят сборку сложной модели из простых), чтобы получить имитацию изучаемого объекта. Неточность модели компенсируют подбором соответствующих параметров.



---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

"Открылась бездна, звезд полна;  
звездам числа нет, бездне — дна".

*М.В. Ломоносов*

Подведем некоторые итоги. Широкое развитие работ по критическим явлениям в химической кинетике является отчасти отражением общенаучного интереса к нелинейным и нестационарным задачам, наблюдаемого во многих конкретных науках — от биологии до математики [403–444]<sup>1</sup>. Однако в химической кинетике наряду с использованием современных и традиционных методов нелинейного анализа определилась своя существенная специфика. Это **концепция механизма реакции**: сложная реакция разбивается на ряд элементарных, свойства которых достаточно хорошо известны, и исследование процесса в целом осуществляется в результате его "сборки" из отдельных стадий. Представляется, что эта общая схема анализа и синтеза в химической кинетике пройдена наиболее осознанно и последовательно.

Последние результаты позволяют надеяться, что вопрос: "Как динамика и статика сложной химической реакции связаны с ее детальным механизмом?" — может получить вполне конструктивный ответ. Например, критические явления нетепловой природы (за счет чисто кинетической нелинейности) возможны лишь в химических реакциях, осуществляемых в открытых системах и при наличии в детальном механизме стадий взаимодействия различных веществ. Этот общий результат естественно дополняется построением ряда простейших типовых моделей, анализом на их основе различных осложняющих факторов и моделированием конкретных процессов.

Нынешний уровень понимания особенностей динамики сложных химических реакций может служить базой для дальнейшего развития теоретических и экспериментальных исследований широкого спектра критических явлений в химической кинетике и макрокинетике. Совершенствование техники экспериментирования, запросы современной технологии и новые экспериментальные данные [10, 11, 445–461] требуют рассмотрения химической реакции как единого гомогенно-гетерогенного процесса, осложненного широким набором дополнительных физических факторов. Представляется, что на этом пути проведенное исследование является необходимым этапом, на котором вскрыты причины критических явлений,

---

<sup>1</sup> В данном заключении литературные ссылки ни в коем случае не претендуют на полноту охвата всего материала. Все они несут иллюстративную нагрузку и имеют характер "см., например,".

связанные с нелинейностью собственно химического превращения, построены простые модели и выяснена роль отдельных физических факторов.

Если осмотреться по сторонам и попытаться "навести мосты", то прежде всего надо сказать, что методическая сторона полученных результатов может быть полезна в смежных к химической кинетике областях — в биологической и ферментативной кинетике [462—469], физике горения газов [470—472], лазерной химии [473—475], химии плазмы [476—478] и др. Сама являясь связующим звеном между термодинамикой и химией, макрокинетикой и физической кинетикой, химическая кинетика, ее методы и подходы могут быть полезны и для родственных наук.

Необходимость согласования исследований на макро- и микроуровнях<sup>2</sup> естественным образом требует установления более тесных контактов между химиками, использующими физические методы, и физиками, занимающимися химическими задачами. В значительной степени их общим местом встречи может быть химическая кинетика. Универсальность ее основной схемы "вещества—механизм реакции—кинетика" позволяет надеяться на реальность такого сотрудничества. Залогом тому может служить выработанный в формальной химической кинетике язык построения и анализа соответствующих математических моделей.

Наконец несколько слов о перспективах. Общая схема химической кинетики разработана прежде всего для энергетически равновесных и идеальных систем. Вместе с тем представляется, что в первую очередь она может быть распространена на кинетику неравновесных процессов [484, 485]. Несомненно, перспективным будет выделение общих мест в близких областях деятельности, что приведет к их взаимному обогащению. Этому способствовало бы включение в курсы химической кинетики [486—490], термодинамики, статистической физики и физической кинетики [491—496] новых результатов, которые получены в рамках формальной кинетики [35, 52, 184, 231].

Особого обсуждения заслуживает проблема математизации химии и химической кинетики, в частности. Вполне очевидно, что этот процесс имеет объективный и общий характер, хотя и протекает, как показывает опыт, иногда достаточно болезненно. Здесь мы лишь отметим, что становление в настоящее время химической информатики и математической химии вовсе не исчерпывается широким использованием ЭВМ и математических методов. Важным моментом является преодоление и химиками и математиками своеобразного психологического барьера. Ведь речь идет о формировании не новой ветви химии, а очередного этапа ее развития. Важным стимулом для перестройки взаимоотношений химии и математики являются и последние решения партии и правительства. Недаром в передовой статье газеты "Правда" ЭВМ названы катализаторами прогресса [497].

Автор не тешит себя надеждой, что изложенные в книге результаты носят исчерпывающий и законченный характер. Скажем лишь, что для быстро развивающейся области, какой является химическая кинетика, трудно найти компромисс между обзором обзоров и обзором собственных результатов. Хотелось бы, чтобы заинтересованный читатель высказал свои замечания, которые будут восприняты с благодарностью.

---

<sup>2</sup> Квантовохимическое описание элементарного акта см. в [479—483].

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА

Математические методы в химии и в химической кинетике находят самое широкое применение. Активное использование ЭВМ и современных методов математического анализа позволяет решать широкий круг вопросов, связанных с созданием химических баз данных, информационно-поисковых систем, распространением методов вычислительного эксперимента и имитационного моделирования в химии, развитием математического моделирования химико-технологических процессов, решением математических проблем теоретической химии, термодинамики, химической и физической кинетики и теории горения, применением методов теории графов, совершенствованием методов обработки экспериментальных данных и решения задач идентификации моделей, созданием систем автоматизации эксперимента, разработкой проблемно-ориентированных языков и методов машинной аналитики и т.д. Это позволяет говорить о становлении нового научного направления — химической информатики и математической химии.

По отдельным из названных вопросов проводится значительное число конференций [498—507], однако в монографической литературе [508—510] представлены лишь традиционные задачи, чаще всего вычислительного характера. Данное приложение призвано хотя бы частично восполнить этот пробел. Мы приведем ряд нестандартных численных методов, которые только в последнее время начали применяться для анализа уравнений химической кинетики. В основном дается описание алгоритмов. Программная их реализация упоминается по необходимости весьма кратко, однако везде, где это возможно, приводятся соответствующие ссылки. Лишь в Приложениях 2 и 4 помещены тексты относительно простых программ анализа устойчивости (Б.В. Алексеев) и параметрического анализа нелинейных уравнений (М. Кубичек). В Приложении 3 существенно используется разработанное в НИВЦ АН СССР (г. Пушкино) алгоритмическое программное обеспечение качественного исследования динамических систем.

### Приложение 1

#### ИСКЛЮЧЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ В СИСТЕМАХ НЕЛИНЕЙНЫХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

**П 1.1. Общая схема алгоритма.** Рассмотрим систему алгебраических уравнений

$$f_j = P_j(x) + Q_j(x) = 0, \quad j = 1, \dots, n, \quad (\text{П 1.1})$$

где  $x = (x_1, \dots, x_n)$  — точка  $n$ -мерного пространства (в общем случае комп-

лексного);  $P_j(x)$  — однородные многочлены старшей степени по совокупности переменных, имеющие только один общий нуль — начало координат. Произвольную систему нелинейных алгебраических уравнений, имеющую конечное число корней, можно преобразовать к виду (П 1.1) подходящей дробно-линейной заменой переменных (см., например, [242]). Обозначим  $k_j$  степень многочлена  $P_j(x)$  по совокупности переменных,  $j = 1, \dots, n$ . Система (П 1.1) имеет  $N = k_1 \dots k_n$  комплексных корней, если каждый корень считать столько раз, какова его кратность. В работе [511] с помощью многомерного логарифмического вычета получена формула для вычисления в замкнутом алгебраическом виде

$$\sum_{i=1}^N R(x^{(i)}), \quad (\text{П } 1.2)$$

где  $R(x)$  — произвольный многочлен:  $x^{(1)}, \dots, x^{(N)}$  — все корни системы (П 1.1). Зная выражение (П 1.2) для любого многочлена  $R(x)$ , можно получить довольно много информации о корнях системы (П 1.1). Например, в [241] указан новый метод исключения неизвестных, более простой, чем классический метод Кронекера, основанный на применении результатов.

Метод исключения сводит отыскание корней системы (П 1.1) к отысканию корней многочленов от одного неизвестного, т.е. к хорошо изученной классической задаче. Кроме того, указаны простые алгоритмы, дающие ответы на вопросы: 1) о числе всех действительных корней системы (П 1.1); 2) о числе корней системы (П 1.1), находящихся в заданном эллипсоиде  $\{x: a_1(x_1 - b_1)^2 + \dots + a_n(x_n - b_n)^2 \leq r^2\}$ , в частности в шаре (подробнее см. [241, § 21]).

Опишем схему применения этого метода, позволяющего исключать неизвестные на основе формулы для вычисления (П 1.2) для системы меньшего числа уравнений, чем в (П 1.1). Эта схема фактически применялась в работе [512] (см. также [241, § 21]).

Подробнее рассмотрим **случай трех уравнений**:  $n = 3$ . Запишем систему алгебраических уравнений

$$f_j(x, y, z) = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (\text{П } 1.3)$$

Будем считать в (П 1.3) переменную  $z$  параметром, тогда корни системы

$$f_1 = 0, f_2 = 0 \quad (\text{П } 1.4)$$

будут зависеть от  $z$ . Многочлены в системе (П 1.4) представим в виде

$$f_j(x, y, z) = P_j(x, y, z) + Q_j(x, y, z), \quad j = 1, 2,$$

где  $P_j$  — однородные многочлены степени  $k_j$  по совокупности переменных  $x, y$ , а степени многочленов  $Q_j$  по переменным  $x, y$  строго меньше, чем  $k_j$ ,  $j = 1, 2$ . Пусть, кроме того, многочлены  $P_j$ ,  $j = 1, 2$ , имеют лишь один общий нуль — начало координат для всех  $z$ , за исключением, быть может, конечного числа. Это эквивалентно тому, что результат многочленов  $P_1$  и  $P_2$  (по переменным  $x, y$ ) не равен тождественно нулю. Многочлен  $f_3$  может быть произвольным.

Опишем метод, позволяющий вычислять в конечном виде произведение значений многочлена  $f_3$  в корнях системы (П 1.4), это будет многочлен

от  $z$ , который обращается в нуль только в точках  $z_j$ , являющихся проекциями корней системы (П 1.4). Это и будет многочлен, в котором исключены переменные  $x$  и  $y$ . В дальнейшем мы будем писать  $P_j = P_j(x, y)$ ,  $j = 1, 2$ , предполагая, что  $z$  является в  $P_j$  параметром.

Так как многочлены  $P_1$  и  $P_2$  имеют только один общий нуль — начало координат, то функции  $P_1(1, y)$  и  $P_2(1, y)$ , а также  $P_1(x, 1)$  и  $P_2(x, 1)$  взаимнопросты, поэтому найдутся многочлены  $a_{ij}^*$ ,  $i, j = 1, 2$ , такие, что

$$a_{12}^*(x)P_1(x, 1) + a_{22}^*(x)P_2(x, 1) = 1,$$

$$a_{11}^*(y)P_1(1, y) + a_{21}^*(y)P_2(1, y) = 1,$$

причем степень  $a_{1j}^*$  не больше  $k_2 - 1$ , а степень  $a_{2j}^*$  не больше  $k_1 - 1$ . Эти функции рационально зависят от  $z$ . Сами многочлены  $a_{ij}^*$  можно найти с помощью алгоритма Евклида (см., например, [256, с. 140]) или методом неопределенных коэффициентов. Обозначим также через  $a_{ij}(x, y)$  однородные многочлены от двух переменных, такие, что

$$a_{i1}(x, 1) = a_{i1}^*(x), a_{i2}(1, y) = a_{i2}^*(y), i = 1, 2,$$

причем степень  $a_{1j}(x, y)$  равна  $k_2 - 1$ , а степень  $a_{2j}(x, y)$  равна  $k_1 - 1$ . По многочленам  $a_{ij}^*$  функции  $a_{ij}(x, y)$  определяются однозначно. Тогда, очевидно, мы будем иметь

$$a_{11}(x, y)P_1(x, y) + a_{21}(x, y)P_2(x, y) = x^{k_1+k_2-1},$$

$$a_{12}(x, y)P_1(x, y) + a_{22}(x, y)P_2(x, y) = y^{k_1+k_2-1}. \quad (\text{П } 1.5)$$

Теперь к системе (П 1.4) применим формулу из работы [511] (см. также [241, § 21]), которую приведем в несколько измененном виде. Пусть  $R(x, y)$  — произвольный многочлен степени  $N$  по совокупности переменных. Тогда

$$\begin{aligned} & \Sigma R(x^{(l)}, y^{(l)}) = \\ & = \mathfrak{M} \left[ R \Delta_1 \Delta_2 \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 \leq m} (-1)^{\alpha_1 + \alpha_2} R_1^{\alpha_1} R_2^{\alpha_2} \bar{x}^{\alpha_1(k_1+k_2-1)} \bar{y}^{\alpha_2(k_2+k_1-1)} \right], \end{aligned} \quad (\text{П } 1.6)$$

где  $(x^{(l)}, y^{(l)})$  — корни системы (П 1.4);  $l = 1 \div N$ ,  $N$  — число таких корней (каждый корень считается столько раз, какова его кратность). Якобиан системы (П 1.4):

$$\Delta_1 = \frac{D(f_1, f_2)}{D(x, y)},$$

определитель

$$\Delta_2 = \det(a_{ij}),$$

многочлены

$$R_1 = a_{11}Q_1 + a_{21}Q_2,$$

$$R_2 = a_{12}Q_1 + a_{22}Q_2,$$

наконец,  $\mathfrak{M}$  — линейный функционал, действующий на многочлены от  $x, y, \bar{x}^{k_1+k_2-1}, \bar{y}^{k_1+k_2-1}$  по правилу

$$\mathfrak{M} \left[ x^{\beta_1} y^{\beta_2} \bar{x}^{\alpha_1(k_1+k_2-1)} \bar{y}^{\alpha_2(k_2+k_1-1)} \right] = \begin{cases} 1, \text{ если } \beta_j = \alpha_j(k_1+k_2-1) + \\ + k_1 + k_2 - 2, j = 1, 2, \\ 0 \text{ в остальных случаях.} \end{cases}$$

Применим формулу (П 1.6) для вычисления выражений

$$S_j(z) = \Re \left[ f_3^j \Delta_1 \Delta_2 \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 \leq j/k_3} (-1)^{\alpha_1 + \alpha_2} R_1^{\alpha_1} R_2^{\alpha_2} \bar{x}^{\alpha_1} (k_1 + k_2 - 1) \times \right. \\ \left. \times \bar{y}^{\alpha_2} (k_1 + k_2 - 1) \right],$$

где  $k_3$  — степень полинома  $f_3$  по переменным  $x, y$ . Эти выражения мы будем рассматривать как степенные суммы корней некоторого многочлена  $\Omega_z(t)$ , зависящего от одного переменного  $t$  и параметра  $z$ . Здесь  $j = 1, 2, \dots, N$ . Пусть  $\Omega_z(t) \equiv t^N + b_1 t^{N-1} + \dots + b_N$ . Для отыскания коэффициентов  $b_j = b_j(z)$  можно воспользоваться рекуррентной формулой Ньютона (см. [256, с. 331])

$$jb_j = S_j - S_{j-1} b_1 - \dots - S_1 b_{j-1}, \quad j = 1, \dots, N.$$

В частности, таким способом можно найти  $b_N(z)$ . Эта функция является с точностью до знака произведением значений многочлена  $f_3$  в корнях системы (П 1.4). Можно показать, что  $b_N(z) = 0$  для тех и только тех  $z$ , которые являются проекциями корней системы (П 1.3) (см. [241, § 21]). Таким образом, из (П 1.3) исключены переменные  $x$  и  $y$  и получено одно уравнение

$$b_N(z) = 0. \quad (\text{П } 1.7)$$

Очевидно, что  $b_N(z)$  является рациональной функцией  $z$  (т.е. отношением двух многочленов). Поэтому прежде, чем решать уравнение (П 1.7), нужно сократить общие множители числителя и знаменателя. Затем мы отбрасываем знаменатель и решаем алгебраическое уравнение от одного переменного  $z$ .

Такая функция  $b_N(z)$  была введена для любой системы уравнений (не обязательно алгебраической) в работе [258] (см. также [241, § 22]) и названа там результатом функции  $f_3$  относительно системы (П 1.4).

Кратко обсудим вычислительный аспект проблемы. Предположим, что корни многочлена (П 1.7) найдены любым классическим способом, который применяется для точного или приближенного отыскания корней многочлена одного переменного. Пусть эти корни  $z^{(1)}, \dots, z^{(N)}$ . Оказывается, если они найдены, то остальные координаты корней ( $x$  и  $y$ ) найти легче, чем снова применять метод исключения. Соответствующий метод был предложен в работе [513]. Он особенно прост, если  $z^{(1)}, \dots, z^{(N)}$  различны. Мы и ограничимся этим предположением (случай, когда среди  $z^{(1)}, \dots, z^{(N)}$  есть одинаковые, см. в [513]). Укажем, как находить координату  $x$  у корней системы (П 1.3) (координата  $y$  находится аналогично).

Пусть  $b_N(z) = \sum_{\alpha=0}^N C_\alpha z^{N-\alpha}$ . Рассмотрим также следующий многочлен

$$P(z) = \sum_{\beta=1}^N a_\beta z^{N-\beta}, \quad \text{где коэффициенты } a_\beta \text{ можно найти из соотношения}$$

$$a_\beta = \sum_{\alpha=0}^{\beta-1} C_\alpha S_{\beta-\alpha-1,1}. \quad (\text{П } 1.8)$$

В (П 1.8) фигурируют степенные суммы корней системы (П 1.3) вида

$$S_{\gamma,1} = \sum_{l=1}^N (x^{(l)})^{\gamma_z(\gamma)}, \quad (\text{П } 1.9)$$

которые можно определить по формуле, аналогичной формуле (П 1.6), но написанной не для системы (П 1.4), а для системы (П 1.3) (об этой и более общих формулах для систем с любым числом переменных см. [511, 241, § 21]).

При применении метода для уравнений химической кинетики иногда можно поступать проще. Рассмотрим такие уравнения, из которых легко исключить  $x$  или  $u$ , но трудно сделать дальнейший шаг: исключить еще одно неизвестное. Если удалось исключить  $u$  каким-либо элементарным путем, то получается система вида (П 1.4), где  $f_1$  и  $f_2$  — многочлены от  $x$  и  $z$ . Поэтому верна формула (П 1.8), в которой нужно  $u$  заменить на  $z$ . По этой формуле легко вычислить степенные суммы. Итак, мы будем знать оба многочлена  $b_N(z)$  и  $P(z)$ . Тогда икс-овые координаты корней системы (П 1.3) можно найти из равенства

$$x^{(l)} = \frac{P(z)}{\frac{d}{dz} b_N(z)} \bigg|_{z=z^{(l)}}, \quad l = 1, \dots, N. \quad (\text{П } 1.10)$$

Аналогично можно найти игрековые координаты корней системы (П 1.3).

Для применения этого способа на практике важно обсудить следующий вопрос: если корни уравнения (П 1.7) найдены с некоторой точностью, то с какой точностью формула (П 1.10) позволяет найти координаты  $x^{(l)}$  корней системы (П 1.3) (и аналогичная формула — координаты  $y^{(l)}$ ). Пусть  $\tilde{x}^{(1)}, \dots, \tilde{x}^{(N)}$  — приближенные значения корней уравнения (П 1.1), причем  $|\tilde{x}^{(l)} - x^{(l)}| < \epsilon, l = 1, \dots, N$ . Обозначим  $\min_{l \neq j} |\tilde{x}^{(l)} - \tilde{x}^{(j)}| = n_1, \max_{j,l} |x^{(j)} - x^{(l)}| = n_2$ . Пусть из вида системы удалось установить, что  $|x_{j,l}^{(l)}| \leq c_0, l = 1, \dots, N$ . Тогда, если  $\epsilon$  столь мало, что  $(n_1 - \epsilon)^{N-1} > \epsilon (N-1)(n_2 + \epsilon)^{N-2}$ , то приближенные и точные значения икс-овых координат корней системы (П 1.1) связаны неравенством

$$\left| \tilde{x}^{(l)} - x^{(l)} \right| < \epsilon \frac{2c_0 (n_2 + \epsilon)^{N-2} (N-1)}{(n_1 - \epsilon)^{N-1} - \epsilon (N-1)(n_2 + \epsilon)^{N-2}}.$$

В заключение заметим, что при рассмотрении уравнений химической кинетики система (П 1.3) имеет коэффициенты, зависящие от ряда параметров ( $T$ ,  $s$  и др.). Можно показать, что рассмотренные нами ограничения (чтобы система (П 1.4) обладала следующим свойством: многочлены  $P_1$  и  $P_2$  имеют лишь один общий нуль и т.д.) почти всегда выполняются. Более точно — параметры, для которых наши ограничения существенны, заполняют некую поверхность меньшей размерности в пространстве всех параметров.

## Приложение 2

### АЛГОРИТМЫ И ПРОГРАММЫ АНАЛИЗА УСТОЙЧИВОСТИ И ВЫЧИСЛЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК<sup>1</sup>

Математическая модель, описывающая нестационарное поведение химических реакций, протекающих по линейному механизму в режиме идеального смешения, имеет вид:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{K}\mathbf{x} - \mathbf{k}, \quad (\text{П } 2.1)$$

где  $\mathbf{x}$  —  $n$ -мерный вектор концентраций независимых веществ;  $\mathbf{K}$  и  $\mathbf{k}$  — соответственно матрица и вектор размерности  $n \times n$  и  $n$ , известным образом определяемые по значениям констант скорости стадий, входящих в заданную схему превращений. Уравнение (П 2.1) отличается от (1.7.1) тем, что здесь уже учтены линейные законы сохранения.

Из независимости и ограниченности их концентраций легко следует, что матрица  $\mathbf{K}$  обратима, т.е.  $\det \mathbf{K} \neq 0$ . Поэтому существует единственное стационарное состояние (ст.с.)  $\mathbf{x}_\infty$  ( $\mathbf{K}\mathbf{x}_\infty - \mathbf{k} = \mathbf{0}$ ):  $\mathbf{x}_\infty = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{k}$ . Перейдя к уравнению для вектора отклонения от ст.с.  $\mathbf{y} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_\infty$ , имеем  $\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{K}\mathbf{y}$ . Решение этого векторного уравнения есть линейная комбинация экспонент  $e^{\lambda_j t}$ ,  $1 \leq j \leq n$ , где числа  $\lambda_j$  (вообще говоря, комплексные) — собственные значения матрицы  $\mathbf{K}$ , т.е. корни характеристического многочлена

$$D(\lambda) = \det(\lambda \mathbf{E} - \mathbf{K}) = a_0 \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n. \quad (\text{П } 2.2)$$

Зная показатель  $\lambda$  ( $\lambda = \lambda_j$ ,  $j = 1, \dots, n$ ) экспоненты  $e^{\lambda t}$ , все необходимые характеристики релаксационного процесса — время релаксации  $\tau$ , условный период колебаний  $T$ , декремент затухания  $d$  можно определить по формулам ([514, с. 53])

$$\tau = 1/|\operatorname{Re} \lambda|, \quad d = 2\pi |\operatorname{Re} \lambda / \operatorname{Im} \lambda|, \quad T = \tau d. \quad (\text{П } 2.3)$$

Однако нахождение корней уравнения (П 2.2) может привести к большим погрешностям, потребовав при этом значительных затрат машинного времени. Поэтому естественным образом встает необходимость локализации спектра матрицы  $\mathbf{K}$ , не прибегая к вычислению корней полинома (П 2.2), непосредственно по его коэффициентам.

В разделе П 2.1 предлагается алгоритм определения устойчивости, разделы П 2.2 и П 2.3 содержат описание алгоритмов получения значений соответственно степени устойчивости  $X$  матрицы  $\mathbf{K}$  и запаса устойчивости по фазе FI (рис. П 2.1). Формулами

$$\tau = 1/X, \quad d = 2\pi \operatorname{tg} \text{FI} \quad (\text{П } 2.4)$$

по найденным значениям  $X$  и FI непосредственно определяются время релаксации  $\tau$  и декремент затухания  $d$  линейной системы.

**П 2.1. Алгоритмы определения устойчивости.** Для исследования устойчивости систем вида (П 2.1), т.е. определения расположения спектра матрицы  $\mathbf{K}$  относительно мнимой оси ( $\operatorname{Re} \lambda = 0$ ), применяются алгебраические

<sup>1</sup> Приложение написано совместно с Б.В. Алексеевым на основе работы [274].



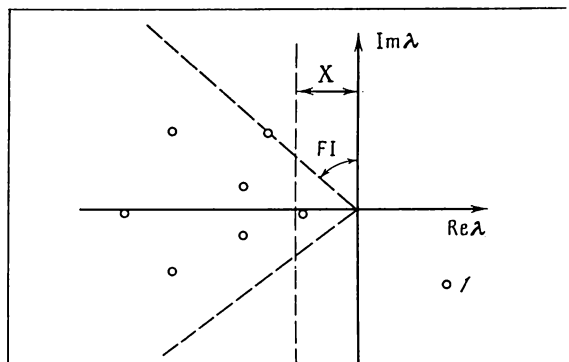


Рис. П.2.1. Локализация спектра

$l$  — собственные значения;  $X$  — степень устойчивости;  $FI$  — запас устойчивости по фазе

критерии Гурвица и Рауса ([515, с. 461; 516, с. 81]). Критерий Рауса является более экономным при реализации на ЭВМ. Он формулируется следующим образом: решения системы (П 2.1) с характеристическим многочленом (П 2.2) устойчивы, если положительны все элементы первого столбца следующей таблицы:

$$\begin{array}{cccc}
 a_0 & a_2 & a_4 & \dots \\
 a_1 & a_3 & a_5 & \dots \\
 c_{31} & c_{32} & c_{33} & \dots \\
 c_{41} & c_{42} & c_{43} & \dots \\
 c_{51} & c_{52} & c_{53} & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots
 \end{array} \quad (\text{П } 2.5)$$

В первой строке таблицы расположены четные коэффициенты характеристического многочлена, во второй — нечетные. Если степень многочлена четное число, то последний элемент второй строки равен нулю. Третья и последующие строки определяются следующим образом:

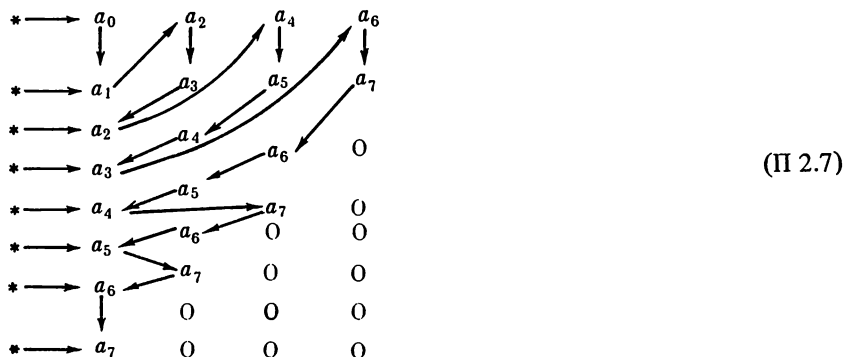
$$\begin{aligned}
 c_{j,k} &= c_{j-1,1} c_{j-2,k+1} - c_{j-2,1} c_{j-1,k+1}, c_{j,m} = 0, \\
 j &= 3, 4, \dots, n+1, k = 1, 2, \dots, m-1, m = [0,5n] + 1.
 \end{aligned} \quad (\text{П } 2.6)$$

Знак  $[ ]$  означает целую часть числа.

Необходимо отметить, что этот алгоритм обладает рядом недостатков, выявляющихся при его реализации на ЭВМ (см., например, [515, с. 111]). Во-первых, для работы алгоритма требуется отводить место для двумерной таблицы (П 2.5); во-вторых, почти половина чисел этой таблицы, располагающихся в правом нижнем углу, всегда равны нулю, а это не учитывается; в-третьих, для получения очередного элемента первого столбца нужно вычислять всю предыдущую строку.

Для устранения этих недостатков был разработан новый алгоритм, схема вычислений которого соответствует соотношениям (П 2.6), однако все элементы таблицы (если они необходимы в дальнейших вычислениях) помещаются в одномерном массиве коэффициентов исследуемого многочлена. Проиллюстрируем сущность алгоритма с помощью таблицы (П 2.5).

В каждой клетке таблицы поставим наименование элементов, в котором хранится содержимое клетки по новому алгоритму. Возьмем для наглядности конкретный случай  $n = 7$ . Тогда таблица (П 2.5) будет выглядеть следующим образом:



Стрелками в таблице (П 2.7) отмечена последовательность заполнения элементов, а звездочками — момент проверки элемента на положительность. Встречая соответствующие элементы в последовательности действий впервые, мы должны ввести их, а в дальнейшем вычислить с учетом (П 2.6).

Новый алгоритм не улучшает по занимаемой памяти ЭВМ, а также, возможно, и по числу вычислительных действий. Неформальное описание алгоритма имеет следующий вид.

1. Ввести степень  $n$  ( $n \geq 2$ ).
2. Ввести массив коэффициентов  $a$ :  $a_0, \dots, a_n$ .
3. Вычислить  $a_{n+1} = 0$ .
4. Если  $a_0 \leq 0$ , то система неустойчива.
5. Если  $a_1 \leq 0$ , то система неустойчива.
6. Вычислить  $i = 2$ .
7. Вычислить  $j = \min(2i - 2, n)$ .
8. Вычислить  $a_j = a_j a_{2i-1-j} - a_{j+1} a_{2i-2-j}$ .
9. Вычислить  $j = j - 1$ .
10. Если  $j \geq i$ , идти к 8.
11. Если  $a_i \leq 0$ , то система неустойчива.
12. Вычислить  $i = i + 1$ .
13. Если  $i - n \leq 0$ , идти к 7.
14. Система неустойчива.

Соответствующая программа (см. П 2.5) представляет собой логическую процедуру — функцию, написанную (как и все другие программы) на алгебраическом языке ФОРТРАН-4.

Обращение к программе должно иметь вид

STABIL (NP2, COEF),

где STABIL — имя процедуры-функции (должно быть объявлено в вызывающей программе как имя переменной логического типа, на выходе имеет значение TRUE, если корни многочлена лежат левее мнимой оси и FALSE — в противном случае), NP2 — входной параметр (должен при обращении

равняться  $n + 2$ , где  $n$  — степень исследуемого многочлена), COEF — входной массив (его следует объявить в основной программе с размерностью  $\geq n + 2$ ; при обращении должен содержать значения коэффициентов многочлена, начиная со старшего; на выходе из программы не сохраняется).

Численные эксперименты по использованию подпрограммы STABIL для параметрического исследования границы устойчивости показали, что она работает быстрее программы [515, с. 111], основанной на критерии Рауса, на 15–30%.

**П 2.2. Алгоритмы нахождения степени устойчивости.** Допустим, что исследуемый нами многочлен устойчив. Тогда можно поставить вопрос, насколько он устойчив, точнее, какова для него степень устойчивости (см. рис. П 2.1). Очевидно, если в условиях рис. П 2.1 сделать замену переменной  $\lambda' = \lambda + X - \epsilon$  (сдвиг), где  $\epsilon > 0$ , то многочлен останется устойчивым (т.е. для его корней  $\text{Re } \lambda' < 0$ ), если же сделать замену  $\lambda' = \lambda + X + \epsilon$ , то многочлен будет уже неустойчивым (найдется корень с  $\text{Re } \lambda' > 0$ ).

Поскольку алгоритм определения устойчивости уже имеется, то для нахождения степени устойчивости необходимы еще две подпрограммы: пересчета коэффициентов многочлена при сдвиге аргумента и организации итераций для уточнения степени устойчивости.

Сдвиг аргумента  $\lambda$  многочлена  $D(\lambda)$  на  $r$  вправо ( $\lambda' = \lambda + r$ ) в соотношении (П 2.2)

$$D(\lambda) = D(\lambda' - r) = \sum_0^n a_j (\lambda' - r)^{n-j} = \sum_0^n \left( \sum_0^j \binom{j-k}{n-k} (-r)^{j-k} a_k \right) (\lambda')^{n-j}$$

показывает, что коэффициенты  $b_j$  нового многочлена определяются по формулам

$$b_j = \sum_0^j \binom{j-k}{n-k} (-r)^{j-k} a_k, \quad 0 \leq j \leq n. \quad (\text{П } 2.8)$$

Непосредственное программирование соотношений (П 2.8) ведет к сложным вычислениям из-за наличия биномиальных коэффициентов. Оказалось возможным построить простой и экономичный алгоритм, схема которого имеет следующий вид.

1. Вычислить  $b_0 = a_0$ .
2. Вычислить  $i = 1$ .
3. Вычислить  $b_i = a_i$ .
4. Вычислить  $j = i$ .
5. Вычислить  $b_i = b_j - r b_{j-1}$ .
6. Вычислить  $j = j - 1$ .
7. Если  $j \geq 1$ , идти к 5.
8. Вычислить  $i = i + 1$ .
9. Если  $i \leq n$ , идти к 3.
10. Конец.

Для установления корректности этого алгоритма докажем по индукции, что перед шагом 8 первые  $i + 1$  коэффициентов  $b_j$  равны

$$b_j = \sum_0^j \binom{j-k}{i-k} (-r)^{j-k} a_k, \quad 0 \leq j \leq i, \quad (\text{П } 2.9)$$

(остальные  $n - i$  коэффициентов остаются невычисленными).

Непосредственно проверяется, что при  $i = 1$  перед шагом 8 имеем  $b_0 = a_0$ ,  $b_1 = a_1 - r a_0$ , и, таким образом, (П 2.9) выполнено.

Предполагая (П 2.9) верным для некоторого значения  $i$ , докажем его для  $i + 1$ . При  $j = i + 1$  имеем (после шага 5)

$$b_{i+1} = a_{i+1} - r \sum_0^i \binom{j-k}{i-k} (-r)^{i-k} a_k = a_{i+1} + \sum_0^i (-r)^{i+1-k} a_k = \sum_0^{i+1} (-r)^{i+1-k} a_k,$$

что совпадает с (П 2.9) при замене  $i$  на  $i + 1$  и  $j$  на новое  $i$ .

Если же  $j \leq i$ , то после шага 5

$$b_j = \sum_0^i \binom{j-k}{i-k} (-r)^{j-k} a_k - r \sum_0^{i-1} \binom{j-1-k}{i-k} (-r)^{j-1-k} a_k = \sum_0^i \binom{j-k}{i+1-k} (-r)^{j-k} a_k,$$

что снова соответствует (П 2.9) при замене  $i$  на  $i + 1$ .

Остается заметить, что на выходе из алгоритма соотношение (П 2.9) по-прежнему выполнено (при значении  $i = n$ ). Это дает нам формулы (П 2.8).

Что касается подпрограммы организации итераций, то за начальное значение степени устойчивости  $X$  в ней принимается  $a_1/(na_0)$ . Затем текущее значение  $X$  увеличивается, пока не произойдет потеря устойчивости (определяемой программой — см. П 2.5), при которой шаг изменения величины  $X$  уменьшается вдвое и начинается уменьшение  $X$  до появления устойчивости и т.д.

Полные тексты FORTRAN-программ (POISK — организации итераций и ZDVIK — замены переменной) содержатся в П 2.6.

Для нахождения степени устойчивости следует вызвать программу POISK (которая уже без вмешательства программиста вызывает программы ZDVIK и STABIL).

Обращение должно иметь вид

CALL POISK (NP2, A, B, X, ITERS, EPS).

Здесь NP2 — входной параметр (должен до вызова получить значение  $n + 2$ , где  $n$  — степень исследуемого устойчивого многочлена); A — входной массив коэффициентов многочлена (при выходе коэффициенты сохраняются), B — рабочий массив (массивы A и B должны быть объявлены в основной программе с размерностью  $\geq n + 2$ ); X — степень устойчивости, входной параметр (на выходе программа печатает это значение X и погрешность его определения); ITERS — максимально допустимое число коррекций значения степени устойчивости (входной параметр); EPS — максимально допустимое значение погрешности определения степени устойчивости (входной параметр).

**П 2.3. Алгоритм нахождения запаса устойчивости по фазе.** Предполагая многочлен  $D(\lambda)$  (см. (П 2.2)) устойчивым, в П 2.2 найдем степень устойчивости X, как то значение сдвига аргумента вдоль действительной оси, при котором некоторый новый многочлен с действительными коэффициентами  $(D(\lambda - X))$  оказывается на границе устойчивости.

Аналогичным образом можно определить и запас устойчивости по фазе (применяя вместо сдвига аргумента его поворот), а именно: запас устойчивости по фазе многочлена  $D(\lambda)$  — это то значение угла поворота  $\varphi$  (рис.

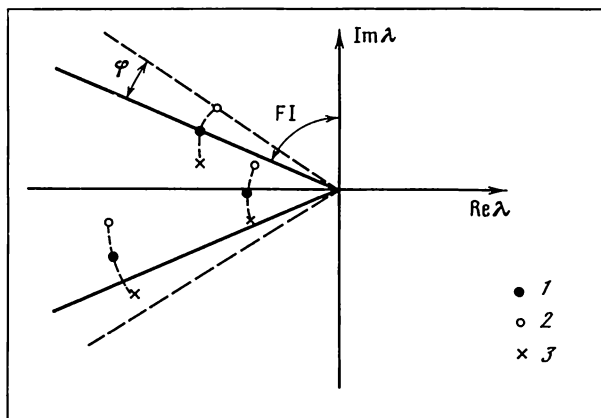


Рис. П.2.2. Поворот корней для поиска FI  
1 – корни  $D(\lambda)$ ; 2 – корни  $D(\lambda e^{i\varphi})$ ; 3 – корни  $D(\lambda e^{-i\varphi})$

П 2.2), при котором многочлен  $D_\varphi(\lambda) = D(\lambda e^{i\varphi}) D(\lambda e^{-i\varphi})$  оказывается на границе устойчивости (т.е. имеет хотя бы один корень на мнимой оси).

Найдем выражение коэффициентов многочлена  $D_\varphi(\lambda)$  по коэффициентам  $D(\lambda)$ . Имеем

$$\begin{aligned} D(\lambda e^{i\varphi}) D(\lambda e^{-i\varphi}) &= \sum_0^n a_{j_1} e^{i(n-j_1)\varphi} \lambda^{n-j_1} \sum_0^n a_{j_2} e^{-i(n-j_2)\varphi} \lambda^{n-j_2} = \\ &= \sum_0^{2n} \left( \sum_{j_1+j_2=j} e^{i(j_2-j_1)\varphi} a_{j_1} a_{j_2} \right) \lambda^{2n-j}, \end{aligned}$$

что дает для коэффициентов  $b_j$  нового многочлена формулы

$$b_j = \sum_{j_1+j_2=j} e^{i(j_2-j_1)\varphi} a_{j_1} a_{j_2}. \quad (\text{П } 2.10)$$

Очевидно, правая часть соотношения (П 2.10) — самосопряженное комплексное число и коэффициенты  $b_j$  действительны. Легко изменить формулы (П 2.10) так, чтобы все промежуточные вычисления содержали только вещественные числа.

По этому алгоритму составлена подпрограмма поворота аргумента UGOLFI. Вместе с подпрограммой POISKF (аналогичной по значению подпрограмме POISK разд. П 2.2) и подпрограммой STABIL она составляет блок программ нахождения запаса устойчивости по фазе (см. П 2.7).

Обращение имеет вид

CALL POISKF (NP2, NNP2, A, B, FI, ITERS, EPS),

где NP2 — входной параметр (равен  $n + 2$ , где  $n$  — степень многочлена  $D(\lambda)$ ); NNP2 — входной параметр (равен  $2n + 2$ ); A — входной массив коэффициентов  $D(\lambda)$ , начиная со старшего (при работе сохраняется, должен быть объявлен в основной программе как массив размерности  $\geq n + 2$ ); B — рабочий массив коэффициентов  $D_\varphi(\lambda)$  (должен быть объявлен в основной программе как массив размерности  $\geq 2n + 2$ ); FI —

запас устойчивости по фазе, измеряемый в градусах (выходной параметр), — при окончании работы подпрограммы POISKF печатается FI и погрешность его определения; ITERS — максимально допустимое число коррекций значения FI (входной параметр); EPS — максимально допустимое значение погрешности определения FI (входной параметр).

Поскольку при нахождении запаса устойчивости по фазе по исследуемому многочлену строится некоторый вспомогательный многочлен вдвое большей степени, то при высокой степени  $n$  многочлена рекомендуется для уменьшения погрешностей производить предварительную нормировку коэффициентов.

Проведенные расчеты показывают, что для хорошей сходимости оказывается достаточным 30–40 итераций (в отдельных случаях и 10). В рамках заданного числа итераций величина  $X$  определяется с большей точностью, нежели FI. Это легко понять, так как при вычислении FI необходимо работать с полиномом удвоенной степени по сравнению с исходным многочленом. Заметим, что время единичного расчета  $X$  и FI весьма мало. Это позволяет использовать предлагаемые программы и для параметрического анализа обсуждаемых линейных релаксационных характеристик  $X(\alpha)$  и FI( $\alpha$ ) (подобно тому как это делалось в 1.7.1 для самого правого отличного от нуля собственного значения  $\lambda_*$ ). При организации работы программ в цикле по  $\alpha$  будут получены искомые параметрические зависимости  $X(\alpha)$  и FI( $\alpha$ ). Более того, в отдельных случаях можно по характеристикам  $X$  и FI вычислять и  $\lambda_*$ . Однако всегда с помощью  $X$  и FI может быть построена область локализации собственных значений  $\lambda$ .

#### П 2.4. Текст подпрограммы анализа устойчивости

```

LOGICAL FUNCTION STABIL(NP2,COEF)
DIMENSION COEF(NP2)
STABIL=.FALSE.
IF(COEF(1).LE.0.) RETURN
IF(COEF(2).LE.0.) RETURN
COEF(NP2)=0.
NP1=NP2-1
I=3
1 J=2*I-3
  IF(J.GT.NP1) J=NP1
  K=2*I-2-J
2 COEF(J)=COEF(J)-COEF(J+1)*COEF(K)/COEF(K+1)
  J=J-1
  K=K+1
  IF(J.GE.I) GO TO 2
  IF(COEF(I).LE.0.) RETURN
  I=I+1
  IF(I.LE.NP1) GO TO 1
STABIL=.TRUE.
RETURN
END

```

## П 2.5. Тексты подпрограмм расчета степени устойчивости

```

SUBROUTINE POISK (NP2,A,B,X,ITERS,E,EPS)
DIMENSION A(NP2),B(NP2)
LOGICAL BOUND,STABIL
NP1=NP2-1
X=A(2)/((NP2-2.)*A(1))
XS=X
BOUND=.FALSE.
DO 3 I=1,ITERS
CALL ZDVIG(NP1,A,B,X)
IF (BOUND) XS=0.5*XS
XT=1.0
IF (STABIL (NP2,B)) GO TO 1
XT=-1.
BOUND=.TRUE.
1 X=X+XS*XT
IF (XS.GT.EPS) GO TO 3
PRINT 2,X,XS
2 FORMAT (8X,'X=',G12.6,'+-',G12.6)
RETURN
3 CONTINUE
X=X-XS
PRINT 4,X
4 FORMAT (8X,'X')',G12.6)
RETURN
END

```

C  
C  
C

```

SUBROUTINE ZDVIG (NP1,A,B,X)
DIMENSION A(NP1),B(NP1)
B(1)=A(1)
DO 2 I=2,NP1
B(I)=A(I)
J=I
1 B(J)=B(J)-X*B(J-1)
J=J-1
IF (J.GE.2) GO TO 1
2 CONTINUE
RETURN
END

```

## П 2.6. Тексты подпрограмм расчета запаса устойчивости по фазе

```

SUBROUTINE POISKF (NP2,NNP2,A,B,FI,ITERS,EPS)
DIMENSION A(NP2),B(NNP2)
LOGICAL BOUND,STABIL
NP1=NP2-1
NNP1=NNP2-1
FI=100.
FIS=0.5*FI
BOUND=.FALSE.
DO 3 I=1,ITERS

```

```

CALL UGOLFI(NP1,NNP1,A,B,FI)
IF (BOUND) FIS=0.5*FIS
FIT=1.
IF (STABIL(NNP2,B)) GO TO 1
FIT=-1.
BOUND=.TRUE.
1 FI=FI+FIS*FIT
  IF (FIS.GT.EPS) GO TO 3
  PRINT 2,FI,FIS
2 FORMAT(8X,'FI=',G12.6,'+-',G12.6)
  RETURN
3 CONTINUE
  RETURN
  END
C
C
C
SUBROUTINE UGOLFI(NP1,NNP1,A,B,FI)
DIMENSION A(NP1),B(NNP1)
FIR=0.01745329*FI
B(1)=A(1)*A(1)
B(2)=2.*A(2)*A(1)*COS(FIR)
B(3)=A(2)*A(2)+2.*A(3)*A(1)*COS(2.*FIR)
DO 3 I=3,NP1
  B0=A(I)*A(I-1)*COS(FIR)
  B1=0.5*A(I)*A(I)
  IF (I.EQ.NP1) GO TO 2
  IM2=I-2
  IF (IM2.GT.NP1-I) IM2=NP1-I
  DO 1 J=1,IM2
    B0=B0+A(I+J)*A(I-J-1)*COS((2*J+1)*FIR)
1  B1=B1+A(I+J)*A(I-J)*COS(2.*J*FIR)
  IF (2*I-1.LE.NP1) B1=B1+A(2*I-1)*A(I)*COS((2*I-2)*FIR)
2  B(2*I-2)=2.*B0
3  B(2*I-1)=2.*B1
  RETURN
  END

```

### Приложение 3

#### ПОСТРОЕНИЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ПОРТРЕТА МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

При построении и анализе моделей автоколебаний возникает ряд математических проблем. Это, прежде всего, вопросы автоматизации на основе ЭВМ поиска предельных циклов, параметрического анализа, построения фазовых портретов и бифуркационных кривых и т.д. Значительное продвижение в этом направлении сделано в работах [138, 236–238, 517–522] (см. также обзор [523] и монографии [524, 525]). Здесь<sup>1</sup> мы на примере модельного механизма автоколебательной каталитической реакции проиллюстрируем применение общей процедуры построения параметри-

<sup>1</sup> Приложение написано совместно с А.И. Хибником на основе работы [526].



ческого портрета динамической системы, развитой в НИВЦ АН СССР [517, 519–521, 523].

**Схема и модель.** В [284] предложен следующий простой механизм автоколебательной каталитической реакции:



где  $Z$  — активное место на поверхности катализатора;  $X, Y$  — адсорбированные вещества;  $(Z)$  — например, нереакционноспособная форма  $Z$  (или адсорбированного вещества). Концентрации веществ в газовой фазе предполагаются постоянными, и поэтому эти вещества в (П 3.1) не фигурируют. Схема (П 3.1) может быть проинтерпретирована как механизм окисления СО на платине (см., например, [35]), кинетическая модель которой детально исследована в цикле работ [158–162], где в реальной области параметров (температур и парциальных давлений  $O_2$  и СО в газовой фазе) построены области множественности стационарных состояний (ст.с.). Дополнительное рассмотрение так называемой буферной стадии 4) позволяет описать не только множественность ст.с., но и автоколебания [284].

Схеме (П 3.1) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x} &= 2k_1 z^2 - k_3 xy - 2k_{-1} x^2, \\ \dot{y} &= k_2 z - k_3 xy - k_{-2} y, \\ \dot{s} &= k_4 z - k_{-4} s, \end{aligned} \quad (\text{П } 3.2)$$

где  $z = 1 - x - y - s$ ;  $x, y, s$  — концентрации промежуточных веществ  $Z, X, Y, (Z)$  соответственно;  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций, куда в качестве сомножителей могут входить давления веществ в газовой фазе. Заметим, что

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{s}}{\partial s} < 0.$$

Поэтому трехмерный объем в фазовом пространстве системы уменьшается вдоль траектории. Кроме того, симплекс реакции

$$S_r = \{x, y, s: \quad x, y, s \geq 0, \quad x + y + s \leq 1\}$$

является инвариантным множеством системы (П 3.2), т.е. для начальных условий  $x(0), y(0), s(0) \in S_r$  траектория системы  $x(t), y(t), s(t)$  не покидает  $S_r$  для всех  $t > 0$ . Последнее гарантирует наличие у (П 3.2) автоколебаний (в широком смысле слова), если имеется единственное и неустойчивое ст.с. В [147, 284] показано, что единственное и неустойчивое ст.с. система (П 3.2) имеет, например, при значениях параметров:

$$\begin{aligned} k_1 &= 2,5, & k_{-1} &= 1, & k_2 &= 1, & k_{-2} &= 0,1, \\ k_3 &= 10, & k_4 &= 0,0675, & k_{-4} &= 0,022. \end{aligned}$$

В системе (П 3.2), вообще говоря, имеется 7 параметров:  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_4, k_{-4}$ . Однако наиболее наглядно представление результатов

на плоскости, т.е. в пространстве, каких-либо двух параметров. В данном приложении приводятся результаты построения параметрического портрета системы (П 3.2) в плоскости  $(k_2, k)$ ,  $k = k_{-4}/k_4$ , а также исследуются перестройки этого портрета при варьировании третьего параметра  $k_4$ . Остальные  $k_i$  фиксированы и равны указанным выше значениям.

Цель исследования состоит в том, чтобы выявить структуру разбиения пространства параметров системы (П 3.2) на области, отвечающие качественно различным типам динамического поведения, указать фазовый портрет для каждой области и описать все типы бифуркаций этого портрета, происходящие на ее границах. В решении данной задачи ведущая роль принадлежит нахождению и анализу бифуркаций максимальной коразмерности, равной 3 [519]. Алгоритм отыскания этих бифуркаций в пространстве параметров  $k_2, k, k_4$  будет состоять в следующем: 1) проведем однопараметрическое исследование ст.с. и предельных циклов и обнаружим их простейшие бифуркации при фиксированных значениях  $k_2$  и  $k_4$ ; 2) проведем двухпараметрическое исследование при фиксированном  $k_4$ , которое будет состоять в основном в построении линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 1, и отыскании на них точек дополнительного вырождения; 3) построим в пространстве трех параметров  $k_2, k, k_4$  набор линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 2, и найдем на них искомые точки бифуркаций коразмерности 3 ("точки максимального вырождения").

Для начала работы алгоритма необходимо найти в системе (П 3.2) хотя бы одно ст.с. или предельный цикл. Интегрирование системы (решение задачи Коши) при  $k_2 = 1$ ,  $k = 0,2$ ,  $k_4 = 0,0675$  дает устойчивое ст.с. с координатами  $x = 0,0072$ ,  $y = 0,4884$ ,  $s = 0,4204$ .

**Однопараметрическое исследование.** Первый шаг алгоритма — однопараметрическое исследование ст.с. и циклов с целью найти их простейшие бифуркации. Будем считать параметр  $k$  изменяемым (активным), а значения параметров  $k_2$  и  $k_4$  зафиксироваем в указанных выше значениях. Изучим эволюцию найденного ст.с. при изменении  $k$ , анализируя параллельно характер его устойчивости и фиксируя точки бифуркации.

На рис. П 3.1 схематически представлен график зависимости  $x$ -координаты ст.с. от параметра  $k$  для построенного семейства ст.с. в пространстве  $x, y, s, k$ . Найдены две точки бифуркации, связанные с переходом пары комплексно-сопряженных чисел через мнимую ось. Это бифуркации Андронова—Хопфа, приводящие к рождению предельного цикла. Однопараметрический анализ ст.с. на этом закончен; он указал нам на существование предельных циклов.

Однопараметрический анализ предельных циклов начинаем с анализа бифуркации рожденного цикла. При этом определяется, в какую сторону по параметру рождается цикл, характер его устойчивости и асимптотика цикла вблизи бифуркационного значения параметра. Вычисление показывает, что в обеих бифуркационных точках —  $k = k^{(1)}$  и  $k = k^{(2)}$  — ляпуновская величина, определяющая характер бифуркации, положительна, т.е. бифуркация докритическая, а родившийся цикл — неустойчивый (точнее, седловой: один мультипликатор расположен внутри единичной окружности, другой — вне). Далее, исходя из асимптотики, прослеживается эволюция обоих родившихся циклов.

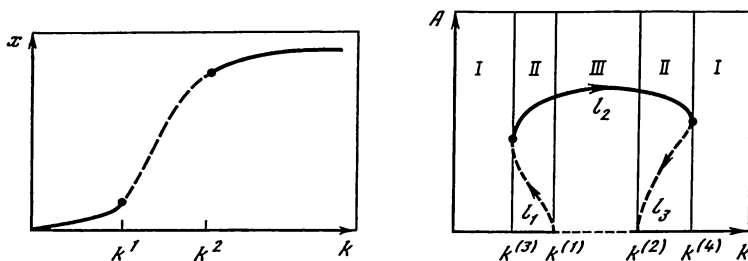


Рис. П.3.1. Схематическое изображение зависимости  $x$ -координаты ст.с. системы (П.3.2) от параметра  $k$

Сплошная линия отвечает устойчивому стационару; штриховая — неустойчивому

Рис. П.3.2. Зависимость амплитуды предельного цикла системы (П.3.2) от параметра  $k$

Устойчивый цикл обозначен сплошной линией; неустойчивый — штриховой. При  $k_2 = 1$ ,  $k_4 = 0,0675$  имеют место следующие критические значения параметра  $k$ :  $k^{(1)} = 0,3262$ ,  $k^{(2)} = 0,3645$  — нейтральное ст.с.,  $k^{(3)} = 0,3245$ ,  $k^{(4)} = 0,3657$  — кратный цикл

Вычисления показывают, что эти циклы принадлежат одному и тому же связному семейству циклов (рис. П.3.2); иначе говоря, начав движение по семейству циклов в одной бифуркационной точке, мы заканчиваем его во второй. При этом сначала от  $k^1$  до  $k^3$  отслеживается ветвь седловых циклов  $l_1$ , затем от  $k_3$  до  $k_4$  — ветвь устойчивых циклов  $l_2$  и далее от  $k_4$  до  $k_2$  — ветвь седловых циклов  $l_3$  (области I–III характеризуют разное динамическое поведение системы).

Суммируем результаты однопараметрического анализа.

1. Прослежена непрерывная эволюция ст.с.; найдены две бифуркационные точки  $k^{(1)}$  и  $k^{(2)}$ , в которых от ст.с. ответвляется цикл; других бифуркаций ст.с. нет.

2. Построена асимптотика цикла и прослежена его непрерывная эволюция, "связывающая" две бифуркационные точки рождения (и исчезновения) цикла на ст.с. Обнаружены еще две бифуркации коразмерности 1, отвечающие слиянию пары циклов. Других бифуркаций циклов, приводящих, в частности, к рождению новых изолированных инвариантных множеств, нет.

3. Найденные бифуркационные точки разбивают диапазон изменения параметра  $k$  на пять областей (интервалов); соответствующие фазовые портреты приведены на рис. П.3.3<sup>2</sup>.

С содержательной точки зрения непрерывный однопараметрический анализ, отправной точкой которого было найденное интегрированием устойчивое ст.с., позволил обнаружить устойчивые колебания и установить, что механизм их рождения при потере устойчивости ст.с., а также механизм их исчезновения (при слиянии двух циклов) являются "жесткими" (малые изменения параметра вблизи критических значений приводят к "скачкообразному" переходу с одного устойчивого режима на дру-

<sup>2</sup> Здесь и далее мы пользуемся плоским схематическим изображением фазовых портретов системы (П.3.2); в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа, ст.с. и циклы всегда устойчивы.

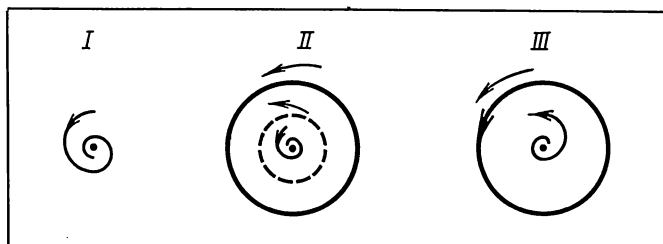


Рис. П.3.3. Набор фазовых портретов системы (П.3.2), полученных при однопараметрическом исследовании

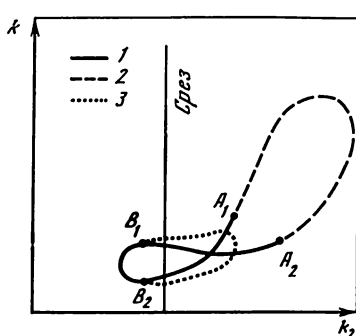


Рис. П.3.4. Линия нейтральности (кривая 1–2) и линия кратных циклов (кривая 1–3)

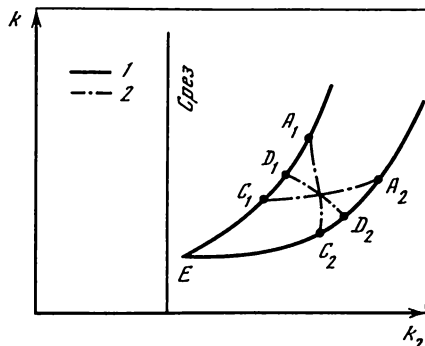


Рис. П.3.5. Линия кратности (кривая 1) и линии петель сепаратис (кривая 2)

гой). В области II (см. рис. П 3.2) имеются два альтернативных устойчивых режима — равновесный и колебательный; при изменении параметра  $k$  можно наблюдать гистерезисные явления, непосредственно связанные с ”жесткими” бифуркациями.

**Двупараметрическое исследование.** Перейдем теперь к двупараметрическому анализу, добавив к числу активных параметров  $k_2$ . На этом этапе необходимо изучить бифуркационное множество коразмерности 1, т.е. набор бифуркационных линий на плоскости параметров  $k_2, k$ , и найти все бифуркации коразмерности 2.

Из однопараметрического анализа известны четыре бифуркационные точки коразмерности 1. Восстановим проходящие через них бифуркационные линии. Оказывается, что таких линий две (рис. П 3.4): каждая содержит пару найденных ранее однопотипных бифуркационных точек<sup>3</sup>.

На линии нейтральности ст.с., отвечающей бифуркации рождения цикла, имеются четыре точки, где некоторые неравенства, выделяющие случай общего положения в этой бифуркации, превращаются в равенства. По определению, это точки бифуркаций коразмерности 2. Рассмотрим их подробнее.

Точки  $A_1$  и  $A_2$  выделяются тем условием, что в них действительная часть ”критических” собственных чисел обращается в нуль, т.е. в момент бифур-

<sup>3</sup> Вертикальная линия на рис. П 3.4, П 3.5 указывает место, где было проведено однопараметрическое исследование.

кации имеются два нулевых собственных числа (с жордановой клеткой). Точки  $A_1$  и  $A_2$  разделяют линию нейтральности, формально определенную условием  $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$  ( $\lambda_1, \lambda_2$  — собственные числа), на два участка (см. рис. П 3.4). Участок, изображенный линией 1, отвечает комплексным  $\lambda_{1,2}$ , и при пересечении этого участка линией нейтральности происходит рождение (или исчезновение) предельного цикла. Кривая 2 отвечает действительным  $\lambda_{1,2}$  и, вообще говоря, бифуркационной не является, однако может содержать отдельные точки бифуркаций коразмерности 2.

Через точку  $A_1(A_2)$  проходит линия кратности 2, отвечающая слиянию двух ст.с. Кроме того, точка  $A_1(A_2)$  является концевой для линии петли сепаратисы седла, соответствующей разрушению предельного цикла через обращение его периода в бесконечность. Таким образом, мы имеем возможность "зацепиться" еще за четыре бифуркационные линии.

В точках  $B_1$  и  $B_2$  обращается в нуль первая ляпуновская величина. В этих точках "мягкий" тип бифуркации рождения цикла сменяется на "жесткий". Точки  $B_1$  и  $B_2$  являются концевыми для линии кратных циклов.

Итак, из найденных при однопараметрическом анализе точек восстановлена линия нейтральности и линия кратных циклов (см. рис. П 3.4). Линия нейтральности замкнута, она содержит четыре точки бифуркаций коразмерности 2:  $A_1, A_2, B_1, B_2$ . Линия кратности циклов смыкается с линией нейтральности в точках  $B_1$  и  $B_2$ , других бифуркационных точек на ней нет.

Восстановим линии кратности, проходящие через точки  $A_1$  и  $A_2$ . Снова оказывается, что точки  $A_1$  и  $A_2$  лежат на одной линии кратности (рис. П 3.5) и на ней имеется еще пять точек бифуркаций коразмерности 2.

Точка  $E$  (точка возврата, "уголок" на линии кратности) определяется условием трехкратности стационарного состояния (в отличие от двукратности во всех остальных точках этой линии). Заметим, что внутри угла, образованного линией кратности, имеется три ст.с.; все они сливаются в точке  $E$ .

Участки  $(C_1, D_1)$  и  $(C_2, D_2)$  на линии кратности связаны с бифуркацией рождения (исчезновения) цикла через траекторию, двоякоасимптотическую к кратному ст.с. (т.е. стремящуюся к нему как при  $t \rightarrow -\infty$ , так и при  $t \rightarrow +\infty$ )<sup>4</sup>. Из точек  $C_1, C_2, D_1, D_2$  выходят линии петли сепаратисы седла (см. рис. П 3.5).

Теперь осталось восстановить линии петель сепаратис седел. Рисунок П 3.5 показывает, что имеются три линии петель, соединяющие пары точек  $A_1-C_2, A_2-C_1$  и  $D_1-D_2$ , причем первые две линии отвечают так называемым малым петлям, охватывающим одно ст.с., а третья линия — большой петле, охватывающей несколько ст.с. Все три линии пересекаются в точке  $M$ . Это точка бифуркации коразмерности 2, определяемая одномерным замыканием двух сепаратис седла (образуется сепаратисный контур типа восьмерки).

<sup>4</sup> Эта бифуркация также характеризуется стремлением периода цикла к бесконечности, однако значительно более быстрым, чем в случае петли седла: в первом случае асимптотика периода корневая, во втором — логарифмическая.

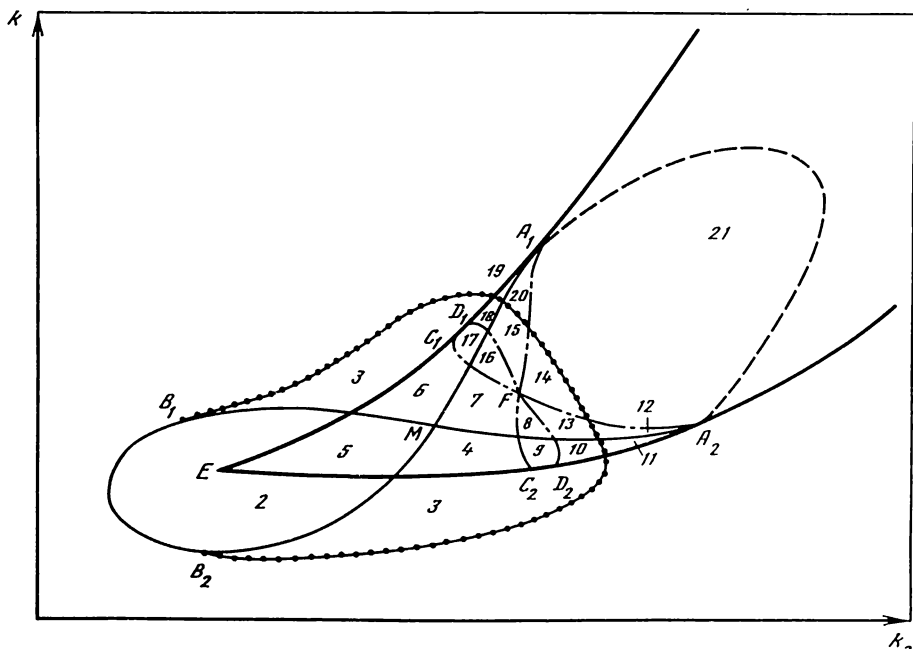


Рис. П.3.6. Параметрический портрет системы (П.3.2) на плоскости параметров  $(k_2, k)$   
 1–21 — области различного динамического поведения системы. Координаты некоторых характерных точек:

|       | $k_2$  | $k$    |     | $k_2$  | $k$    |
|-------|--------|--------|-----|--------|--------|
| $A_1$ | 1,1612 | 0,7223 | $E$ | 1,0064 | 0,3560 |
| $A_2$ | 1,4176 | 0,9713 | $F$ | 1,0687 | 0,4276 |
| $B_1$ | 0,9243 | 0,3059 | $M$ | 1,0628 | 0,42   |
| $B_2$ | 0,8913 | 0,2325 |     |        |        |

Связное множество бифуркационных линий на плоскости параметров  $k_2$  и  $k$ , таким образом, полностью восстановлено. При этом найдены десять точек бифуркаций коразмерности 2. Имеется также ряд бифуркаций коразмерности  $1 + 1$ , на которых мы подробно не останавливаемся. Полное разбиение плоскости параметров на области однотипного поведения достигается наложением всех найденных бифуркационных линий (рис. П.3.6). Набор соответствующих этим областям фазовых портретов (рис. П.3.7) получается из анализа бифуркаций, происходящих на линиях и в окрестности точек коразмерности 2, а также соображений непрерывности.

Следует еще раз подчеркнуть, что как однопараметрический, так и двухпараметрический анализ основан на изучении семейств инвариантных множеств в фазово-параметрическом пространстве. В последнем случае каждая бифуркационная линия получена проектированием найденного подсемейства особых инвариантных множеств (т.е. удовлетворяющих определенным условиям вырождения) на плоскость параметров. Для построения линии кратности изучалось семейство ст.с. с нулевым собственным числом  $\lambda = 0$ , для линии нейтральности — стационары с нейтральной парой собственных чисел  $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$  ( $\lambda_{1,2}$  чисто мнимые или действительные), для линии

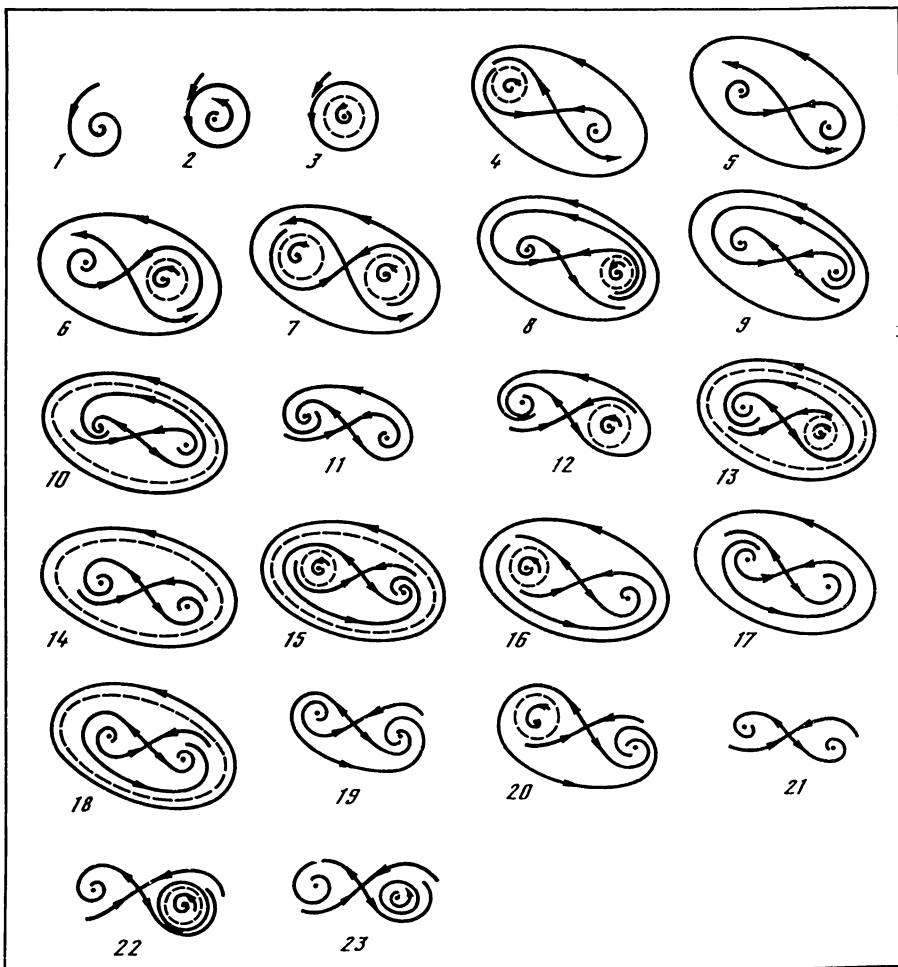


Рис. П.3.7. Набор фазовых портретов системы (П.3.2)  
1–23 — типы динамического поведения системы

кратных циклов — циклы с единичным множителем  $\mu = 1$ , для линии петли сепаратисы — седловые ст.с. с петлей сепаратисы.

Преимущество этого подхода, как уже говорилось, состоит в том, что при переходе в фазово-параметрическое пространство исчезают многие геометрические особенности (точки возврата, самопересечения и т.п.), характерные для бифуркационных линий (см. рис. П 3.6). С другой стороны, изучая семейства в фазово-параметрическом пространстве, мы часто не подозреваем о существовании этих особенностей: например, точка самопересечения на линии нейтральности<sup>5</sup> (см. рис. П 3.4) "замечается" лишь тогда, когда эта линия полностью изображена на плоскости параметров.

<sup>5</sup> Это есть бифуркационная точка коразмерности 1+1.

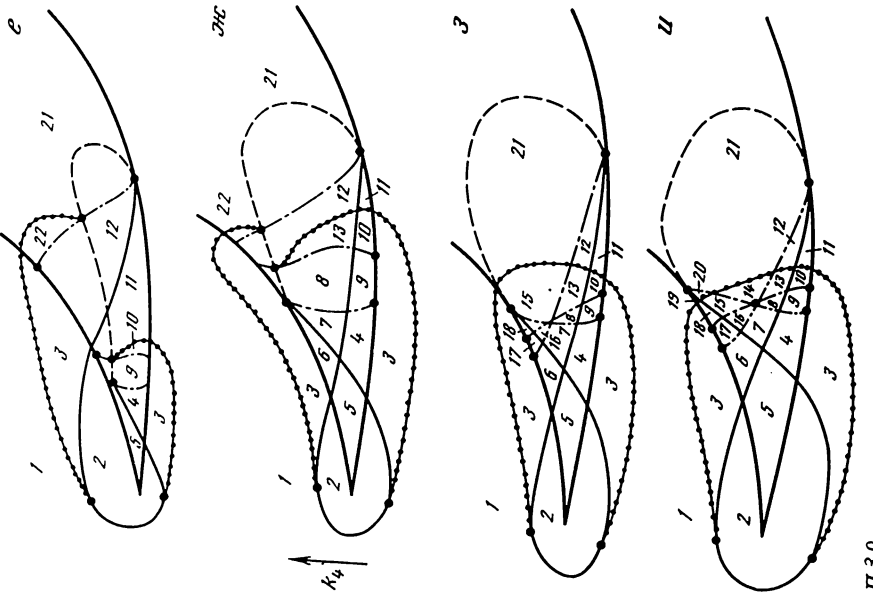


Рис. П.3.9.

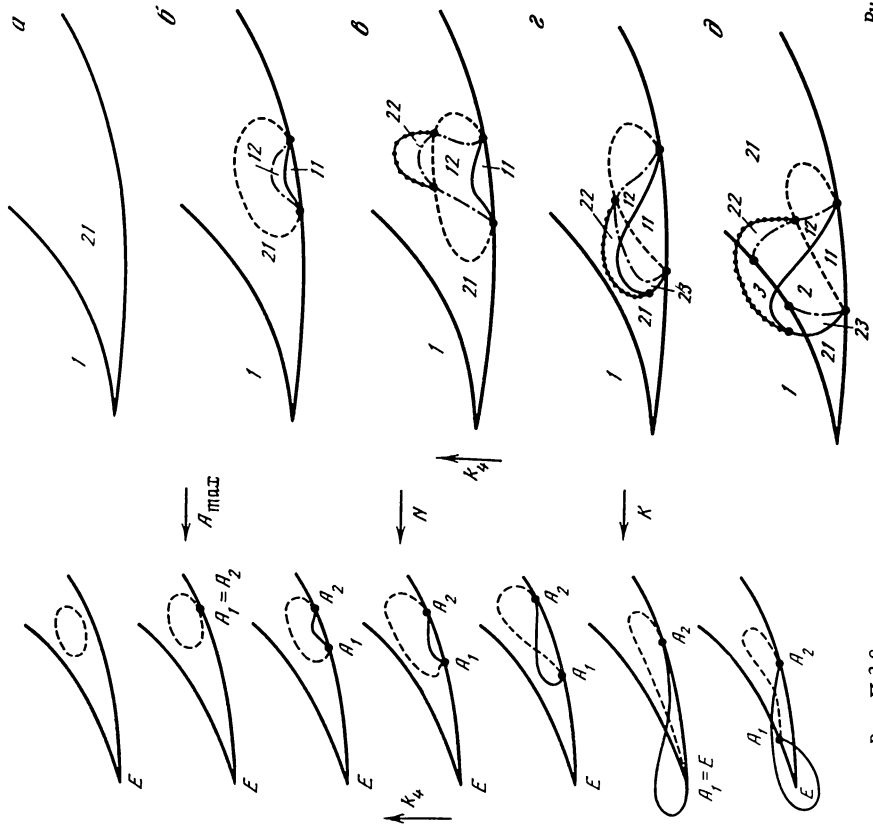


Рис. П.3.8.



Выделим несколько наиболее важных содержательных результатов двупараметрического исследования:

- 1) найдена область множественности ст.с.;
- 2) уточнена область колебательной динамики, выяснено, что возникновение колебаний может быть как "мягким", так и "жестким";
- 3) обнаружены несколько типов множественности устойчивых режимов: ст.с.—ст.с., ст.с.—колебания, ст.с.—ст.с.—колебания; последний случай дает яркий пример взаимодействия триггерной и автоколебательной динамики.

**Трехпараметрическое исследование.** Наша цель теперь — построить в пространстве параметров  $k_2$ ,  $k$ ,  $k_4$  связную сеть линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 2, и найти на них точки бифуркаций коразмерности 3. Линии будем проводить через известные точки бифуркаций коразмерности 2. Анализ найденных бифуркаций коразмерности 3 может обнаружить существование еще каких-либо бифуркационных линий коразмерности 2; эти линии также должны быть построены.

Начнем с точек  $A_1$ ,  $A_2$  (см. рис. П 3.6). Эти точки связаны одной линией бифуркации коразмерности 2, назовем ее  $A$ -линией. На  $A$ -линии имеются три точки бифуркаций коразмерности 3 —  $K$ ,  $N$  и  $S$  (рис. П 3.8). Точки  $K$  и  $N$  отвечают дополнительному вырождению ст.с. с двумя нулевыми собственными числами — обращению в нуль коэффициентов нормальной формы. В точке  $S$  характер ст.с. не изменяется, но появляется двоякоасимптотическая к нему траектория, т.е. образуется петля сепаратрисы.

Вырождения в точках  $K$  и  $N$  можно описать более наглядно на языке плоских "срезов" трехмерного параметрического портрета, поскольку эти вырождения отвечают качественным изменениям в структуре и взаимном расположении линий кратности и нейтральности. Рассмотрим серию плоских  $(k_2, k)$ -срезов при различных значениях  $k_4$  (см. рис. П 3.8). При уменьшении  $k_4$  имеют место следующие перестройки: 1) появление общей точки у линии кратности и нейтральности ( $A_{\max}$ ), расщепляющейся затем на две точки касания этих линий  $A_1$  и  $A_2$ ; 2) образование "уголка" на линии нейтральности ( $N$ ), приводящее далее к самопересечению этой линии; 3) прохождение линии нейтральности через "уголок" на линии кратности ( $K$ ), порождающее окончательную структуру, характерной чертой которой является расположение точек  $A_1$  и  $A_2$  на "разных сторонах" линии кратности.

Замечательным образом оказывается, что все другие бифуркационные линии в пространстве  $k_2$ ,  $k$ ,  $k_4$  связаны с точками  $K$ ,  $N$  и  $S$ .  $B_1$ -линия (проходящая через точку  $B_1$ ) оканчивается в точке  $N$ .  $B_2$ -линия оканчивается в точке  $K$ .  $E$ -линия проходит через точку  $K$ .  $D$ -линия, связывающая точки  $D_1$  и  $D_2$ , и  $S$ -линия, связывающая точки  $C_1$  и  $C_2$ , проходят через точки  $K$  и  $S$ .  $F$ -линия оканчивается в точке  $S$ .

Бифуркационные диаграммы в точках  $K$ ,  $N$  и  $S$  [519] указывают на еще одну бифуркацию коразмерности 2 — "нейтральность" петли сепаратрисы седла. Эта бифуркация петли определяется условием  $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ , где  $\lambda_{1,2}$  —

←  
*Рис. П.3.8.* Перестройки взаимного расположения линии кратности и линии нейтральности на плоскости  $(k_2, k)$  при изменении параметра  $k_4$

$A_{\max}, N, K$  — бифуркационные случаи

*Рис. П.3.9.* Эволюция плоского параметрического портрета системы (П.3.2) при изменении параметра  $k_4$

действительные собственные числа в седле, и возникает на плоскости параметров при пересечении линии петли сепаратрисы седла с линией нейтральности этого же седла. В пространстве параметров данной бифуркации отвечает  $P$ -линия, которая оканчивается в точках  $K$  и  $N$  и проходит через точку  $S$ . На участке  $KSP$ -линии нейтральная петля — "большая", на участке  $SN$  — "малая".

На всех найденных линиях, за исключением  $E$ -линии, диапазон изменения параметра  $k_4$  ограничен сверху. Максимальное значение достигается в некоторой внутренней точке для линий  $A, P, C, D$  и в концевой точке для линий  $B_1, B_2, F$ .

Итак, восстановлено связное множество линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 2 в пространстве параметров  $k_2, k, k_4$ . На этих линиях обнаружены всего три точки дополнительного вырождения —  $K, N$  и  $S$ .

Интерпретация результатов трехпараметрического исследования не столь очевидна, как в случае двух параметров, когда найденные линии естественным образом разбивают плоскость параметров на области. В данной ситуации мы будем опираться на плоские  $(k_2, k)$ -срезы параметрического портрета. Для построения серии "типичных" срезов необходимо разбить полуось  $k_4 > 0$  на интервалы так, чтобы каждому из интервалов отвечал один плоский параметрический портрет.

В разбиении участвуют: 1) точки бифуркаций коразмерности 3; 2) точки экстремумов по  $k_4$  на линиях бифуркаций коразмерности 2; 3) точки экстремумов по  $k_4$  на бифуркационных поверхностях; 4) точки бифуркаций коразмерности  $2+1$  и  $1+1+1$ . Наиболее существенные перестройки плоского параметрического портрета происходят в случае, когда параметр  $k_4$  проходит через критические значения, отвечающие точкам первых трех типов, поскольку эти перестройки связаны с возникновением или исчезновением бифуркационных линий и точек бифуркаций коразмерности 2. Проведенный анализ позволяет указать последовательность точек первых двух типов на оси  $k_4$ :

$$S = P'_{\min} = F_{\max}, K = D_{\max} = B_2 \max = D'_{\max}, C_{\max}, N = B_1 \max = P''_{\min}, P''_{\max}, A_{\max}$$

(индексы  $\max$  и  $\min$  обозначают точки максимума и минимума по  $k_4$  на соответствующей линии). Точка третьего типа в системе (П 3.2), по-видимому, одна — экстремум на поверхности нейтральных стационаров, — и она занимает на оси  $k_4$  крайнее правое положение. Точек четвертого типа, очевидно, гораздо больше, чем первых трех, и их положение заранее неизвестно. Это не суть важно, поскольку соответствующие им перестройки возникают "с необходимостью" уже в процессе построения серии срезов.

Результат такого построения представлен на рис. П 3.9 (фазовые портреты см. рис. П 3.7). Отметим, что несколько идущих подряд бифуркаций коразмерности  $2+1$  и  $1+1+1$  слиты здесь в одну. Удивительной на первый взгляд чертой данной серии плоских параметрических портретов является их постепенное усложнение при уменьшении  $k_4$ ; оно проявляется, например, в увеличении числа бифуркационных линий. Эта упорядоченность есть отражение особого расположения бифуркационных поверхностей в трехмерном пространстве параметров: диапазон изменения  $k_4$  на всех поверх-

ностях, кроме поверхности кратных стационаров<sup>6</sup>, ограничен сверху некоторым максимальным значением, различным для разных поверхностей. При уменьшении  $k_4$  число пересекаемых поверхностей увеличивается, что и приводит к увеличению числа бифуркационных линий на плоских портретах. Заметим, что последний, самый сложный портрет этой серии почти полностью охватывает все предыдущие, в том смысле, что на нем представлены почти все типичные области — 21 и 23.

Проведенное трехпараметрическое исследование является менее полным, чем одно- и двухпараметрическое. Во-первых, бифуркации коразмерности 3 изучены на сегодняшний день заметно хуже, нежели бифуркации коразмерностей 1 и 2. Поэтому нельзя быть уверенным, что не упущены какие-либо линии бифуркаций коразмерности 2 и точки бифуркаций коразмерности 3, хотя это и мало вероятно. Во-вторых, многие линии бифуркаций коразмерности 2 не имеют "естественного" завершения в точках бифуркации коразмерности 3, поскольку выходят на границу  $k_4 = 0$  положительного октанта, который только и рассматривается из содержательных соображений. Заметим, что в случае двух параметров —  $k_2$ ,  $k$  — все бифуркационные линии оказались лежащими внутри положительного квадранта.

Значительный интерес представляет рассмотрение предела  $k_4 \rightarrow 0$ . Формально можно считать, что при  $k_4 = 0$  система (П 3.2) имеет второй порядок, а  $z$  играет роль параметра. Это, однако, не вполне правильно, поскольку при  $k_4 \rightarrow 0$  период колебаний в системе стремится к бесконечности. Сделаем замену времени  $t' = k_4 t$ . Тогда при  $k_4 \ll 1$  появляется малый параметр при производных в первых двух уравнениях системы (П 3.2); колебания становятся релаксационными при относительном постоянстве периода. Систему (П 3.2) при  $k_4 \ll 1$  естественно, таким образом, рассматривать как сингулярное возмущение случая  $k_4 = 0$ . Вопрос о рождении параметрического портрета (см. рис. П 3.6) "целиком" в результате сингулярного возмущения является открытым.

Можно ли продолжить исследование системы (П 3.2), добавив четвертый параметр и перейдя к построению линий бифуркаций коразмерности 3? Какие результаты при этом следует ожидать? Формальных ограничений к продолжению движения по коразмерностям нет. Фактические затруднения связаны с недостаточностью сведений о бифуркациях коразмерности 3, не говоря уже о бифуркациях коразмерности 4, которые представляют основной интерес в четырехпараметрическом исследовании. Кажется правдоподобной гипотеза о том, что в системе (П 3.2) имеется всего одна бифуркация коразмерности 4 (для сравнения вспомним, что найдены десять бифуркаций коразмерности 2 и три бифуркации коразмерности 3). Эта бифуркация коразмерности 4 связана с нарушением обоих условий невырожденности в стационарном состоянии с двумя нулевыми собственными числами. Соответствующая точка лежит на линиях бифуркаций коразмерности 3, проходящих через точки  $K$ ,  $N$  и  $S$ .

**Обсуждение.** Итак, намеченная вначале программа полностью выполнена. Трехмерное пространство параметров разбито на 23 области. Соответствующие фазовые портреты (см. рис. П 3.7) показывают, что одновременно могут существовать не более трех ст.с. и трех циклов. Из них устойчивыми

<sup>6</sup>Уравнения, определяющие эту поверхность, не зависят от  $k_4$ .

могут быть два ст.с. и один цикл, причем реализуются все мыслимые комбинации устойчивых режимов: ст.с.—ст.с., ст.с.—цикл, ст.с.—ст.с.—цикл. Разрушение стационарного режима происходит двумя способами: через слияние ст.с. и через потерю устойчивости, которая может быть как мягкой, так и жесткой. Разрушение колебательного режима возможно в трех вариантах: через уменьшение амплитуды колебаний нуля, через слияние двух периодических траекторий, через неограниченный рост периода колебаний при относительно постоянной амплитуде (здесь возможны два случая, резко различающихся скоростью роста периода вблизи критического значения параметра). В некотором смысле основными механизмами рождения и разрушения колебаний являются соответственно жесткая потеря устойчивости ст.с. и слияние устойчивого и неустойчивого периодических движений.

Следует отметить, что все перечисленные выше бифуркации могут быть реализованы в системах второго порядка. Имеется много примеров динамических систем на плоскости, в которых не только отдельные бифуркации, но и весь набор фазовых и периодических портретов весьма близок к рассмотренному нами. Трехмерность фазового пространства системы (П 3.6) позволяет ожидать и чисто трехмерные бифуркации, например удвоение периода колебаний, приводящее при накоплении удвоений к развитию квазистохастичности. Однако проведенное исследование подобных бифуркаций не обнаружило.

Динамика системы (П 3.2) в значительной мере определяется скоростями реакций "буферной" стадии. При больших скоростях в "буферной" стадии быстро достигается равновесие ("квазистационарное состояние"), и дальнейшая динамика процесса описывается первыми двумя уравнениями (П 3.2). Это означает, что при больших  $k_4$ ,  $k_{-4}$  автоколебания невозможны и система (П 3.2) обладает лишь триггерными свойствами. В случае малых скоростей, наоборот, первые два уравнения (П 3.2) обеспечивают "быстрое" достижение "квазистационарного состояния", а "медленное" движение происходит в силу третьего уравнения. Неединственность "квазистационарного состояния" приводит к чередованию участков "быстрого" и "медленного" движений, т.е. к релаксационным колебаниям.

Проведенное исследование добавляет к этой априорной картине ряд существенных деталей. "Большие" скорости начинаются с  $k_4^* \approx 0,18$ ; при  $k_4 > k_4^*$  параметрический портрет (см. рис. П 3.9, а) не зависит от  $k_4$  и содержит лишь линию слияния ст.с., выделяющую область множественности ст.с. "Малым" скоростям отвечает диапазон  $k_4 < k_4^{**}$ , характеризующийся параметрическим портретом (см. рис. П 3.9, и), который в существенных чертах также не зависит от  $k_4$ . Здесь мы имеем автоколебания, нетривиальную множественность устойчивых режимов (например, ст.с. — ст.с. — автоколебания), сложную структуру областей притяжения и переходных процессов. Кроме того, в данном диапазоне система демонстрирует развитые бифуркационные возможности, в частности мягкий и жесткий механизмы рождения и разрушения стационарных и автоколебательных режимов.

При переходе от "больших" скоростей к "малым" все основные перестройки динамики системы, приводящие к ее заметному усложнению, происходят в диапазоне  $[k_4^{**}, k_4^*]$  (см. рис. П 3.9). Этот диапазон оказы-

вается весьма узким:  $\sim 10^{-2}$ , так что "большие" и "малые" скорости различаются скорее не по величине, а по характерной параметрической структуре. Подчеркнем, что все ключевые моменты перестройки параметрической структуры в диапазоне  $[k_4^{**}, k_4^*]$  связаны с бифуркациями высоких коразмерностей ст.с.

На приведенных нами рисунках в силу их схематичности недостаточно отражен тот факт, что области сложного поведения в системе (П 3.2) имеют характерную вытянутую форму и являются весьма узкими. Так, область автоколебаний (см. рис. П 3.6) имеет ширину  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  при длине  $\sim 1$ . Еще на один порядок уже область, где устойчивые колебания сосуществуют с устойчивыми ст.с. (одним или двумя). Вообще узость зон сложного поведения является скорее правилом, чем исключением, что подтверждается большим числом примеров. Это обстоятельство следует учитывать при проведении экспериментальных исследований, имеющих целью обнаружение сложной, в частности колебательной динамики в химических системах.

Математическое объяснение узких зон связано со специальной структурой бифуркаций высоких коразмерностей. Заметим, что предложенный алгоритм позволяет обнаруживать области сложного поведения вне зависимости от их размеров и в некотором смысле специально нацелен на обнаружение таких областей, поскольку они всегда имеют место вблизи бифуркаций высоких коразмерностей. В любом случае проведение достаточно полного исследования модели позволяет дать необходимые "подсказки" для эксперимента, т.е. указать, где следует искать те или иные режимы.

При экспериментальной проверке модели (П 3.2) следует иметь в виду неоднозначность результата некоторых динамических и параметрических воздействий на систему. Так, при переходе из области 8 в область 9 (см. рис. П 3.6) правое ст.с жестко теряет устойчивость, и система либо переходит в другое ст.с., либо возникают автоколебания. Такого рода неоднозначность поведения системы, приводящая к установлению одного из нескольких альтернативных динамических режимов, называется динамической определенностью [527]. Чувствительность переходного процесса к малым неконтролируемым флуктуациям приведет в реальной ситуации к тому, что результаты серии идентичных экспериментов будут обладать вероятностными свойствами.

Динамическая неопределенность имеет место также при переходе из области 16 в область 17 и при переходе из области 14 в область 21, причем в последнем случае жесткий срыв автоколебаний приводит к стабилизации системы в одном или двух устойчивых ст.с.

Таким образом, проведенный параметрический анализ показывает большое разнообразие динамического поведения относительно простой кинетической модели (П 3.2). На плоскости двух параметров  $(k_2, k)$  построены линии локальных и нелокальных бифуркаций и изучена перестройка этого параметрического портрета при варьировании третьего параметра  $k_4$ . Всего обнаружено 23 типа фазового портрета исходной системы.

Мы здесь не касались вычислительной стороны проблемы. Она заслуживает отдельного рассмотрения. Основное внимание было уделено методике построения параметрического портрета. Были выделены узловые моменты при одно-, двух- и трехпараметрическом анализе. Нахождение характерных

точек бифуркаций высокой коразмерности позволяет численно строить бифуркационные линии, разделяющие на плоскости области с разными типами фазового портрета исходной динамической системы.

Распространение описанного подхода на более сложные системы позволяет получить инструмент детального (хотя, может быть, и не исчерпывающего) параметрического анализа кинетических моделей конкретных химических реакций.

## Приложение 4

### ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ СИСТЕМ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

При моделировании критических явлений важной составной частью исследований является параметрический анализ используемых нелинейных моделей. Созданию соответствующего математического обеспечения посвящены работы [236–238, 517] (см. также [523, 524]). В данном разделе, следуя [236], мы дадим описание достаточно простого алгоритма и программы расчета зависимости от параметра решения системы  $n$  нелинейных уравнений. Другие с большими возможностями программные средства развиты в НИВЦ АН СССР [237, 238, 523].

**Алгоритм.** Рассматривается задача расчета зависимости решения  $x = (x_1, \dots, x_n)$  системы уравнений

$$\begin{aligned} f_1(x_1, \dots, x_n, \alpha) &= 0, \\ &\dots\dots\dots \\ f_n(x_1, \dots, x_n, \alpha) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{П.4.1})$$

от параметра  $\alpha$ . Для этого используется модифицированный метод Давиденко [528] в сочетании с методом Ньютона и формулами интегрирования Адамса. Чтобы установить зависимость  $x(\alpha)$ , систему соответствующих дифференциальных уравнений можно записать так:

$$\frac{dx}{dt} = -J^{-1}(x, \alpha) \frac{\partial f}{\partial \alpha}, \quad x(\alpha_0) = x_0, \quad (\text{П.4.2})$$

где

$$J = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right\}, \quad \frac{\partial f}{\partial \alpha} = \left( \frac{\partial f_1}{\partial \alpha}, \dots, \frac{\partial f_n}{\partial \alpha} \right), \quad f(x_0, \alpha_0) = 0.$$

Если  $J(x(\alpha), \alpha)$  — регулярная матрица для интервала  $(\alpha_0, \alpha_1)$ , то  $x(\alpha)$  получается интегрированием (П.4.2) и удовлетворяет

$$f(x(\alpha), \alpha) = 0, \quad \alpha \in (\alpha_0, \alpha_1). \quad (\text{П.4.3})$$

Однако в точках ветвления матрица  $J$  сингулярна и процедура интегрирования, описанная выше, не может быть использована. Следовательно, метод должен учитывать и точки ветвления, т.е. оценивать полную зависимость  $x(\alpha)$ , которая является непрерывной гладкой кривой в  $(n+1)$ -мерном пространстве  $(x, \alpha)$ . Параметризация решения относительно длины



решения от точного  $x(t)$ . Поэтому, чтобы улучшить вычисленное решение, для переменных  $x = (x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_{n+1})$  применяется метод Ньютона:

$$x'_{\text{нов}} - x'_{\text{стар}} = -J_k^{-1} f.$$

Высокая точность численного интегрирования понижает затраты времени из-за небольшого числа ньютоновских итераций. Особенности индивидуального параметра подпрограммы DERPАР даны в основной подпрограмме.

Частный вид уравнения (П 4.1) должен быть оформлен как подпрограмма FCTN.

Чтобы проиллюстрировать конструкцию подпрограммы FCTN, ниже приведен пример для системы двух нелинейных уравнений

$$f_1 = 2 k_1 p_1 (1 - x_1 - x_2)^2 - 2 k_{-1} x_1 - k_3 x_1 x_2 = 0,$$

$$f_2 = k_2 p_2 (1 - x_1 - x_2) - k_{-2} x_2 - k_3 x_1 x_2 = 0,$$

которая отвечает рассмотренной выше в разд. 2.6 кинетической модели реакции окисления CO на платине. Параметры  $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/RT)$ ,  $p_1, p_2$  приводятся в распечатке программы. В рассмотренном ниже примере ее работы строятся зависимости  $x_1(T)$ ,  $x_2(T)$ .

Описанная программа может быть использована при вычислении зависимости решения от параметра для систем нелинейных уравнений, для задач с обыкновенными дифференциальными уравнениями с нелинейными граничными данными и для другого типа уравнений [524].

### Тексты подпрограмм движения по параметру

```

SUBROUTINE DERPАР(N,X,XLOW,XUPP,EPS,W,INITAL,ITIN,HH
*
*           ,HMAX,PREF,NDIR,E,MXADMS,NCORR,NCRAD
*           ,NOUT,OUT,MAXOUT,NPRNT)
C
C  ПОЛУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РЕШЕНИЯ X(ALFA) УРАВНЕНИЯ
C  F(X,ALFA)=0. ОТ ПАРАМЕТРА ALFA С ПОМОЩЬЮ
C  МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ
C  ОТНОСИТЕЛЬНО ПАРАМЕТРА
C  N - ЧИСЛО НЕИЗВЕСТНЫХ X(I)
C  X(1),...,X(N) - НАЧАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ X(I) , ПОСЛЕ
C  RETURN КОНЕЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ X(I)
C  X(N+1) - НАЧАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ALFA , ПОСЛЕ
C  RETURN КОНЕЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ALFA
C  XLOW(1),...,XLOW(N) - НИЖНИЕ ГРАНИЦЫ ДЛЯ X(I)
C  XUPP(1),...,XUPP(N) - ВЕРХНИЕ ГРАНИЦЫ ДЛЯ X(I)
C  XLOW(N+1),XUPP(N+1) - НИЖНЯЯ И ВЕРХНЯЯ ГРАНИЦЫ
C  ДЛЯ ALFA
C  ЕСЛИ XLOW ИЛИ XUPP ПРЕВЫШЕНЫ , ТО КОНЕЦ DERPАР
C  И MAXOUT = 2 ПОСЛЕ RETURN
C  EPS - ЖЕЛАЕМАЯ ТОЧНОСТЬ НЬЮТОНОВСКОЙ ИТЕРАЦИИ ДЛЯ
C  СУММЫ ВЫРАЖЕНИЙ (W(I)*ABS(XNEW(I)-XOLD(I))),

```



```

C      I = 1,...,N+1
C      W(1),...,W(N+1) - МАССИВ , ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ПРИ
C      ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗАВЕРШЕНИЯ НЬЮТОНОВСКОГО ПРОЦЕССА
C      INITIAL - ЕГО СМЫСЛ ТАКОВ :
C      ЕСЛИ INITIAL ^= 0 , ТО ПЕРЕД ВЫЧИСЛЕНИЕМ ДЕЛАЮТСЯ
C      НЕСКОЛЬКО ШАГОВ НЬЮТОНОВСКОЙ ИТЕРАЦИИ ДЛЯ ТОГО ,
C      ЧТОБЫ УВЕЛИЧИТЬ ТОЧНОСТЬ НАЧАЛЬНОЙ ТОЧКИ
C      ЕСЛИ INITIAL = 1 И ТОЧНОСТЬ EPS НЕ ДОСТИГНУТА ЗА
C      ITIN ИТЕРАЦИИ , ТО ВСЕГДА RETURN ПОСЛЕ НАЧАЛЬНОЙ
C      НЬЮТОНОВСКОЙ ИТЕРАЦИИ . РЕЗУЛЬТАТЫ В X
C      ЕСЛИ INITIAL = 2 , ТО DERPAR ПРОДОЛЖАЕТ РАБОТАТЬ
C      ПОСЛЕ НАЧАЛЬНОЙ ИТЕРАЦИИ
C      ЕСЛИ INITIAL = 0 , ТО НЕ ДЕЛАЕТСЯ НИ ОДНОЙ
C      НАЧАЛЬНОЙ ИТЕРАЦИИ
C      ITIN - МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО НАЧАЛЬНЫХ НЬЮТОНОВСКИХ
C      ИТЕРАЦИИ . ЕСЛИ ТОЧНОСТЬ EPS НЕ ДОСТИГНУТА ЗА
C      ITIN ИТЕРАЦИИ , ТО ITIN = -1 ПОСЛЕ RETURN
C      NN - ШАГ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ВДОЛЬ ДЛИНЫ ДУГИ РЕШЕНИЯ
C      NMAX(1),...,NMAX(N+1) - ВЕРХНИЕ ГРАНИЦЫ ПРИРАЩЕНИЯ
C      X(I) ЗА ОДИН ШАГ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ( ТОЛЬКО
C      АППРОКСИМАЦИЯ )
C      PREF(1),...,PREF(N+1) - ЛЬГОТНЫЕ ЧИСЛА ( ОБЪЯСНЕНИЕ
C      СМОТРИ В SUBROUTINE GAUSE )
C      NDIR(1),...,NDIR(N+1) - НАЧАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ X(I)
C      ПОЛОЖИТЕЛЬНО ВДОЛЬ КРИВОЙ РЕШЕНИЯ , ЕСЛИ NDIR(I)=1
C      И ОТРИЦАТЕЛЬНО , ЕСЛИ NDIR(I) = -1
C      E - КРИТЕРИИ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗАМКНУТОСТИ КРИВОЙ . ЕСЛИ
C      СУММА ВЫРАЖЕНИЙ ( W(I)*ABS(X(I)-XINITIAL(I)) ,
C      I = 1,...,N+1 ) <= E , ТО МОЖНО ОЖИДАТЬ , ЧТО
C      КРИВАЯ ЗАМКНЕТСЯ
C      MxADMS - МАКСИМАЛЬНЫЙ ПОРЯДОК ФОРМУЛЫ АДАМСА -
C      БАШФОРТА , 1 <= MxADMS <= 4
C      NSCORR - МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО НЬЮТОНОВСКИХ ПОПРАВК
C      ПОСЛЕ ПРЕДСКАЗАНИЙ МЕТОДОМ АДАМСА - БАШФОРТА
C      NSCRAD - ЕСЛИ NSCRAD < 0 , ТО ДЕЛАЕТСЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ
C      НЬЮТОНОВСКАЯ ПОПРАВКА БЕЗ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЯКОБИАНА
C      NOUT - ЧИСЛО ВЫЧИСЛЕННЫХ ТОЧЕК КРИВОЙ X(ALFA) ПОСЛЕ
C      RETURN , NOUT < MAXOUT
C      OUT(J,1),...,OUT(J,N+1) - J-АЯ ТОЧКА X(1),...,X(N) ,
C      ALFA НА КРИВОЙ X(ALFA)
C      OUT(J,N+2) - ЗНАЧЕНИЕ КВАДРАТНОГО КОРНЯ ИЗ СУММЫ
C      КВАДРАТОВ F . ЕСЛИ OUT(J,N+2) < 0 , ТО
C      ABS(OUT(J,N+2)) СООТВЕТСТВУЕТ X И ALFA НЕ ТОЧНО ,
C      Т.К. ИСПОЛЬЗОВАЛАСЬ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ НЬЮТОНОВСКАЯ
C      ПОПРАВКА NSCRAD ^= 0
C      ЗНАЧЕНИЯ F(I) НЕ ВЫЧИСЛЯЮТСЯ ДЛЯ X И ALFA НАПЕЧАТАННЫХ
C      ИЛИЛИ ХРАНЯЩИХСЯ И СЛЕДОВАТЕЛЬНО ТОЛЬКО ВЫЧИСЛЕННОЕ
C      ПОСЛЕДНИЙ РАЗ ЗНАЧЕНИЕ КВАДРАТНОГО КОРНЯ ИЗ СУММЫ
C      КВАДРАТОВ F НАХОДИТСЯ В НАШЕМ РАСПОРЯЖЕНИИ
C      MAXOUT - МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО ВЫЧИСЛЕННЫХ ТОЧЕК НА
C      КРИВОЙ X(ALFA) . ЕСЛИ MAXOUT ПОСЛЕ RETURN
C      = -1 ,ТО ВЕРОЯТНО КРИВАЯ ЗАМКНУТА ,
C      = -2 - ПРЕВЫШЕНА ГРАНИЦА XLOW ИЛИ XUPP ,
C      = -3 - МАТРИЦА ЯКОБИ ВЫРОЖДЕННАЯ , ЕЕ РАНГ < N

```

```

C   NPRNT - ЕСЛИ NPRNT = 3 , ТО РЕЗУЛЬТИРУЮЩИЕ ТОЧКИ      !
C   КРИВОЙ X(ALFA) НАХОДЯТСЯ В МАССИВЕ OUT ПОСЛЕ RETURN !
C   ЕСЛИ NPRNT = 1 , ТО ЭТИ ТОЧКИ ТОЛЬКО ПЕЧАТАЮТСЯ      !
C   ЕСЛИ NPRNT = 2 , ТО ЭТИ ТОЧКИ КАК ПЕЧАТАЮТСЯ ТАК      !
C   И ХРАНЯТСЯ В МАССИВЕ OUT                               !
C   ПОДПРОГРАММА FCTN ДОЛЖНА БЫТЬ ЗАПРОГРАММИРОВАНА В      !
C   СЛЕДУЮЩЕМ ВИДЕ :                                       !
C   SUBROUTINE FCTN(N,X,F,G)                                !
C   DIMENSION X(N+1),F(N),G(N,N+1)                          !
C   F(I)=FI(X(1),...,X(N),ALFA) ,    I = 1,...,N           !
C   G(I,J)=DF(I)/DX(J)          ,    I,J = 1,...,N         !
C   G(I,N+1)=DF(I)/DALFA        ,    I = 1,...,N           !
C   RETURN                                                    !
C   END                                                        !
C
      DIMENSION X(11),XLOW(11),XUPP(11),W(11),HMAX(11)
      DIMENSION PREF(11),NDIR(11),OUT(100,12)
      DIMENSION BETA(11),MARK(11),DXDT(11),F(11),G(10,11)
      DATA INDIC,INDSP/1H*,1H /
      N1=N+1
      IF(INITAL)10,60,10
10  DO 40 L=1,ITIN
      CALL FCTN(N,X,F,G)
      SQUAR=0.0
      DO 20 I=1,N
      SQUAR=SQUAR+F(I)**2
20  CONTINUE
      LL=L-1
      SQUAR=SQRT(SQUAR)
      IF(NPRNT.NE.3) PRINT 99999,LL,(X(I),I=1,N1),SQUAR
      CALL GAUSE(N,G,F,M,10,11,PREF,BETA,K)
      IF(M.EQ.0) GO TO 310
      P=0.0
      DO 30 J=1,N1
      X(J)=X(J)-F(J)
      P=P+ABS(F(J))*W(J)
30  CONTINUE
      IF(P.LE.EPS) GO TO 50
40  CONTINUE
      PRINT 99998,ITIN
      ITIN=-1
      IF(INITAL.EQ.1) STOP
50  IF(NPRNT.NE.3) PRINT 99997, (X(I),I=1,N1)
      IF(INITAL.EQ.2) STOP
60  IF(NPRNT.NE.3) PRINT 99996
      MADMS=0
      KOUT=0
      NOUT=0
      NC=1
      K1=0
70  CALL FCTN(N,X,F,G)
      SQUAR=0.0
      DO 80 I=1,N
      SQUAR=SQUAR+F(I)**2

```

```

80 CONTINUE
   CALL GAUSE(N,G,F,M,10,11,PREF,BETA,K)
   IF(M.EQ.0) GO TO 310
   IF (K1.EQ.K) GO TO 90
   MADMS=0
   K1=K
90  SQUAR=SQRT(SQUAR)
   IF(NCRAD.EQ.1) SQUAR=-SQUAR
   P=0.0
   DO 100 I=1,N1
   P=P+W(I)*ABS(F(I))
100 CONTINUE
   IF(P.LE.EPS) GO TO 130
   IF(NC.GE.NCORR) GO TO 120
   DO 110 I=1,N1
   X(I)=X(I)-F(I)
110 CONTINUE
   NC=NC+1
   GO TO 70
120 IF(NCORR.EQ.0) GO TO 130
   PRINT 99995,NCORR,P
130 NC=1
   IF(NCRAD.EQ.0) GOTO 150
   DO 140 I=1,N1
   X(I)=X(I)-F(I)
140 CONTINUE
150 NOUT=NOUT+1
   DO 160 I=1,N1
   MARK(I)=INDSP
160 CONTINUE
   MARK(K)=INDIC
   IF(NPRNT.EQ.3) GO TO 170
   PRINT 99994
   PRINT 99993, (X(I),MARK(I),I=1,N1), SQUAR
170 IF(NPRNT.EQ.1) GO TO 200
   IF(NOUT.LE.MAXOUT) GOTO 180
   PRINT 99992
   RETURN
180 DO 190 I=1,N1
   OUT(NOUT,I)=X(I)
190 CONTINUE
   OUT(NOUT,N+2)=SQUAR
   GO TO 210
200 IF(NOUT.EQ.1) GO TO 180
210 IF (NOUT.GE.MAXOUT) RETURN
   DO 220 I=1,N1
   IF(X(I).LT.XLOW(I).OR.X(I).GT.XUPP(I)) GO TO 300
220 CONTINUE
   IF(NOUT.LE.3) GO TO 240
   P=0.0
   DO 230 I=1,N1
   P=P+W(I)*ABS(X(I)-OUT(1,I))
230 CONTINUE
   IF(P.LE.E)GO TO 290
240 DXK2=1.0

```

```

      DO 250 I=1,N1
      DXK2=DXK2+BETA(I)**2
250  CONTINUE
      DXDT(K)=1.0/SQRT(DXK2)*FLOAT(NDIR(K))
      H=HH
      DO 270 I=1,N1
      NDIR(I)=1
      IF(I.EQ.K) GO TO 260
      DXDT(I)=BETA(I)*DXDT(K)
260  IF(DXDT(I).LT.0.0) NDIR(I)=-1
      IF (H*ABS(DXDT(I)).LE.HMAX(I)) GO TO 270
      MADMS=0
      H=HMAX(I)/ABS(DXDT(I))
270  CONTINUE
      IF(NOUT.LE.KOUT+3) GO TO 280
      IF(H*ABS(DXDT(K)).LE.0.8*ABS(X(K)-OUT(1,K))) GO TO 280
      IF((OUT(1,K)-X(K))*FLOAT(NDIR(K)).LE.0.0) GO TO 280
      MADMS=0
      IF (H*ABS(DXDT(K)).LE.ABS(X(K)-OUT(1,K))) GO TO 280
      H=ABS(X(K)-OUT(1,K))/ABS(DXDT(K))
      KOUT=NOUT
280  CALL  ADAMS(N,DXDT,MADMS,H,X,MXADMS)
      GO TO 70
290  PRINT 99991
      MAXOUT=-1
      RETURN
300  MAXOUT=-2
      RETURN
310  PRINT 99990,(X(I),I=1,N1)
      MAXOUT=-3
      RETURN
99999  FORMAT(3X,5H ECUB,I3,25H,INITIAL NEWTON ITERATION/22X,
      *11HX,ALFA,SQF=,5F15.7/(33X,5F15.7))
99998  FORMAT(1X/14H ECUB OVERFLOW,I5,2X,18HINITIAL ITERATIONS/)
99997  FORMAT(3X,36HECUB AFTER INITIAL NEWTON ITERATIONS/22X,
      *7HX,ALFA=,4X,5F15.7/(33X,5F15.7))
99996  FORMAT(/6X,'ECUB RESULTS(VARIABLE CHOSEN AS',
      *'INDEPENDENCE',18H NT IS MARKED BY*)/)
99995  FORMAT(/1X,35H ECUB NAMBER OF NEWTON CORRECTIONS=,I5,
      *31H IS NOT SUFFICIENT,ERROR OFX=, F15.7/)
99994  FORMAT(6X,25H ECUB RESULTS X,ALFA,SQF=)
99993  FORMAT (33X,5(1X,F15.7,A1))
99992  FORMAT (1X/26H ECUB OUTPUT ARRAYIS FULL//)
99991  FORMAT (1X/34H ECUB CLOSED CURVE MAY BE EXPECTED/)
99990  FORMAT(/1X,45H ECUB SINGULAR JACOBIANMATRIX FOR X AND ALFA=,
      *5F12.6/(48X,5F12.6))
      END

```

C

```

      SUBROUTINE  ADAMS(N,D,MADMS,H,X,MXADMS)
      DIMENSION DER(4,11),X(11),D(11)
      DO 20 I=1,3
      N1=N+1
      DO 10 J=1,N1
      DER(I+1,J)=DER(I,J)
10  CONTINUE

```

```

20 CONTINUE
   MADMS=MADMS+1
   IF (MADMS.GT.MXADMS) MADMS=MXADMS
   IF (MADMS.GT.4) MADMS=4
   DO 70 I=1,N1
   DER(1,I)=D(I)
   GO TO (30,40,50,60),MADMS
30 X(I)=X(I)+H*DER(1,I)
   GO TO 70
40 X(I)=X(I)+0.5*H*(3.0*DER(1,I)-DER(2,I))
   GO TO 70
50 X(I)=X(I)+H*(23.0*DER(1,I)-16.0*DER(2,I)+5.0*DER(3,I))/12.0
   GO TO 70
60 X(I)=X(I)+H*(55.0*DER(1,I)-59.0*DER(2,I)+37.0*DER(3,I)
   *-9.0*DER(4,I))/24.0
70 CONTINUE
   RETURN
   END

C
      SUBROUTINE GAUSE (N,A,B,M,NN,MM,PREF,BETA,K)
C
C РЕШЕНИЕ N ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ С N+1 НЕИЗВЕСТНЫМ      !
C МЕТОДОМ ИСКЛЮЧЕНИЯ ГАУССА                          !
C N - ЧИСЛО УРАВНЕНИЙ                                  !
C A - МАТРИЦА СИСТЕМЫ РАЗМЕРНОСТИ N*(N+1)            !
C B - ПРАВЫЕ ЧАСТИ                                     !
C M - ЕСЛИ M = 0 ПОСЛЕ RETURN , ТО РАНГ(A) < N       !
C PREF(I) - ЛЬГОТНОЕ ЧИСЛО ДЛЯ ТОГО , ЧТОБЫ X(I)     !
C БЫЛО НЕЗАВИСИМОЙ ПЕРЕМЕННОЙ, 0. <= PREF(I) <= 1. !
C НИЖНЕЕ ЕСТЬ PREF(I) ВЕРХНЕЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОЕ      !
C ДЛЯ X(I)                                             !
C BETA(I) - КОЭФФИЦИЕНТЫ В ЯВНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ ,      !
C ПОЛУЧЕННЫХ В ВИДЕ : X(I)=B(I)+BETA(I)*X(K) ,        !
C I ^= K                                              !
C K - РЕЗУЛЬТИРУЮЩИЙ ИНДЕКС НЕЗАВИСИМОЙ ПЕРЕМЕННОЙ !
C
      DIMENSION A(NN,MM),B(MM),PREF(MM),BETA(MM),Y(11),X(11)
      DIMENSION IRR(11),IRK(11)
      N1=N+1
      IU=1
      M=1
      DO 10 I=1,N1
      IRK(I)=0
      IRR(I)=0
10 CONTINUE
20 IR=1
   IS=1
   AMAX=0.0
   DO 60 I=1,N
   IF (IRR(I)) 60,30,60
30 DO 50 J=1,N1
   P=PREF(J)*ABS(A(I,J))
   IF (P-AMAX) 50,50,40
40 IR=I
   IS=J

```

```

      AMAX=P
      50 CONTINUE
      60 CONTINUE
      IF(AMAX.NE.0.0) GO TO 70
      M=0
      GO TO 150
70  IRR(IR)=IS
      DO 90 I=1,N
      IF (I.EQ.IR.OR.A(I,IS).EQ.0.0) GO TO 90
      P=A(I,IS)/A(IR,IS)
      DO 80 J=1,N1
      A(I,J)=A(I,J)-P*A(IR,J)
80  CONTINUE
      A(I,IS)=0.0
      B(I)=B(I)-P*B(IR)
90  CONTINUE
      ID=ID+1
      IF(ID.LE.N) GO TO 20
      DO 100 I=1,N
      IR=IRR(I)
      X(IR)=B(I)/A(I,IR)
      IRK(IR)=1
100 CONTINUE
      DO 110 K=1,N1
      IF(IRK(K).EQ.0) GO TO 120
110 CONTINUE
120 DO 130 I=1,N
      IR=IRR(I)
      Y(IR)=-A(I,K)/A(I,IR)
130 CONTINUE
      DO 140 I=1,N1
      B(I)=X(I)
      BETA(I)=Y(I)
140 CONTINUE
      B(K)=0.0
      BETA(K)=0.0
150 RETURN
      END

```

C   ТЕСТ ДЛЯ ПОДПРОГРАММЫ DERPAR

C   -----

```

      DIMENSION X(11),XLOW(11),XUPP(11),W(11),HMAX(11)
      =,PREF(11),NDIR(11),OUT(100,12)
      DATA X/0.013,0.844,555.989,8*0./,XLOW/2*0.,520.,8*0./,
      =XUPP/2*1.,600.,8*0./,N/2/,EPS/0.001/,INITAL/3/,
      =ITIN/15/,HH/0.1/,E/0.0001/,MXADMS/4/,NCORR/15/,
      =NCRAD/2/,MAXOUT/20/,NPRT/1/,PREF/11*1./,W/11*1./,
      =HMAX/11*7.5/,NDIR/11*1/,IN/9/
      CALL DERPAR(N,X,XLOW,XUPP,EPS,W,INITAL,ITIN,HH,
      =HMAX,PREF,NDIR,E,MXADMS,NCORR,NCRAD,NOUT,OUT,
      =MAXOUT,NPRT,IN)
      WRITE(IN,100) MAXOUT,NOUT,ITIN
      STOP
100  FORMAT(9H KOHTP = ,3I4)
      END

```

C

```

SUBROUTINE FCTN(N,X,F,G)
DIMENSION X(11),F(10),G(10,11)
REAL K1,K2,K3,K11,K12
DATA PCO/5./,PO/5./,R/1.9872/,S1/1.5/,S2/1./,
:S3/2.23E5/,S11/3.E12/,S12/3.E11/,E1/0./,E2/0./,
:S3/1.E4/,E11/3.E4/,E12/3.E4/
T=X(3)
RT=-1./(R*T)
K1=S1*EXP(E1*RT)
K2=S2*EXP(E2*RT)
K3=S3*EXP(E3*RT)
K11=S11*EXP(E11*RT)
K12=S12*EXP(E12*RT)
XX=1.-X(1)-X(2)
XX=X(1)*X(2)
F(1)=2.*K1*PO*XX*XX-2.*K11*X(1)*X(1)-K3*XX
F(2)=K2*PCO*XX-K12*X(2)-K3*XX
G(1,1)=-4.*K1*PO*XX-4.*K11*X(1)-K3*X(2)
G(1,2)=-4.*K1*PO*XX-K3*X(1)
G(2,1)=-K2*PCO-K3*X(2)
G(2,2)=-K2*PCO-K12-K3*X(1)
RT=-RT/T
K1=K1*E1*RT
K2=K2*E2*RT
K3=K3*E3*RT
K11=K11*E11*RT
K12=K12*E12*RT
G(1,3)=K2*PCO*XX*XX-2.*K11*X(1)*X(1)-K3*XX
G(2,3)=K2*PCO*XX-K12*X(2)-K3*XX
RETURN
END

```

ECUB 0,INITIAL NEWTON ITERATION

|              |          |          |            |          |
|--------------|----------|----------|------------|----------|
| X,ALFA,SQF = | 0.013000 | 0.844000 | 555.988770 | 0.026665 |
|--------------|----------|----------|------------|----------|

ECUB 1,INITIAL NEWTON ITERATION

|              |          |          |            |          |
|--------------|----------|----------|------------|----------|
| X,ALFA,SQF = | 0.013509 | 0.844989 | 555.988770 | 0.000022 |
|--------------|----------|----------|------------|----------|

ECUB AFTER INITIAL NEWTON ITERATIONS

|          |          |          |            |
|----------|----------|----------|------------|
| X,ALFA = | 0.013515 | 0.844962 | 555.988770 |
|----------|----------|----------|------------|

ECUB RESULTS(VARIABLE CHOSEN AS INDEPENDENCE NT IS MARKED BY\*)

|                           |          |          |             |          |
|---------------------------|----------|----------|-------------|----------|
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = | 0.013515 | 0.844962 | 555.988770* | 0.000000 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = | 0.013799 | 0.843217 | 556.088623* | 0.000034 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = | 0.014095 | 0.841420 | 556.188477* | 0.000009 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = | 0.014405 | 0.839559 | 556.288330* | 0.000025 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = | 0.014732 | 0.837621 | 556.388184* | 0.000057 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = | 0.015075 | 0.835612 | 556.488037* | 0.000063 |

|                           |          |             |          |
|---------------------------|----------|-------------|----------|
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.015438                  | 0.833517 | 556.587891* | 0.000067 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.015822                  | 0.831326 | 556.687744* | 0.000072 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.016229                  | 0.829034 | 556.787598* | 0.000079 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.016667                  | 0.826611 | 556.887451* | 0.000088 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.017137                  | 0.824043 | 556.987305* | 0.000098 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.017644                  | 0.821315 | 557.087158* | 0.000109 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.018199                  | 0.818383 | 557.187012* | 0.000123 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.018812                  | 0.815201 | 557.286865* | 0.000140 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.019502                  | 0.811687 | 557.386719* | 0.000164 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.020290                  | 0.807764 | 557.486572* | 0.000184 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.021229                  | 0.803199 | 557.586426* | 0.000219 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.022412                  | 0.797609 | 557.686035* | 0.000230 |
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.024162                  | 0.789658 | 557.785645* | 0.000123 |

ECUB NAMBER OF NEWTON CORRECTIONS = 15 IS NOT SUFFICIENT,  
 ERROR OF X = 0.014107

|                           |          |             |          |
|---------------------------|----------|-------------|----------|
| ECUB RESULTS X,ALFA,SQF = |          |             |          |
| 0.028236                  | 0.772050 | 557.884277* | 0.005845 |

KOHTP = 20 20 15



## ЛИТЕРАТУРА

1. Вант-Гофф Я.Г. Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ: Химтеорет, 1936, 178 с.
2. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 96 с.
3. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934, 555 с.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
5. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
6. Налбандян А.Б. Механизм гетерогенного разветвления цепей в ряде гомогенных реакций окисления органических веществ // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21, № 1. С. 108–122.
7. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 326 с.
8. Киперман С.Л. Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 6. С. 1–159.
9. Налбандян А.Б., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986. 228 с.
10. Берман А.Д., Марголис Л.Я. Гетерогенно-гомогенные реакции глубокого окисления органических веществ // Глубокое каталитическое окисление углеводородов. М.: Наука, 1984. С. 48–61. (Проблемы кинетики и катализа; Вып. 18).
11. Киперман С.Л. Кинетические аспекты реакций глубокого окисления органических соединений // Там же. С. 14–47.
12. Налбандян А.Б. Роль гетерогенных факторов в реакции газофазного окисления альдегидов // Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979. С. 267–281.
13. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975. 250 с.
14. Варданян И.А., Ян С.А., Налбандян А.Б. Механизм термического окисления метана. I. Математическое моделирование реакции // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 4. С. 845–851.
15. Варданян И.А., Ян С.А., Налбандян А.Б. Механизм термического окисления метана II. Влияние добавок промежуточных продуктов реакции окисления метана на ее кинетику: Расчет на ЭВМ // Там же. № 5. С. 1100–1103.
16. Блюмберг Э.А., Нориков Ю.Д. Гетерогенный катализ и ингибирование реакций жидкофазного окисления органических веществ // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 12. С. 3–143.
17. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Oxford: Clarendon press, 1975. Vol. 1. 442 p.; Vol. 2. 217 p.
18. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 198 с.
19. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 98 с.
20. Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. К теории стационарного горения пороха // Докл. АН СССР. 1954. Т. 129, № 1. С. 153–156.
21. Новожилов Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973. 175 с.
22. Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 130 с.
23. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: Современные

проблемы: Ежегодник / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.

24. *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 176 с.

25. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973. 280 с.

26. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.

27. *Эпштейн И.Р., Кастин К., де Кенпер П., Орбан М.* Колебательные химические реакции // В мире науки. 1983. № 5. С. 72–81.

28. *Боресков Г.К., Слинько М.Г., Филиппова А.Г.* Каталитическая активность никеля, палладия, платины в отношении реакции окисления водорода // Докл. АН СССР. 1953. Т. 92, № 2. С. 353–355.

29. *Барелко В.В., Мержанов А.Г.* Новые явления в нестационарном катализе // Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978. С. 182–206. (Проблемы кинетики и катализа; Вып. 17).

30. *Барелко В.В.* Явление бегущих волн в реакциях глубокого окисления на платине // Глубокое каталитическое окисление углеводородов. М.: Наука, 1981. С. 61–80. (Проблемы кинетики и катализа; Вып. 18).

31. *Володин Ю.Е., Барелко В.В., Мержанов А.Г.* Стоячие тепловые волны состояния катализатора в реакциях окисления на платиновой нити // Хим. физика. 1982. Т. 1, № 5. С. 670–678.

32. *Hugo P., Jakubith M.* Dynamisches Verhalten und Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation am Platin-Katalysator // Chem.-Ing.-Techn. 1972. Bd. 44, N 6. S. 383–387.

33. *Beusch H., Fieguth P., Wicke E.* Thermische und kinetische verursachte Instabilitäten in Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörper // Ibid. N 7. S. 445–451.

34. *Беляев В.Д., Слинько М.М., Тимошенко В.И., Слинько М.Г.* О возникновении автоколебаний в реакции окисления водорода на никеле // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 3. С. 810–813.

35. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И.* Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.

36. *Слинько М.Г., Слинько М.М.*

Автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций // Успехи химии. 1980. Т. 49, № 4. С. 561–590.

37. *Слинько М.М., Слинько М.Г.* Автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 6. С. 1421–1428.

38. *Hlaváček V., Van Rompay P.* Current problems of multiplicity, stability and sensitivity of states in chemically reacting systems // Chem. Eng. Sci. 1981. Vol. 36, N 10. P. 1587–1597.

39. Kinetics of physicochemical oscillations: Disc. meeting. Aachen, 1979. Vol. 1. 296 p.; Vol. 2. 294 p.; Vol. 3. 148 p.

40. *Маршинева В.И., Боресков Г.К., Яблонский Г.С., Ким В.Ф.* Исследование реакции окисления окиси углерода кислородом на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, № 3. С. 662–669.

41. *Маршинева В.И., Боресков Г.К.* Исследование автоколебаний скорости в реакции окисления окиси углерода на нанесенной на селюгель платине // Там же. № 4. С. 875–883.

42. *Полак Л.С., Михайлов А.С.* Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 285 с.

43. *Golchet A., White J.M.* Rates and coverages in the low pressures Pt-catalyzed oxidation of CO // J. Catal. 1978. Vol. 53, N 2. P. 245–249.

44. *Морозов В.А., Костров А.В.* Закономерности формирования гетерогенных катализаторов // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: ИХТИ, 1983. С. 25–30.

45. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 406 с.

46. *Cox M.P., Ertl G., Imbihl K., Rustig J.* Non-equilibrium surface phase transition during the catalytic oxidation of CO on Pt // Surface Sci. 1983. Vol. 134, N 2. P. L517–L523.

47. *Исмаилов З.Р., Пилипенко В.И., Поповский В.В.* Особенности кинетики реакции окисления водорода на платиновой черни // Кинетика–2. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975. Т. 3. С. 58–63.

48. *Азатян В.В.* Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1978. 44 с.

49. *Слинько М.Г.* Кинетическая модель как основа математического моделирования каталитических процессов //

Теорет. основы хим. технологии. 1976. Т. 10, № 1. С. 137–146.

50. *Матрос Ю.Ш.* Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: Наука, 1987. 230 с.

51. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.

52. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 253 с.

53. *Темкин М.И.* Кинетика стационарных сложных реакций // Механизм и кинетика сложных каталитических реакций: Лекции, прочитанные на 1-м симпозиуме 4-го Междунар. конгр. по катализу. М.: Наука, 1970. С. 57–72.

54. *Киперман С.Л.* Современные проблемы химической кинетики в гетерогенном катализе // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 6. С. 1429–1438.

55. *Зеленяк Т.И., Слинько М.Г.* Динамика каталитических систем. I; II // Там же. 1977. Т. 18, № 5. С. 1235–1248; 1977. Т. 18, № 6. С. 1548–1560.

56. *Слинько М.Г., Яблонский Г.С.* Динамика каталитических реакций // Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978. С. 154–169 (Проблемы кинетики и катализа; Вып. 17).

57. *Зельдович Я.Б.* О единственности решений уравнений закона действующих масс // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11, № 5. С. 685–687.

58. *Krambeck F.J.* The mathematical structure of chemical kinetics in homogeneous single-phase systems // Arch. Ration. Mech. and Anal. 1970. Vol. 38, N 5. P. 317–347.

59. *Feinberg M.* On chemical kinetics of a certain class // Ibid. 1972. Vol. 46, N 1. P. 1–41.

60. *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics // Ibid. 1972. Vol. 47, N 2. P. 81–116.

61. *Horn F.* Necessary and sufficient conditions for complex balancing // Ibid. 1973. Vol. 49, N 3. P. 172–186.

62. *Horn F.* On a connexion between stability and graphs in chemical kinetics. I; II; III // Proc. Roy. Soc. London A. 1973. Vol. 334. P. 299–312; P. 313–330; P. 331–342.

63. *Васильев В.М., Вольперт А.И., Худяев С.И.* О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики // Журн. вычисл. мате-

матики и мат. физики. 1973. Т. 13, № 3. С. 682–697.

64. *Вольперт А.И.* Дифференциальные уравнения на графах // Мат. сб. 1972. Т. 88 (130), № 4 (8). С. 578–588.

65. *Вольперт А.И.* Качественные методы исследования уравнений химической кинетики. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1976. 32 с. Препр.

66. *Вольперт А.И., Гельман Е.А., Иванова А.Н.* Некоторые вопросы качественной теории уравнений химической кинетики // Химреактор–5. Уфа, 1974. Т. 3. С. 105–109.

67. *Oster G.F., Perelson A.S.* Chemical reaction dynamics. Pt. 1. Geometrical structure // Arch. Ration. Mech. and Anal. 1974. Vol. 5, N 3. P. 230–274.

68. *Perelson A.S., Oster G.F.* Chemical reaction dynamics. Pt. 2. Reaction networks // Ibid. Vol. 57, N 1. P. 31–98.

69. *Aris R.* A mathematical aspects of chemical reactions // Ind. and Eng. Chem. 1969. Vol. 61, N 1. P. 17–24.

70. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.

71. *Aris R.* Chemical reactors and some bifurcation phenomena // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1979. Vol. 316. P. 314–331.

72. *Van Rysselberghe P.* Reaction rates and affinities // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29, N 3. P. 640–642.

73. *Акрамов Т.А., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Об исследовании динамических свойств неидеальных каталитических систем // Математические проблемы химии. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. Т. 1. С. 206–212.

74. *Bykov V.I., Gorban A.N., Dimitrov V.I.* Marcelin–de Donder kinetics near equilibrium // React. Kinet. and Catal. Lett. 1979. Vol. 12, N 1. P. 19–23.

75. *Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Описание неизотермических реакций в рамках уравнений неидеальной химической кинетики // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 5. С. 1239–1248.

76. *Вольперт А.И., Гельман Е.А., Иванова А.Н.* Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. 30 с. Препр.

77. *Clarke B.L.* Stability of complex reaction networks // Adv. Chem. Phys. / Ed. I. Prigogine, S.A. Rise. John Wiley and Sons. Inc. 1980. Vol. 43. P. 7–215.

78. *Кондратьев В.Н.* Константы ско-

рости газозфазных реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.

79. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 710 с.

80. Димитров В.И., Быков В.И., Яблонский Г.С. О характеристиках сложной химической реакции // Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. С. 565–570.

81. Димитров В.И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 382 с.

82. Edelson D., Allara D. Parametrization of complex reaction system: model fitting vs. fundamental kinetics // AIChE Journal. 1973. Vol. 19, N 3. P. 638–639.

83. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.

84. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975. 320 с.

85. Боресков Г.К., Яблонский Г.С. Эволюция представлений о закономерностях кинетики реакций гетерогенного катализа // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1977. Т. 22, № 5. С. 556–561.

86. Спивак С.И. Информативность эксперимента и проблема неединственности решения обратных задач химической кинетики: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1984. 30 с.

87. Айген М., Майер Л. Теоретическая основа релаксационной спектроскопии // Методы исследования быстрых реакций. М.: Мир, 1977. С. 79–121.

88. Уэй Дж., Претер Ч. Структура и анализ сложных реакционных систем // Катализ: Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965. С. 68–280.

89. Акрамов Т.А., Быков В.И., Ларькин Н.А. Соотношение термодинамических и математических методов исследования динамики сложных химических реакций // Кинетика–2. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975. Т. 3. С. 29–35.

90. Быков В.И., Яблонский Г.С., Акрамов Т.А., Слинько М.Г. Скорость убыли свободной энергии сложной химической реакции // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, № 3. С. 621–624.

91. Горбань А.Н. К проблеме граничных точек равновесия // React. Kinet. and Catal. Lett. 1980. Vol. 15, N 3. P. 315–319.

92. Boyd R.K. Macroscopic and micro-

scopic restrictions on chemical kinetics // Chem. Rev. 1977. Vol. 77, N 1. P. 98–119.

93. Bennett C. The transient method and elementary steps in heterogeneous catalysis // Catal. Rev. Sci. Eng. 1976. Vol. 13, N 2. P. 121–148.

94. Furusawa T., Suzuki M., Smith J.M. Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques // Catal. Rev. and Sci. Eng. 1976. Vol. 13, N 1. P. 43–76.

95. Kobayashi M., Kobayashi H. Application of transient response method to the study of heterogeneous catalysts // J. Catal. 1972. Vol. 27, N 1. P. 100–119.

96. Horn F., Lin R.C. Periodic process: a variational approach // Ind. and Eng. Chem. Process Des. and Develop. 1967. Vol. 6, N 1. P. 21–30.

97. Bailey J.E. Periodic operation of chemical reactors: a review // Chem. Eng. Commun. 1973. Vol. 1, N 3. P. 111–124.

98. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Киселев О.В. Осуществление гетерогенного каталитического процесса в нестационарном режиме // Докл. АН СССР. 1978. Т. 237, № 1. С. 160–164.

99. Baiker A., Richarz W. Instationare Betriebsart in der heterogenen Katalyse // Chimia. 1976. Bd. 30, N 11. S. 502–508.

100. Пермуттер Д. Устойчивость химических реакторов. Л.: Химия, 1976. 240 с.

101. Лукьянов А.Т., Артюх Л.Ю., Ицкова П.Г. Математическое моделирование задач теории горения. Алма-Ата: Наука, 1981. 118 с.

102. Берман А.Д. Теория сложных мономолекулярных реакций // Успехи химии. 1976. Т. 45, № 11. С. 1921–1969.

103. Акрамов Т.А., Яблонский Г.С. Анализ процессов установления равновесия в закрытых химических системах // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49, № 7. С. 1818–1820.

104. Боресков Г.К. Влияние изменений состава катализатора на кинетику реакций гетерогенного катализа // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 3. С. 543–554.

105. Темкин М.И. Переходное состояние в поверхностных реакциях // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11, № 2. С. 169–189.

106. Horiuti J., Nakamura T. Stoichiometric number and the theory of steady reaction // Ztschr. Phys. Chem. Neue Folge. 1957. Bd. 11. S. 358–365.

107. Horiuti J. Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reactio-

nen // J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1957. Vol. 5, N 1. P. 1–26.

108. Темкин М.И. Кинетика стационарных реакций // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152, № 1. С. 156–159.

109. Темкин М.И. Кинетика сложных реакций // Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964. С. 46–52.

110. Волькенштейн М.В., Гольдштейн Б.Н. Применение теории графов к расчету сложных реакций // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170, № 4. С. 963–965.

111. Клибанов М.В., Слинько М.Г., Спивак С.И. Применение теории графов к построению механизма и кинетических уравнений сложной химической реакции // Управляемые системы. Новосибирск: Наука, 1970. Вып. 7. С. 64–69.

112. Яблонский Г.С., Быков В.И. Упрощенная форма записи кинетического уравнения  $n$ -стадийной одномолекулярной каталитической реакции // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 4. С. 642–647.

113. Яблонский Г.С., Быков В.И. Структурированные кинетические уравнения сложных каталитических реакций // Там же. 1977. Т. 238, № 3. С. 645–648.

114. Евстигнеев В.А., Яблонский Г.С., Быков В.И. Общая форма стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции (многомаршрутный линейный механизм) // Там же. 1979. Т. 245, № 4. С. 871–874.

115. Яблонский Г.С., Быков В.И. Температурные зависимости стационарной скорости  $n$ -стадийной одномолекулярной каталитической реакции // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14, № 4. С. 467–473.

116. Яблонский Г.С., Быков В.И. Анализ стационарных кинетических характеристик  $n$ -стадийной одномолекулярной каталитической реакции (линейный механизм) // Там же. С. 529–533.

117. Яблонский Г.С., Быков В.И. Упрощенная форма записи кинетического уравнения сложной каталитической реакции с одномолекулярным механизмом // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 6. С. 1561–1567.

118. Яблонский Г.С., Быков В.И. Анализ структуры кинетического уравнения сложной каталитической реакции (линейный одномолекулярный механизм) // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15, № 1. С. 41–45.

119. Яблонский Г.С., Евстигнеев В.А., Носков А.С. Анализ общей формы стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 3. С. 738–743.

120. Сясов Ю.С., Васильева А.Б. Обоснование и условие применимости метода квазистационарных концентраций Семенова–Боденштейна // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29, № 5. С. 802–817.

121. Acrivos A., Bowen J.R., Oppenheim A.K. Singular perturbation refinement to quasi-steady approximation in chemical kinetics // Chem. Eng. Sci. 1963. Vol. 18, N 3. P. 177–188.

122. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.

123. Малиновская О.А., Тимошенко В.И., Иванов Е.А. О квазистационарности процесса в реакторе полного смешения // Химреактор–5. Уфа, 1974. Т. 1. С. 7–12.

124. Семенов Н.Н. Кинетика сложных гомогенных реакций // Журн. физ. химии. 1943. Т. 17, № 4. С. 187–214.

125. Лебедева М.И. Применение метода малого параметра для обоснования принципа квазистационарных концентраций в химической кинетике: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР 1983. 16 с.

126. Боровенская Т.С., Яблонский Г.С. Определение параметров кинетической модели нестационарного каталитического процесса (на примере окисления СО на катализаторе  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) // Химреактор–5. Уфа, 1974. Т. 1. С. 48–52.

127. Акрамов Т.А., Яблонский Г.С. Качественное исследование открытой химической системы // Там же. Т. 3. С. 96–100.

128. Быков В.И., Ларькин Н.А., Яблонский Г.С. Применение термодинамического критерия Гленсдорфа–Пригожина для анализа устойчивости стационарных состояний сложных химических реакций // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52, № 1. С. 68–70.

129. Христиансен Е. Выяснение механизма реакций при помощи метода промежуточных соединений в квазистационарных концентрациях // Катализ: Исследование гетерогенных реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 135–237.

130. Темкин М.И. Кинетика сложных реакций // Тр. III Всесоюз. конф. по

хим. реакторам. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1966. Т. 4. С. 628–646.

131. *Акрамов Т.А., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Математическое моделирование и качественное исследование каталитических систем // III Всесоюз. конф. по пробл. теорет. кибернетики. Новосибирск: Ин-т математики СО АН СССР, 1974. С. 19–20.

132. *Быков В.И., Акрамов Т.А., Яблонский Г.С.* Исследование динамических свойств каталитических систем // Математические проблемы химии. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. Т. 1. С. 119–205.

133. *Слинько М.Г., Быков В.И., Яблонский Г.С., Акрамов Т.А.* Множественность стационарных состояний гетерогенных каталитических реакций // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226, № 4. С. 876–879.

134. *Быков В.И., Яблонский Г.С., Акрамов Т.А., Слинько М.Г.* О динамических свойствах каталитических систем // Гетерогенный катализ: Тр. III Междунар. симпоз., Варна, 1975. София: Изд-во БАН, 1978. С. 262–267.

135. *Боресков Г.К.* Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. 348 с.

136. *Быков В.И., Горбань А.Н.* Квазитермодинамичность реакций без взаимодействия различных веществ // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 12. С. 2942–2948.

137. *Иванова А.Н.* Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакции. I; II // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 4. С. 1019–1023; С. 1024–1028.

138. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л.* Об одном подходе к решению ряда качественных вопросов для кинетических систем и его реализация на ЭВМ (критические условия, автоколебания) // Там же. № 6. С. 1541–1548.

139. *Bykov V.I., Elokhhin V.I., Yablonskii G.S.* The simplest catalytic mechanism permitting several steady states of the surface // React. Kinet. and Catal. Lett. 1976. Vol. 4, N 2. P. 191–198.

140. *Bykov V.I., Chumakov G.A., Elokhhin V.I., Yablonskii G.S.* Dynamic properties of a heterogeneous catalytic reaction with several steady states // Ibid. N 4. P. 397–403.

141. *Быков В.И., Яблонский Г.С.* Ста-

ционарные кинетические характеристики ударного и адсорбционного механизмов // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 5. С. 1305–1310.

142. *Быков В.И., Яблонский Г.С., Елохин В.И.* Стационарная скорость каталитической реакции с трехстадийным адсорбционным механизмом // Там же. 1979. Т. 20, № 3. С. 795–798.

143. *Быков В.И., Яблонский Г.С., Елохин В.И.* Фазовые портреты простейших каталитических механизмов, допускающих множественность стационарных состояний поверхности // Там же. № 4. С. 1033–1038.

144. *Bykov V.I., Yablonskii G.S., Kuznetsova I.V.* Simple catalytic mechanism permitting a multiplicity of catalyst steady states // React. Kinet. and Catal. Lett. 1979. Vol. 10, N 4. P. 307–310.

145. *Bykov V.I., Yablonskii G.S., Kumbiliev-Buda K.* Influence of the number of active sites on kinetic characteristics // Ibid. 1979. Vol. 11, N 2. P. 97–101.

146. *Kumbiliev-Buda K., Bykov V.I., Peshev O.* Steady states of three-step heterogeneous reactions on a desaying catalyst // Ibid. 1977. Vol. 6, N 3. P. 293–300.

147. *Быков В.И., Яблонский Г.С., Ким В.Ф.* Об одной простой модели кинетических автоколебаний в каталитической реакции окисления СО // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, № 3. С. 637–639.

148. *Иванова А.Н., Фурман Г.А., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Каталитические механизмы с автоколебаниями скорости реакции // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, № 4. С. 872–875.

149. *Bykov V.I., Ivanova A.N., Yablonskii G.S.* On one class of kinetic models of oscillatory catalytic reactions // Kinetics of physicochemical oscillations: Disc. meet. Aachen. 1979. Vol. 2. P. 468–476.

150. *Bykov V.I., Yablonskii G.S.* Simplest model of catalytic oscillator // React. Kinet. and Catal. Lett. 1981. Vol. 16, N 4. P. 377–384.

151. *Быков В.И.* Простые механизмы критических явлений в каталитических реакциях // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 42–45.

152. *Чумаков Г.А., Слинько М.М., Беляев В.Д., Слинько М.Г.* Кинетическая модель автоколебательной гетерогенной реакции // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, № 2. С. 399–402.

153. *Jensen K.F., Ray W.H.* A microscope model for catalytic surfaces. I. Catalytic

wiresand gauzes; II. Supported catalysts // Chem. Eng. Sci. 1980. Vol. 35, N 12. P. 2439–2457; Vol. 37, N 9. P. 1387–1410.

154. Чумаков Г.А., Слинько М.Г., Беляев В.Д. Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253, № 3. С. 653–658.

155. Чумаков Г.А., Слинько М.Г. Кинетическая турбулентность (хаос) скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на металлических катализаторах // Там же. 1982. Т. 266, № 5. С. 1194–1197.

156. Bykov V.I., Yablonskii G.S. Steady states and dynamic characteristics of two-center mechanisms of catalytic reactions // React. Kinet. and Catal. Lett. 1981. Vol. 17, N 1/2. P. 29–34.

157. Kahlert C., Rössler O.E., Varma A. Chaos in a continuous stirred tank reactor with two consecutive first-order reactions, one exo, one endothermic // Modelling of chemical reacting systems: Proc. Intern. Workshop, Heidelberg. F.R.G. Sept. 1980 / Ed. K.H. Ebert, P. Deufhand, W. Jäger. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1981. P. 355–356.

158. Яблонский Г.С., Быков В.И., Слинько М.Г., Кузнецов Ю.И. Анализ стационарных режимов реакции окисления СО на Pt // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229, № 4. С. 917–919.

159. Быков В.И., Яблонский Г.С., Слинько М.Г. Динамика реакции окисления окиси углерода на платине // Там же. 1976. Т. 229, № 6. С. 1356–1359.

160. Елохин В.И., Быков В.И., Слинько М.Г., Яблонский Г.С. Некоторые вопросы динамики реакции окисления СО на платиновых катализаторах // Там же. 1978. Т. 238, № 3. С. 615–618.

161. Быков В.И., Зархин Ю.Г., Яблонский Г.С. Область множественности стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16, № 4. С. 487–491.

162. Bykov V.I., Yablonskii G.S., Elokhin V.I. Steady state multiplicity of the kinetic model of CO oxidation reaction // Surface Sci. 1981. Vol. 107, N 2. P. L334–L338.

163. Барелко В.В. Процессы самопроизвольного распространения гетерогенно-каталитической реакции по поверхности катализатора. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1977. 24 с. Препр.

164. Барелко В.В., Володин Ю.Е. О возможности разветвленно-цепного

процесса гетерогенно-каталитической реакции // Докл. АН СССР. 1976. Т. 216, № 5. С. 1080–1083.

165. Володин Ю.Е., Барелко В.В., Хальзов П.И. Неустойчивость стационарных состояний в процессах окисления  $H_2$  и смеси  $H_2 + NH_3$  на Pt // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 5. С. 1240–1248.

166. Берман А.Д., Крылов О.В. Особенности кинетики гетерогенных реакций при наличии фазовых переходов на поверхности катализатора // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227, № 1. С. 122–125.

167. Быков В.И., Яблонский Г.С., Слинько М.Г. Множественность стационарных состояний в реакторе с неподвижным слоем катализатора // Там же. Т. 230, № 4. С. 872–875.

168. Быков В.И., Михайлов А.С., Уноров И.В. Динамика химической реакции в окрестности "безразличного равновесия" при флуктуирующих параметрах // Журн. физ. химии. 1981. Т. 35, № 2. С. 505–507.

169. Grechannikov A.N., Yablonskii G.S. Analysis of fluctuations in chemical reaction with several steady states // React. Kinet. and Catal. Lett. 1982. Vol. 19, N3/4. P. 321–325.

170. Быков В.И. Критические явления в кинетической области и их проявления // Химические реакторы (теория, моделирование, расчет). Чимкент, 1983. Т. 1. С. 319–324.

171. Боресков Г.К. Сущность каталитического действия // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1977. Т. 22, № 5. С. 495–505.

172. Будар М. Двухстадийные каталитические реакции // Успехи химии. 1974. Т. 43, № 2. С. 317–339.

173. Темкин М.И. О кинетике гетерогенно-каталитических реакций // Теорет. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. С. 387–391.

174. Темкин М.И. Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, № 5. С. 1095–1099.

175. Шуб Ф.С., Зыскин А.Г., Слинько М.Г. и др. Исследование релаксации скорости гетерогенных каталитических реакций. 1. Двухстадийная реакция на однородной поверхности; 2. Двухстадийная реакция на неоднородной поверхности // Там же. 1979. Т. 20, № 2. С. 334–340; 1980. Т. 21, № 2. С. 396–401.

176. Горбань А.Н., Елохин В.И., Чересиз В.М., Яблонский Г.С. Возможные

кинетические причины медленной релаксации каталитических реакций // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. С. 83–88.

177. Горбань А.Н., Чересиз В.М. Медленные релаксации динамических систем и бифуркации  $\omega$ -пределных множеств // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 5. С. 1050–1054.

178. Алексеев В.Б., Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Киперман С.Л. Оценка времени релаксации трехстадийных реакций, не содержащих автокаталитические стадии // Хим. физика. 1982. Т. 2, № 6. С. 776–783.

179. Быков В.И., Горбань А.Н., Пушкарева Т.П. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18, № 4. С. 431–439.

180. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 607 с.

181. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 348 с.

182. Temkin M.I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions // Adv. Catal. 1979. Vol. 25. P. 173–291.

183. Елохин В.И. Исследование динамики модельных гетерогенно-каталитических реакций: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1981. 21 с.

184. Горбань А.Н. Обход равновесия. Термодинамический анализ уравнений химической кинетики. Новосибирск: Наука, 1985. 226 с.

185. Горбань А.Н. Методы качественного исследования уравнений химической кинетики // Численные методы механики сплошной среды. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1979. Т. 10, № 1. С. 41–45.

186. Миркес Е.М., Быков В.И. О выпуклости термодинамических функций для неизотермических условий // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 3. С. 732–734.

187. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.

188. Bykov V.I., Gorban A.N., Yablonskii G.S. Description of nonisothermal reactions in terms of Marcelin-de Donder kinetics and its generalizations // React. Kinet. and Catal. Lett. 1982. Vol. 20, N 3/4. P. 261–265.

189. Быков В.И., Горбань А.Н., Яблонский Г.С. Новые результаты в

области формальной химической кинетики // Всесоюз. коорд. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в газовой фазе: Тез. докл. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1982. С. 88–89.

190. Акрамов Т.А. Об одной смешанной задаче для квазилинейной параболической системы // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244, № 3. С. 554–557.

191. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Замкнутая система, поверхность катализатора биографически неоднородна // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 4. С. 1031–1039.

192. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. Studies of the dynamics properties of heterogeneous catalytic reaction in a closed isothermal gradientless system. I; II // React. Kinet. and Catal. Lett. 1981. Vol. 17, N 3/4. P. 257–261, 263–267.

193. Горбань А.Н. Априорные оценки области линейности кинетических уравнений // React. Kinet. and Catal. Lett. 1979. Vol. 10, N 1. P. 19–23.

194. Горбань А.Н., Яблонский Г.С., Быков В.И. Путь к равновесию // Математические проблемы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1980. С. 37–47.

195. Заде Л. Дезоер Ч. Теория линейных систем. Метод пространства состояний. М.: Наука, 1970. 704 с.

196. Зельдович Я.Б., Овчинников А.А. Асимптотика приближения к равновесию и флуктуации концентрации // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26, № 8. С. 581–585.

197. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1948. 280 с.

198. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.

199. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир. 1983. 492 с.

200. Зыскин А.Г. Теоретический и численный анализ кинетических закономерностей сложных гетерогенных каталитических реакций: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1983. 24 с.

201. Гердт В.П., Тарасов О.В., Ширков Д.В. Аналитические вычисления на ЭВМ в приложениях к физике и математике // Успехи физ. наук. 1980. Т. 130, № 1. С. 113–147.

202. Музыкантов В.С. Основы изотопной кинетики // Всесоюз. семинар



"Изотопные методы в изучении механизма катализа": Препр. № 1А. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981.

203. King E. General rate equation governed by a single relaxation time // J. Chem. Educ. 1979. Vol. 56, N 4. P. 580.

204. Boyd R.K. Detailed balance in a chemical kinetics as a consequence of microscopic reversibility // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60, N 6. P. 1214–1220.

205. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.

206. Розоноэр Л.И. Обмен и распределение ресурсов (обобщенный термодинамический подход). I // Автоматика и телемеханика. 1973. № 5. С. 115–132.

207. Розоноэр Л.И. Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия // Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980. С. 169–186.

208. Орлов В.Н., Розоноэр Л.И. Вариационный принцип для уравнений макроскопической динамики и его приложение в химической кинетике // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1981. Т. 21, № 5. С. 1192–1205.

209. Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begvifflische Grundlagen der statistische Auffassen in der Mechanik // Enzkl. math. Wiss. 1911. Bd. 4, T. 4. Art. 32.

210. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (Классики науки).

211. Федоров А.Я., Глузман С.С. Исследование структурной устойчивости комплексно сбалансированных кинетических систем // Математические методы в химии. Т. 2. Качественные методы. Ярославль; Ростов: НИИМСК, 1979. С. 26–29.

212. Ловачев Л.А. Кинетика образования  $\text{NO}_x$  в метановоздушных пламенах // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 8. С. 1085–1091.

213. Бабушок В.И., Бабкин В.С., Быков В.И., Яблонский Г.С. Машинные методы кинетического анализа при моделировании сложных химических реакций горения // Применение математических методов исследования в вопросах пожарной охраны. М.: ВНИИ ППО МВД СССР, 1982. С. 29–38.

214. Гонтковская В.Т. Кинетика неизомерических цепных реакций: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 1982. 38 с.

215. Гонтковская В.Т., Мержанов А.Г. Численное исследование кинетики и механизма окисления водорода. Черноголовка: ОИХН АН СССР, 1982. 22 с. Препр.

216. Нейгауз М.Г., Мостовая Е.М. О методе решения обратной задачи химической кинетики в двух различных постановках // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23, № 4. С. 805–812.

217. Зельдович Я.Б. Пламя как пространственная структура химической реакции // Междунар. симпоз. по хим. физике: Тез. докл. М.: ИХФ АН СССР, 1981. С. 30–35.

218. Wei J. Axiomatic treatment of chemical reaction systems // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36, N 6. P. 1578–1584.

219. Gorban A.N., Dimitrov V.I., Yablonskii G.S. A qualitative analysis of homogeneous hydrogen oxydation // Proc. VI Intern. Symp. Combustion Processes. Karpach. 1979. P. 26–37.

220. Wallwork D., Perelson A.S. Restrictions on chemical kinetic models // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 65, N 1. P. 284.

221. Тихонов А.Н., Васильева А.Б., Свешников А.Г. Дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1980. 231 с.

222. Маркус М., Минк Х. Обзор по теории матриц и матричных неравенств. М.: Наука, 1972. 232 с.

223. Vykov V.I., Yablonskii G.S. Steady state multiplicity in heterogeneous catalytic reactions // Intern. Chem. Eng. 1981. Vol. 21, N 1. P. 142–155.

224. Диканский А.С. Уравнения диффузии с нелинейной кинетикой. Пушкино: НИВЦ АН СССР, 1979. 89 с. Деп. в ВИНТИ № 1405–80.

225. Вольперт А.И. Волновые решения параболических уравнений. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983. 48 с. Препр.

226. Вольперт А.И., Иванова А.Н. О пространственно неоднородных решениях нелинейных диффузионных уравнений. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. 33 с. Препр.

227. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Киперман С.Л. Релаксация линейной  $n$ -стадийной каталитической реакции // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19, № 2. С. 188–192.

228. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Релаксация многомаршрутной линейной каталитической реакции // React. Kinet. and Catal. Lett. 1983. Vol. 22, N 1/2. P. 63–68.

229. Евстигнеев В.А., Яблонский Г.С. Структурированная форма характеристического уравнения сложной химической реакции (линейный случай) // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18, № 1. С. 99–103.
230. Cheresiz V.M., Yablonskii G.S. Estimation of relaxation times for chemical kinetic equations (linear case) // React. Kinet. and Catal. Lett. 1983. Vol. 22, N 2. P. 69–73.
231. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
232. Быков В.И. Некоторые математические задачи химической физики // Применение ЭВМ в моделировании задач математической физики. Красноярск: ВЦ СО АН СССР, 1985. С. 28–39.
233. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
234. Кучаев В.Л., Темкин М.И. Изучение механизма реакции водорода с кислородом с помощью вторичной ионно-ионной эмиссии // Кинетика и катализ. 1973. Т. 13, № 4. С. 1024–1032.
235. Зельдович Я.Б. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе // Журн. техн. физики. 1941. Т. 11, № 6. С. 493–498.
236. Kubiček M. Dependence of solution of nonlinear systems on a parameter // ACM Trans. Math. Software. 1976. Vol. 2, N 1. P. 98–107.
237. Балабаев Н.К., Луневская Л.В. Движение по кривой в  $n$ -мерном пространстве // Алгоритмы и программы на ФОРТРАНе. Пуццо: ОНТИ НИВЦ АН СССР, 1978. 52 с. (Материалы по матем. обеспечению ЭВМ; Вып. 1).
238. Борисюк Р.М. Стационарные решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений // Там же. 1981. 68 с. (Вып. 6.)
239. Hirai K., Sawai N. A general criterion for jump resonance of nonlinear control systems // IEEE Trans. Automat. Contr. 1978. Vol. 23, N 5. P. 896–901.
240. Зельдович Я.Б., Зысис Ю.А. К теории теплонапряженности. II. Учет теплопередачи в ходе реакции // Журн. техн. физики. 1941. Т. 11, № 6. С. 501–508.
241. Айзенберг Л.А., Южаков А.П. Интегральные представления и вычеты в многомерном комплексном анализе. Новосибирск: Наука, 1979. 366 с.
242. Ван дер Варден Б.Л. Современная алгебра. М.; Л.: Гостехиздат, 1947. 280 с.
243. Зархин Ю.Г., Коваленко В.Н. Нахождение решений системы двух алгебраических уравнений. Пуццо: НИВЦ АН СССР, 1978. Препр.
244. Lasard D. // Rapp. Rech. Univ. Pottiers. Math. 1979. N 2. P. 110–120.
245. Айзенберг Л.А., Быков В.И., Кытманов А.М. Определение всех стационарных решений уравнений химической кинетики с помощью модифицированного метода исключения // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 1. С. 63–73.
246. Elokhin V.I., Yablonskii G.S., Gorban A.N. Dynamics of chemical reactions and nonphysical steady states // React. Kinet. and Catal. Lett. 1980. Vol. 15, N 2. P. 245–250.
247. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Фурман Г.А. Исследование автоколебаний скорости реакции гетерогенного окисления водорода в реакторе идеального смешения // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 1. С. 122–129.
248. Ivanov E.A., Chumakov G.A., Slinko M.G. Isothermal sustained oscillations due to the influence of adsorbed species on the catalytic reaction rate // Chem. Eng. Sci. 1980. Vol. 35, N 4. P. 795–803.
249. Varghese Ph., Carberry J.J., Wolf E.E. Spurious limit cycles and related phenomena during CO oxidation on supported platinum // J. Catal. 1978. Vol. 55, N 1. P. 76–88.
250. Лазман М.З., Яблонский Г.С., Быков В.И. Стационарное кинетическое уравнение: Нелинейный одномаршрутный механизм // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 2. С. 239–248.
251. Лазман М.З., Яблонский Г.С., Быков В.И. Стационарное кинетическое уравнение: Адсорбционный механизм каталитической реакции // Там же. № 3. С. 413–419.
252. Яблонский Г.С., Лазман М.З., Быков В.И. Кинетический полином, молекулярность и кратность // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 1. С. 166–168.
253. Быков В.И., Кытманов А.М., Лазман М.З., Яблонский Г.С. Квадратичная окрестность термодинамического равновесия и кинетический полином //

V Всесоюз. школа "Применение математических методов для описания и изучения равновесий" (Новосибирск, январь 1985). Новосибирск: ИХХ СО АН СССР, 1985. Т. 2. С. 99–102.

254. Кытманов А.М. Об одной системе алгебраических уравнений, возникшей в химической кинетике // Многомерный комплексный анализ. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1985. С. 97–108.

255. Лазман М.З., Спивак С.И., Яблонский Г.С. Кинетический полином и задача определения связей между кинетическими константами при решении обратной задачи // Хим. физика. 1985. Т. 4, № 4. С. 479–483.

256. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963. 432 с.

257. Темкин М.И. Кинетика гетерогенных каталитических реакций // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1975. Т. 20, № 1. С. 7–14.

258. Южаков А.П., Цих А.К. О кратности нуля системы голоморфных функций // Сиб. мат. журн. 1978. Т. 19, № 3. С. 693–701.

259. Хориути Дз. Как найти кинетическое уравнение обратной реакции? // Проблемы физической химии. М., 1959. С. 39–49. (Тр. НИФТИ им. Л.Я. Карпова; Вып. 2).

260. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики: Избр. тр. Новосибирск: Наука, 1987. 636 с.

261. Horiuti J. Theory of reaction rate // Iwanami Phys. Ser. 1940. Vol. 10, N 1. P. 2–26.

262. Арнольд В.И., Варченко А.Н., Гусейн-Заде С.М. Особенности дифференцируемых отображений. М.: Наука, 1982. 304 с.

263. Кацман Л.А., Варгафтик М.Н., Иванченко А.Г. и др. Вычисление констант скорости элементарных стадий в системах обратимых реакций по экспериментальным значениям времен химической релаксации // Кинетики и катализ. 1977. Т. 18, № 6. С. 1572–1575.

264. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Порфирьев Н.П. Релаксация скорости каталитической реакции, протекающей по нелинейному механизму // Там же. 1981. Т. 22, № 6. С. 1416–1422.

265. Булгаков А.Я., Яблонский Г.С. Априорная оценка области решений нестационарных кинетических моделей

(линейный случай) // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 8. С. 1932–1937.

266. Yablonskii G.S., Cheresiz V.M. Four types of relaxation in chemical kinetics (linear case) // React. Kinet. and Catal. Lett. 1984. Vol. 24, N 1/2, P. 49–53.

267. Чумаченко В.А., Матрос Ю.Ш., Яблонский Г.С., Оружейников А.М. Анализ инерционных свойств каталитической поверхности // Всесоюз. школа-семинар "Нестационарный катализ – 1". Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1979. С. 42–45.

268. Левченко Л.П., Кулькова Н.В., Темкин М.И. Переходные процессы при окислении этилена на серебре // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, № 6. С. 1542–1550.

269. Wainwright M.S., Hoffman T.W. The oxidation of ortho-xylene on vanadium pentoxide catalyst // Canad. J. Chem. Eng. 1977. Vol. 55, N 5. P. 552–564.

270. Карнатовская Л.М., Бальжинимов Б.С., Боресков Г.К. и др. Нестационарные характеристики реакции окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. Т. 1. С. 45–49.

271. Бальжинимов Б.С., Иванов А.А. Релаксационные методы в гетерогенном катализе. I. Экспериментальная техника. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1985. 37 с. Препр.

272. Бальжинимов Б.С., Иванов А.А. Релаксационные методы в гетерогенном катализе. II. Экспериментальные результаты. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1985. 54 с. Препр.

273. Горбань А.Н., Чересиз В.М. Медленные релаксации и бифуркации предельных множеств динамических систем. Красноярск: ВЦ СО АН СССР, 1980. 48 с. Препр.

274. Алексеев Б.В., Быков В.И. Алгоритмы расчета линейных релаксационных характеристик кинетических моделей сложных химических реакций // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, № 5. С. 1278.

275. Постон Т., Стьюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. 608 с.

276. Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Знание, 1981. 64 с.

277. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984. Т. 1. 350 с.; Т. 2. 286 с.

278. Томпсон Дж. М.Т. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985. 254 с.

279. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 496 с. (Справочная математическая библиотека).

280. Арнольд В.И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978. 304 с.

281. Смейл С. Дифференцируемые динамические системы // Успехи мат. наук. 1970. Т. 25, № 1. С. 113–185.

282. Горбань А.Н. Медленные релаксации возмущенных систем: Препр. № 27. Красноярск: ВЦ СО АН СССР, 1980. 8 с.

283. Молчанов А.М. Математические модели в экологии: Роль критических режимов // Математическое моделирование в биологии. М.: Наука, 1975. С. 133–141.

284. Быков В.И., Ким В.Ф., Яблонский Г.С. Об одной простой модели автоколебаний в каталитической реакции // Proc. VIII Intern. Conf. Nonlinear Oscillation. Prague, 1979. Vol. 2. P. 801.

285. Вуков В.И., Горбань А.Н. Simplest model of self-oscillations in association reactions // React. Kinet. and Catal. Lett. 1985. Vol. 27, N 1. P. 153–155.

286. Быков В.И., Горбань А.Н., Пушкарева Т.П. Об одной модели автоколебаний в реакциях ассоциации // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 2. С. 486–488.

287. Пушкарева Т.П., Быков В.И. Параметрический анализ простейшей модели автоколебаний в реакции ассоциации: Препр. № 13. Красноярск: ВЦ СО АН СССР, 1985. 32 с.

288. Быков В.И. О простых моделях осциллирующих каталитических реакций // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 11. С. 2712–2716.

289. Быков В.И. Области множественности стационарных состояний в типовых кинетических моделях каталитических реакций // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, № 5. С. 1278.

290. Быков В.И., Кытманов А.М. Оценка числа стационарных состояний для трехстадийных адсорбционных механизмов. I. Параллельная схема; II. Последовательная схема // Там же. С. 1276–1278.

291. Быков В.И., Яблонский Г.С. Критические эффекты при изменении активности катализатора // Деактивация гетерогенных катализаторов компонентами реакционной среды. Кинетика дезактивации и регенерации катализаторов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по пробл. дезактивации катализаторов, Уфа, июнь 1985. Уфа: НИИНефтехим, 1985. С. 104–105.

292. Быков В.И., Пушкарева Т.П. Фазовые и параметрические портреты простейших автокаталитических осцилляторов // Математические методы в химии: Тез. докл. V Всесоюз. конф., Грозный, июнь 1985. Грозный: НПО "Промавтоматика", 1985. С. 45.

293. Быков В.И. Об одной модели сложных колебаний в химической реакции // IX Междунар. конф. по нелинейным колебаниям. Т. 3. Приложение методов теории нелинейных колебаний в механике, физике, электротехнике, биологии (Киев, сентябрь 1981). Киев: Наук. думка, 1984. С. 362–364.

294. Takoudis C.G., Schmidt L.D., Aris R. Isothermal sustained oscillations in a very simple surface reaction // Surface Sci. 1981. Vol. 105, N 1. P. 325–333.

295. Takoudis C.G., Schmidt L.D., Aris R. Multiple steady states in reaction controlled surface catalyzed reactions // Chem. Eng. Sci. 1981. Vol. 36, N 2. P. 337–346.

296. Jayaraman V.K., Ravikumar V., Kulkarni B.D. Isothermal multiplicity on catalytic surface: application to CO oxidation // Ibid. 1981. Vol. 36, N 10. P. 1731–1734.

297. Hosten L.H., Froment G.F. Kinetically induced stable behaviour in heterogeneously catalyzed reactions // Ibid. 1985. Vol. 40, N 7. P. 1273–1285.

298. Eigenberger G. Kinetics instabilities in heterogeneously catalyzed reactions // Ibid. 1978. Vol. 33, N 9. P. 1263–1268.

299. Lynch D.T., Wanke S.E. Examination of a model for oscillating heterogeneously catalyzed reactions // Canad. J. Chem. Eng. 1981. Vol. 59, N 12. P. 766–770.

300. Быков В.И., Лазман М.З., Яблонский Г.С. Линейные времена релаксации для типовых механизмов каталитических реакций, допускающих критические эффекты // Журн. физ. химии. 1985. Т. 60, № 1. С. 86–93.

301. Марсден Дж., МакКракен М.

Бифуркация рождения цикла и ее приложения, М.: Мир, 1980, 368 с.

302. Быков В.И., Горбань А.Н., Каменщиков А.Р., Яблонский Г.С. Непрерывные стационарные состояния в реакции окисления окиси углерода на платине // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 3. С. 618–622.

303. Касюто А., Кузнецов Ю.И., Минисклу К. и др. Кинетическая модель окисления окиси углерода // Тр. II Советско-французского семинара по матем. моделированию катал. процессов и реакторов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976. С. 11–30.

304. Иванов В.П., Елохин В.И., Яблонский Г.С. и др. Моделирование кинетических закономерностей реакции окисления окиси углерода на металлах платиновой группы // Применение математических методов и ЭВМ в каталитических исследованиях: IV Советско-французский семинар. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. С. 9–16.

305. Иванов В.П., Елохин В.И., Яблонский Г.С. и др. Кинетическая модель реакции окисления СО на металлах платиновой группы // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 4. С. 1040–1047.

306. Елохин В.И., Яблонский Г.С. Кинетическая модель и предсказание критических эффектов в реакции окисления окиси углерода на платиновых металлах // Тр. V Междунар. симпоз. по гетерогенному катализу. Варна: Изд-во БАН, 1983. Т. 2. С. 169–174.

307. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984, 240 с.

308. Быстров Л.В., Горский В.Г., Спивак С.И. Неединственность решения обратной задачи химической кинетики для реакций первого порядка // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21, № 6. С. 701–708.

309. Спивак С.И., Варфоломеев С.Д. Неединственность решений обратных задач кинетики ферментативных реакций // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 12. С. 3040–3047.

310. Забрянский Е.И., Зарубин А.П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия, 1974, 280 с.

311. Замин А.И., Муравьев А.Г., Рубенкин Н.Ф. А.с. 3904700 СССР. Оpubл. в Б.И., 1973. Т. 34, № 1. С. 40.

312. Пат. 3533747 США. 1967.

313. Пат. 3738810 США. 1971.

314. Пат. 3738808 США. 1971.

315. Степанский Я.Ю., Яблонский Г.С., Быков В.И. Исследование зависимостей характеристик процесса холоднотопленного окисления углеводородных смесей от их октановых чисел // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 1. С. 57–61.

316. Степанский Я.Ю., Евмененко Н.П., Яблонский Г.С. и др. Корреляция между октановым числом и некоторыми параметрами окисления бензинов // Химия и технология топлив и масел. 1980. № 8. С. 54–56.

317. Uppal A., Ray W.H., Poore A.B. On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors // Chem. Eng. Sci. 1976. Vol. 31, N 2. P. 205–221.

318. Ваганов Д.А., Самойленко Н.Г., Абрамов В.Г. Периодические режимы реактора идеального смешения. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1977. 16 с. Препр.

319. Hlaváček V., Votruba J. Hysteresis and periodic activity behavior in catalytic reactors // Adv. Catal. 1978. Vol. 27, N 1. P. 59–96.

320. Scheintuch M., Schmitz R.A. Oscillations in catalytic reactions // Catal. Rev.—Sci. Eng. 1977. Vol. 15, N 1. P. 107.

321. Хайкин Б.И., Худяев С.И. О неединственности температуры и скорости горения при протекании конкурирующих реакций // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 1. С. 155–158.

322. Слинько М.Г., Бесков В.С., Вяткин Ю.Л., Иванов Е.А. Число и устойчивость стационарных режимов на непористом зерне катализатора для сложной реакции // Там же. 1972. Т. 204, № 6. С. 1321–1324.

323. Cohen D.S., Keener J. Multiplicity and stability of oscillatory states in a CSTR with exothermic reactions  $A \rightarrow B \rightarrow C$  // Chem. Eng. Sci. 1976. Vol. 31, N 1. P. 115–130.

324. Вольперт В.А., Хайкин Б.И., Худяев С.И. Распространение волны горения при протекании двух независимых реакций // Проблемы технологического горения. Т. 1. Кинетика, термодинамика и теория горения. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981. С. 110–113.

325. Быков В.И., Ким В.Ф., Яблонский Г.С. Математическая модель автоколебаний в процессе холоднотопленного горения смеси *n*-гептан–изооктан //

Журн. физ. химии. 1981. Т. 55, № 12. С. 3014–3016.

326. *Lischke G. von., Öhlmann G.* Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus der Isooctanoxidation // *Ztschr. Phys. Chem. (DDR)*. 1980. Bd. 261, N 3. S. 555–572.

327. *Vykov V.I., Ivanov A.A., Yablonskii G.S.* Influence of an additional route on the rate of a catalytic reaction // *React. Kinet. and Catal. Lett.* 1979. Vol. 12, N 4. P. 519–524.

328. *Розовский А.Я.* Кинетика топочимических реакций. М.: Химия, 1974. 256 с.

329. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 323 с.

330. *Михайлов А.С., Упоров И.В.* Индуцированный шумом фазовый переход // *ЖЭТФ*. 1980. Т. 79, № 7. С. 1958–1966.

331. *Снаговский Ю.С.* Теоретические основы построения кинетических моделей сложных гетерогенных каталитических реакций: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1982. 46 с.

332. *Othmer H.G.* Nonuniqueness of equilibria in closed reacting systems // *Chem. Eng. Sci.* 1976. Vol. 31, N 9. P. 993–1002.

333. *Товбин Ю.К., Черкасов А.В.* Влияние неидеальности адсорбционной системы на число стационарных решений простейшего каталитического процесса // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20, № 4. С. 507–512.

334. *Быков В.И., Иванова А.Н.* Химическая неидеальность как причина критических явлений // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, № 1. С. 73–80.

335. *Ваганов Д.А.* Особенности динамического поведения реагирующих систем при сложном механизме химических реакций и потоке реагентов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 1978. 14 с.

336. *Быков В.И., Елохин В.И., Яблонский Г.С.* О каталитическом реакторе идеального смешения // *Хим-реактор-7*. Баку, 1980. Т. 4. С. 87–93.

337. *Gilles E.D., Eigenberger G., Rupprecht W.* Relaxation oscillations in chemical reactors // *AIChE Journal*. 1978. Vol. 24, N 5. P. 912–920.

338. *Быков В.И., Яблонский Г.С.* О пространственновременной организации каталитических реакций // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251, № 3. С. 616–619.

339. *Корнейчук Г.П., Орлик С.Н., Мариенюк-Кухарук М.Т.* и др. Множественность стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt // *React. Kinet. and Catal. Lett.* 1981. Vol. 16, N 1. P. 97–101.

340. *Орлик С.Н.* Исследование стационарных и динамических свойств гетерогенной каталитической реакции окисления монооксида углерода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1982. 16 с.

341. *Цирлин А.М.* Оптимальные циклы и циклические режимы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 265 с.

342. *Золотарский И.А., Богданов С.М., Матрос Ю.Ш.* Оптимизация периодических процессов на поверхности катализатора // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Динамика процессов и аппаратов химической технологии". Черкассы: Отд-ние НИИ ТЭХИМ, 1985. С. 45–46.

343. *Дорогов Н.Н., Цирлин А.М.* Применение метода усреднения Н.Н. Боголюбова для анализа циклических режимов химических реакторов // Динамические режимы в химии и химической технологии. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. С. 76–82.

344. *Бойдек В.С., Буровой И.А.* Периодическое управление одним классом нелинейных процессов // Там же. С. 98–104.

345. *Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г.* Автоволновые процессы в распределенных кинетических системах // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128, № 4. С. 625–666.

346. Автоволновые процессы в системах с диффузией. Горький: Ин-т приклад. физики АН СССР, 1981. 286 с.

347. *Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С.* Математическая биофизика. М.: Наука, 1984. 304 с.

348. *Базыкин А.Д.* Математическая биофизика взаимодействующих популяций. М.: Наука, 1985. 184 с.

349. *Марри Дж.* Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии: Лекции о моделях. М.: Мир, 1983. 400 с.

350. *Рабинович М.И., Трубецков Д.И.* Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, 1984. 432 с.

351. *Пригожин И.* От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985. 328 с.

352. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 422 с.

353. Синергетика: Сб. статей / Пер. с англ. под. ред. Б.Б. Кадомцева. М.: Мир, 1984. 248 с.

354. *Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г.* Синергетика – теория самоорганизации: Идеи, методы, перспективы. М.: Знание, 1983. 64 с.

355. *Змитренко Н.В., Михайлов А.П.* Инерция тепла. М.: Знание, 1982. 64 с.

356. *Новожилов Б.В.* Волновые процессы в химической физике. М.: Знание, 1986. 32 с.

357. *Зыков В.С.* Моделирование волновых процессов в возбудимых средах. М.: Наука, 1984. 168 с.

358. *Денисов Г.А.* Теория ветвления и спиральные волны в системах "реакция + диффузия". Пушкино: НИВЦ АН СССР, 1982. 20 с. Препр.

359. *Волокин Е.П., Яблонский Г.С.* Динамика сложной каталитической реакции с учетом массообмена между поверхностью и объемом катализатора. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. 20 с. Препр.

360. *Киселев О.В., Матрос Ю.Ш.* Тепловой фронт в слое катализатора. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. 57 с. Препр.

361. *Вершинин В.В., Киселев О.В.* Математическая модель реактора вытеснения с интегральным учетом тепловыделения (стационарные состояния, устойчивость): Препр. № 41. Новосибирск: Ин-т математики СО АН СССР, 1983. 26 с.

362. *Жилев А.М., Вольперт А.И., Шкадинский К.Г.* Бегущие волны, описываемые параболическим уравнением при наличии источника и конвективного члена. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1985. 16 с. Препр.

363. *Вольперт В.А.* Некоторые вопросы устойчивости бегущих волн: Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1980. 30 с. Препр.

364. *Вольперт А.И.* Бифуркации волн, описываемых параболическими системами. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1982. 56 с. Препр.

365. *Вольперт В.А.* Бифуркации нестационарных режимов распространения волн. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1982. 62 с. Препр.

366. *Вольперт В.А., Вольперт А.И.*

Бифуркации спиновых режимов распространения волн. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1982. 24 с. Препр.

367. *Bykov V.I., Kamenshchikov L.P., Yablonskii G.S.* On a diffusion model of a catalytic reaction // React. Kinet. and Catal. Lett. 1979. Vol. 12, N 4. P. 503–508.

368. *Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Стационарные диссипативные структуры в реакции окисления СО на Pt // Гетерогенный катализ: Тр. IV Междунар. симпоз. София: Изд-во БАН, 1979. С. 157–162.

369. *Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonskii G.S.* Macroscopic clusters induced by diffusion in catalytic oxidation reactions // Chem. Eng. Sci. 1980. Vol. 35, N 11. P. 2351–2352.

370. *Быков В.И., Саркисян Г.П.* Механизмы нелинейной диффузии и качественные свойства уравнений "кинетика + диффузия" // Тез. докл. V Всесоюз. конф. "Математические методы в химии" (ММХ–5). Грозный, 1985. С. 10–11.

371. *Горбань А.Н., Саркисян Г.П., Быков В.И.* О построении уравнений химической кинетики с учетом процессов нелинейной диффузии // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. Т. 1. С. 69–73.

372. *Горбань А.Н., Саркисян Г.П.* Закон действия масс для нелинейной многокомпонентной диффузии и соотношения между ее коэффициентами // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. Вып. 2. С. 527.

373. *Castner D.G., Somoryai G.A.* Surface structures of adsorbed gases on solid surface. A tabulation of data reported by low-energy electron diffusion studies // Chem. Rev. 1979. Vol. 79, N 3. P. 233–252.

374. *Берман А.Д., Крылов О.В.* Особенности кинетики гетерогенных реакций с фазовыми превращениями на поверхности катализатора // Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978. С. 102–115. (Проблемы кинетики и катализа; Вып. 17).

375. *Боресков Г.К., Савченко В.И., Дадаян К.А.* и др. Адсорбция кислорода и взаимодействие его с водородом на монокристалле никеля (100) // Там же. С. 115–127.

376. Григоров Л.Н. Лазерная флеш-десорбция — достижения и перспективы нового подхода к изучению нестационарной кинетики и детального механизма гетерогенно-каталитических процессов // *Нестационарные процессы в катализе*. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 18–21.

377. Савченко А.С., Ярмо Л.В., Рябчун А.А., Атрошенко В.И. Взаимодействие аммиака с кислородом, адсорбированным на (111)-поверхности пленок платины // Там же. С. 26–29.

378. Малахов В.Ф. Адсорбция кислорода на рекристаллизованной платине // Там же. С. 34–37.

379. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера; Пер. с англ. под ред. Г.И. Марчука, Г.А. Михайлова. М.: Мир, 1982. 400 с.

380. Быков В.И., Гилев С.Е., Яблонский Г.С. Детальный механизм и имитационное моделирование процессов сорбции и диффузии на поверхности катализатора // Там же. С. 38–41.

381. Гилев С.Е., Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Имитационное моделирование процессов на поверхности катализатора // Докл. АН СССР. 1982. Т. 242, № 6. С. 1413–1416.

382. Быков В.И., Гилев С.Е., Горбань А.Н. Имитационное моделирование процессов на поверхности твердого тела // VIII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в твердом теле. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982. С. 133–134.

383. Быков В.И., Гилев С.Е., Горбань А.Н., Яблонский Г.С. Имитационное моделирование диффузии на поверхности катализатора // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283, № 5. С. 1217–1220.

384. Барелко В.В., Жуков С.А. Об устойчивости процесса окисления окиси углерода на платине в сосредоточенной и распределенной системе. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979. 24 с. Препр.

385. Barelko V.V., Beibutian V.M., Volodin Yu.E., Zeldovich Ya.B. Thermal waves and non-uniform steady states in a  $Fe + H_2$  system // *Chem. Eng. Sci.* 1983. Vol. 38, N 11. P. 1775–1780.

386. Zhukov S.A., Barelko V.V., Merzhanov A.G., Wave processes on heat generating surfaces in pool boiling // *Intern. J. Heat and Mass Transfer*. 1980. Vol. 24, N 1. P. 47–55.

387. Zhukov S.A., Barelko V.V. Non-

uniform steady states of the boiling process in the transition region between the nucleate and film regimes // *Intern. J. Heat and Mass Transfer*. 1983. Vol. 26, N 8. P. 1121–1130.

388. Быков В.И., Шкадинский К.Г. Об одной особенности фронтальных явлений в системах с гистерезисом // *Физика горения и взрыва*. 1985. Т. 21, № 2. С. 70–76.

389. Быков В.И., Вишневская Т.И., Шкадинский К.Г. К моделированию фронтальных явлений в системах с гистерезисом // I Всесоюз. симпози. по макрокинетике (Алма-Ата, сент., 1984): Тез. докл. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. Т. 1, ч. 2. С. 121.

390. Быков В.И., Вишневская Т.И., Шкадинский К.Г. Об особенностях фронтальных явлений в системах с критическими эффектами // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Динамика процессов и аппаратов химической технологии" (Воронеж, март, 1985). Черкассы: Отд-ние НИИТЕХИМ, 1985. С. 70–71.

391. Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 892–894.

392. Максимов Ю.М., Мержанов А.Г., Пак А.Т., Кучин М.Н. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17, № 4. С. 51–58.

393. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. Математическая модель спигового горения // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239, № 5. С. 1086–1088.

394. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. О закономерностях спигового режима распространения фронта горения // *Физика горения и взрыва*. 1980. Т. 16, № 2. С. 3–10.

395. Алдушин А.П., Зельдович Я.Б., Маломед Б.А. К феноменологической теории спигового горения // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251, № 5. С. 1102–1105.

396. Алдушин А.П., Маломед Б.А. Феноменологическое описание нестационарных неоднородных волн горения // *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17, № 1. С. 3–12.

397. Баренблатт Г.И., Зельдович Я.Б. Об устойчивости распространения пламени // *Прикл. математика и механика*. 1971. Т. 35, № 4. С. 638–655.

398. Баренблатт Г.И., Зельдович Я.Б.,



Истратов А.Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени // Прикл. механика и техн. физика. 1962. № 4. С. 21–26.

399. Печатников Е.Л., Барелко В.В., Шкадинский К.Г. К теории критических явлений инициирования гетерогенно-каталитических процессов локальным тепловым воздействием // Хим. физика. 1985. Т. 4, № 7. С. 981–988.

400. Печатников Е.Л., Барелко В.В. Существование устойчивых стационарных неоднородных состояний в процессах, описываемых нелинейным уравнением теплопроводности (диффузии) с гистерезисным источником // Там же. № 9. С. 1272–1275.

401. Колмогоров А.Н., Петровский И.Г., Пискунов Н.С. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ. Сер. А. 1937. № 6. — То же // Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981. С. 213–242.

402. Пайерлс Р. Построение физических моделей // Успехи физ. наук. 1983. Т. 140, № 2. С. 315–332.

403. Курдюмов С.П. Собственные функции горения нелинейной среды и конструктивные законы построения ее организации // Современные проблемы математической физики и вычислительной математики. М.: Наука, 1982. С. 217–243.

404. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. О классификации двухкомпонентных систем в окрестности точки бифуркации // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279, № 3. С. 591–595.

405. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. О диффузионном хаосе в нелинейных диссипативных системах // Там же. № 5. С. 1091–1096.

406. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г. Парадоксы мира нестационарных структур. М.: Знание, 1985. 48 с.

407. Дородницын В.А., Еленин Г.Г. Симметрия в решениях уравнений математической физики. М.: Знание, 1984. 64 с.

408. Еленин Г.Г., Крылов В.В., Полежаев А.А., Чернавский Д.С. Особенности формирования контрастных диссипативных структур // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 1. С. 84–88.

409. Горский В.Г., Димитров В.И., Головичев В.И. Построение адекватной модели сложного химического процесса на основе анализа параметрической чувствительности // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 8. С. 1046–1053.

410. Березин И.В., Варфоломеев С.Д. Биокинетика. М.: Наука, 1979. 311 с.

411. Термодинамика и кинетика биологических процессов / Под ред. А.И. Зотина. М.: Наука, 1980. 398 с.

412. Математическая биология развития / Под ред. А.И. Зотина, Е.В. Преснова. М.: Наука, 1982. 254 с.

413. Химическая и биологическая кинетика / Под ред. Н.М. Эмануэля, И.В. Березина, С.Д. Варфоломеева. М.: Изд-во МГУ, 1983. 296 с.

414. Исаев А.С., Хлебопрос Р.Г., Недорезов Л.В. Динамика численности лесных насекомых. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.

415. Иваницкий Г.Р., Кринский В.И., Сельков Е.Е. Математическая биофизика клетки. М.: Наука, 1978. 312 с.

416. Динамическая теория биологических популяций / Под ред. Р.А. Полужктова. М.: Наука, 1974. 455 с.

417. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.

418. Варфоломеев С.Д., Зайцев С.В. Кинетические методы в биохимических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1982. 344 с.

419. Свирижев Ю.М., Логофет Д.О. Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука, 1978. 352 с.

420. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высш. шк., 1984. 270 с.

421. Нелинейные волны. Самоорганизация / Под ред. А.В. Гапонова-Грехова, М.И. Рабиновича. М.: Наука, 1983. 236 с.

422. Рабинович М.И. Стохастические автоколебания и турбулентность // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125, № 1. С. 123–168.

423. Странные аттракторы: Сб. ст. / Под ред. Я.Г. Синая, Л.П. Шильникова. М.: Мир, 1981. 254 с.

424. Опоицев В.И. Нелинейная систематика. М.: Наука, 1986. 248 с.

425. IX Международная конференция по нелинейным колебаниям: В 3 т. / Под ред. Ю.А. Митропольского. Киев: Наук. думка, 1984. Т. 1. 456 с.; Т. 2. 488 с.; Т. 3. 538 с.

426. *Штерн В.Н.* Динамика против термодинамики (новые результаты в теории хаоса): Препр. 141–86. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР. 1986. 34 с.
427. *Красносельский М.А., Покровский А.В.* Системы с гистерезисом. М.: Наука, 1983. 271 с.
428. *Белоусов Л.В.* Биологический морфогенез как процесс самоорганизации // Итоги науки и техники. Общие проблемы физико-химической биологии. М.: ВИНТИ, 1985. Т. 5. С. 84–129.
429. *Шноль С.Э.* Макроскопические флуктуации с дискретным распределением амплитуд в процессах различной физической природы // Там же. С. 130–201.
430. *Михайлов А.С., Упоров И.В.* Критические явления в средах с размножением, распадом и диффузией // Успехи физ. наук. 1984. Т. 144, № 1. С. 79–112.
431. *Берман В.С., Данилов Ю.А.* О групповых свойствах обобщенного уравнения Ландау–Гинзбурга // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258, № 1. С. 67–70.
432. *Разжевайкин В.Н.* О возникновении диссипативных структур в системах двух уравнений реакции-диффузии // Там же. 1980. Т. 255, № 6. С. 1321–1322.
433. *Перегудов А.Н.* Об асимптотическом поведении решения второй краевой задачи для квазилинейной параболической системы химической кинетики // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1981. Т. 45, № 1. С. 227–238.
434. *Анищенко В.С.* Разрушение квазипериодических колебаний и хаос в диссипативных системах // ЖТФ. 1986. Т. 56, № 2. С. 225–237.
435. *Балкарей Ю.И.* Диссипативные структуры в активной диффузионной среде с пространственно-периодическим источником // Там же. С. 238–245.
436. *Ларькин Н.А., Новиков В.А., Яненко Н.Н.* Нелинейные уравнения переменного типа. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
437. *Хазин Л.Г., Шноль Э.Э.* Устойчивость критических положений равновесия. Пушкино: ОНТИ ОЦБИ АН СССР, 1985. 216 с.
438. *Гапонов-Грехов А.В., Рабинович М.И., Л.И. Мандельштам* и современная теория нелинейных колебаний и волн // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128, № 4. С. 579–624.
439. *Орлов В.В.* Условия возникновения неустойчивости в системах взаимодействия подсистем и их приложение к задачам химической кинетики // Автоматика и телемеханика. 1980. № 10. С. 21–29.
440. *Instabilities, bifurcations and fluctuations in chemical systems* / Ed. L.E. Reichl, W.C. Schieve. Austin: Univ. Texas press, 1982. 438 p.
441. *Luberatos G., Kusza B., Bailey J.E.* Bifurcation from the potential field analog of some chemical systems // Chem. Eng. Sci. 1985. Vol. 40, N 9. P. 1679–1687.
442. *Balakotiah V., Luss D.* Global analysis of the multiplicity features of multi-reaction lumped-parameter systems // Ibid. 1984. Vol. 39, N 5. P. 865–881.
443. *Pismen L.M.* Dynamics of lumped chemically reacting systems near singular bifurcation points // Ibid. 1985. Vol. 40, N 6. P. 905–916.
444. *Жуляев А.М., Вольперт А.И., Шкадинский К.Г.* Исследование математической модели самоудерживающихся волн в подвижных активных средах // Хим. физика. 1986. Т. 5, № 2. С. 267–271.
445. *Бабушок В.И., Новиков Е.А., Бабкин В.С.* Колебательный режим газофазного окисления окиси углерода // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 4. С. 878–881.
446. *Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калканов В.А.* и др. Кинетические закономерности окисления силана // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 8, С. 1056–1060.
447. *Мандилян А.А., Бернатосян С.Г.* Явление осцилляций при окислении пропана, пропилена и их смесей // Там же. С. 1064–1067.
448. *Савченко В.И., Боресков Г.К., Калинкин А.В.* О состоянии кислорода на поверхности металлов и каталитической активности в реакции окисления окиси углерода // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 5. С. 1154–1161.
449. *Розовский А.Я.* Механизм и кинетика каталитической реакции в свете данных о химии поверхности // Глубокое каталитическое окисление углеводородов. М.: Наука. 1984. С. 80–89. (Проблемы кинетики и катализа; Вып. 18).
450. *Bruno C., Walsh P.M.* Catalytic combustion of propane/air mixtures on Platinum // Combust. Sci. and Technol. 1983. Vol. 31, N 1/2. P. 43–74.
451. *Brown N.J., Shefer R.W., Rob-*

len F. High-temperature oxidation of H on a platinum catalyst//Combust. and Flame. 1983. Vol. 51, N 3. P. 263–278.

452. Пятницкий Ю.И., Стасевич В.П., Болдырева Н.А. О критических явлениях и множественности стационарных состояний в гетерогенно-гомогенных окислительных реакциях//Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 57–60.

453. Вестбрук Ч., Уртьев П. Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации//Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 6. С. 65–76.

454. Harold M.P., Luss D. An experimental study of steady-state multiplicity features for two parallel catalytic reactions//Chem. Eng. Sci. 1985. Vol. 40. N 1. P. 39–52.

455. Sheintuch M. Nonlinear kinetics in catalytic oxidation reaction: periodic and aperiodic behaviour and structure sensitivity//J. Catal. 1985. Vol. 96, N 2. P. 326–346.

456. Renken A. Unsteady-state operation of continuous reactors//Intern. Chem. Eng. 1984. Vol. 24, N 2. P. 202–213.

457. Азатян В.В., Сорока Л.Б. Нестационарность состояния поверхности реакционного объема и закономерности горения паров фосфора//Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 2. С. 279–285.

458. Азатян В.В. Новые закономерности разветвленно-цепных процессов и некоторые новые аспекты теории//Хим. физика. 1982. Т. 1, № 4. С. 491–508.

459. Чумаченко В.А., Оружейников А.И., Матрос Ю.Ш. Описание релаксации скорости гетерогенной каталитической реакции//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 6. С. 1479–1486.

460. Боресков Г.К., Бунимович Г.А., Матрос Ю.Ш. и др. Циклические режимы в неподвижном слое катализатора при переключениях направления подачи газовой смеси//Докл. АН СССР. 1983. Т. 268, № 3. С. 647–650.

461. Лазман М.З., Яблонский Г.С., Собянин В.А. Интерпретация изломов на кинетических зависимостях//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, № 1. С. 67–72.

462. Варфоломеев С.Д., Березин И.В. Кинетические закономерности ферментативных реакций в нестационарных режимах. М.: Изд-во МГУ, 1975. 280 с.

463. Рубин А.Б., Пытьева Н.Ф., Риз-

ниченко Г.Ю. Кинетика биологических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 329 с.

464. Эмануэль Н.М. Химическая и биологическая кинетика//Успехи химии. 1981. Т. 50, № 10. С. 1721–1809.

465. Семевский Ф.Н., Семенов С.М. Математическое моделирование экологических процессов. Л.: Гидрометеиздат. 1982. 280 с.

466. Горбань А.Н., Охонин В.А., Хлебопрос Р.Г. и др. Несколько задач динамики сообществ. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1980. 52 с. Препр.

467. Горбань А.Н., Охонин В.А., Хлебопрос Р.Г. и др. Простейшее уравнение математической экологии. Красноярск: ИЛ и Д СО АН СССР, 1982. 38 с. Препр.

468. Охонин В.А. Условия устойчивости генетической структуры популяций к действию естественного отбора//Биофизика. 1979. Т. 24, № 4. С. 784–786.

469. Охонин В.А. О взаимосвязи некоторых свойств популяций и особей. Красноярск: ИЛ и Д СО АН СССР, 1978. 56 с. Препр.

470. Солоухин Р.И. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963. 220 с.

471. Шетинков Е.С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 740 с.

472. Баев В.К., Головичев В.И., Третьяков П.К. и др. Горение в сверхзвуковом потоке. Новосибирск: Наука, 1984. 304 с.

473. Бункин, Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Термохимическое действие лазерного излучения//Успехи физ. наук. 1982. Т. 138, № 1. С. 45–94.

474. Басов Н.Г., Данилычев В.А. Лазеры на конденсированных и сжатых газах//Там же. 1986. Т. 148, № 1. С. 55–100.

475. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 375 с.

476. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.

477. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.

478. Компаниец В.З., Овсянников А.А., Полак Л.С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М.: Наука, 1979. 242 с.

479. *Свитин А.П., Будников С.С., Берсукер И.Б., Корольков Д.В.* Вибронная активация молекулы СО в кластерах переходных металлов в однопараметрическом приближении//Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18, № 6. С. 694–699.
480. *Свитин А.П., Будников С.С., Берсукер И.Б.* и др. Изучение активации координированной молекулы СО методами вибронной теории//Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1983. № 4. С. 76–79.
481. *Свитин А.П.* Вибронная активация молекул NO в кластерных комплексах переходных металлов//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, № 3. С. 767.
482. *Свитин А.П.* Вибронная дезактивация молекул в комплексах переходных металлов//Там же. № 6. С. 1520.
483. *Свитин А.П.* Вибронная активация молекул CO, NO, CN<sup>-</sup> и O<sub>2</sub> при координировании: Дис. ... канд. хим. наук. Кишинев, 1985. 16 с.
484. *Полак Л.С.* Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
485. Физико-химические процессы в неравновесной термоаэродинамике: Сб. науч. тр./Под ред. Р.И. Солоухина. Минск: ИТМО АН БССР, 1985. 172 с.
486. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984. 464 с.
487. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 590 с.
488. *Березин И.В., Клесов А.А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976. 320 с.
489. Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Н.М. Эмануэля, Г.Б. Сергеева. М.: Высш. шк., 1980. 376 с.
490. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику: Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
491. *Алексеев Б.В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 420 с.
492. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
493. *Стратонович Р.Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 424 с.
494. *Бахарева И.Ф.* Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1976. 160 с.
495. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с. (Теоретическая физика; Т. 10).
496. *Колбановский Ю.А., Щипачев В.С., Черняк М.Я.* и др. Импульсное сжатие газов в химии и технологии. М.: Наука, 1982. 240 с.
497. Катализаторы прогресса // Правда. 1985. 28 авг.
498. *Быков В.И.* Семинар "Математические вопросы химической кинетики" (Дивногорск, 1980)//Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1981. Т. 21, № 4. С. 1062–1063.
499. *Быков В.И.* Школа-конференция "Математические вопросы химической кинетики и горения" (Красноярск, 1982)//Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 2. С. 137–139.
500. *Быков В.И.* Школа-конференция "Математические вопросы химической кинетики и горения" (Шушенское, 1984)//Там же. 1986. Т. 22, № 2. С. 136.
501. Математическое моделирование химических реакторов: Сб. тр./Под ред. Г.И. Марчука. Новосибирск: Наука, 1984. 168 с.
502. Математические методы в химии (ММХ–5): Тез. докл. V Всесоюз. конф. (Грозный, 1985). Грозный: ГННИИ, 1985. 312 с.
503. Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий: Тез. докл. V Всесоюз. школы (Новосибирск, 1985). Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. Т. 1. 209 с.; Т. 2. 198 с.; Т. 3. 176 с.
504. Математические проблемы химической термодинамики: Сб. тр. / Под ред. В.А. Михайлова, Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1980. 119 с.
505. Математические методы химической термодинамики: Сб. тр. / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1982. 223 с.
506. IV Международная конференция по применению ЭВМ в химии и химическом образовании: Тез. докл. (Новосибирск, 1978). Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1978. 132 с.
507. Использование вычислительных машин в химических исследованиях и спектроскопии молекул: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. (Новосибирск, 1983). Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1983. 290 с.
508. *Джонсон К.* Численные методы в химии. М.: Мир, 1983. 504 с

509. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
510. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972. 387 с.
511. Айзенберг Л.А. Об одной формуле обобщенного многомерного логарифмического вычета и решении систем нелинейных уравнений // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, № 3. С. 505–508.
512. Айзенберг Л.А., Цих А.К. О применении многомерного логарифмического вычета к системам нелинейных алгебраических уравнений // Сиб. мат. журн. 1979. Т. 20, № 4. С. 699–708.
513. Айзенберг Л.А., Болотов В.А., Цих А.К. К решению систем нелинейных алгебраических уравнений с помощью многомерного логарифмического вычета. О разрешимости в радикалах // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 1. С. 11–13.
514. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 568 с.
515. Сборник задач по теории автоматического регулирования и управления / Под ред. В.А. Бесекерского. М.: Наука, 1978. 510 с.
516. Справочное пособие по теории систем автоматического регулирования и управления. Минск: Вышэйш. шк., 1973. 284 с.
517. Хибник А.И. Периодические решения системы  $n$  дифференциальных уравнений // Алгоритмы и программы на ФОРТРАНе: Материалы по мат. обеспечению ЭВМ. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1979. Вып. 5. 79 с.
518. Хибник А.И., Борисюк Р. Исследование стационарных и автоколебательных режимов в одной модели каталитической реакции // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 61–64
519. Базыкин А.Д., Кузнецов Ю.А., Хибник А.И. Бифуркационные диаграммы динамических систем на плоскости: Информ. материал. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1985. 56 с.
520. Хибник А.И. Исследование критических явлений в задачах биологической кинетики: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пушино: Ин-т биол. физики АН СССР, 1984.
521. Хибник А.И. О вычислительных алгоритмах исследования нелинейных колебаний // IX Междунар. конф. по нелинейным колебаниям. Т. 2. Качественные методы теории нелинейных колебаний. Киев: Наук. думка, 1984. С. 396–398.
522. Кузнецов Ю.А. Одномерные сепаратрисы системы дифференциальных уравнений, зависящей от параметров: Материалы по мат. обеспечению ЭВМ. Пушино: НИВЦ АН СССР, 1983. Вып. 8. 48 с.
523. Хибник А.И., Шноль Э.Э. Программы для качественного исследования дифференциальных уравнений. Пушино: НИВЦ АН СССР, 1982. 16 с. Препр.
524. Kubiśek M., Marek M. Computation methods in bifurcation theory and dissipative structures. N.Y.; Berlin; Tokyo: Springer, 1983. 243 p.
525. Хэссард Б., Казаринов Н., Вэн И. Теория и приложение бифуркации рождения цикла. М.: Мир, 1985. 280 с.
526. Хибник А.И., Быков В.И., Яблонский Г.С. Параметрический портрет каталитического осциллятора. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1986. 30 с. Препр.
527. Шильников Л.П. Теория бифуркаций динамических систем и опасные границы // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224, № 5. С. 1046–1049.
528. Давиденко Д.Ф. О новом методе численного решения систем нелинейных уравнений // Там же. 1953. Т. 88, № 4. С. 601–602.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                       |   |
|-----------------------|---|
| ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . . | 3 |
| ВВЕДЕНИЕ . . . . .    | 5 |

### *Глава 1*

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ОБЩИЙ АНАЛИЗ . . . . .                                                                                      | 9  |
| 1.1. Математическое моделирование критических явлений в химической кинетике . . . . .                       | 9  |
| 1.1.1. Экспериментальные предпосылки . . . . .                                                              | 9  |
| 1.1.2. Задачи и методы моделирования . . . . .                                                              | 11 |
| 1.2. Динамика закрытых кинетических систем и термодинамические функции Ляпунова . . . . .                   | 23 |
| 1.2.1. Уравнения неидеальной кинетики . . . . .                                                             | 23 |
| 1.2.2. Термодинамические функции Ляпунова . . . . .                                                         | 28 |
| 1.2.3. Термодинамический критерий упрощения нестационарных кинетических моделей . . . . .                   | 38 |
| 1.2.4. Построение термодинамических ограничений на динамику сложных химических процессов . . . . .          | 41 |
| 1.3. Особенности перехода от закрытых к открытым системам . . . . .                                         | 52 |
| 1.3.1. Уравнения кинетики для открытых систем . . . . .                                                     | 52 |
| 1.3.2. "Слабо открытые" системы . . . . .                                                                   | 55 |
| 1.3.3. Стабилизация при большой скорости потока . . . . .                                                   | 58 |
| 1.4. Условия существования критических эффектов нетепловой природы в открытых химических системах . . . . . | 61 |
| 1.4.1. Условия единственности стационарных состояний . . . . .                                              | 62 |
| 1.4.2. Необходимое условие множественности стационарных состояний . . . . .                                 | 68 |
| 1.5. Поиск всех стационарных состояний . . . . .                                                            | 70 |
| 1.6. Кинетический полином . . . . .                                                                         | 75 |
| 1.6.1. Одномаршрутный нелинейный механизм . . . . .                                                         | 76 |
| 1.6.2. Молекулярность и кратность . . . . .                                                                 | 78 |
| 1.7. Релаксация линейных и нелинейных систем . . . . .                                                      | 80 |
| 1.7.1. Линейный каталитический цикл . . . . .                                                               | 81 |
| 1.7.2. Нелинейные системы . . . . .                                                                         | 86 |

### *Глава 2*

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПРОСТЫЕ МОДЕЛИ . . . . .                                                                           | 92  |
| 2.1. Типовые модели критических явлений нетепловой природы в кинетической области . . . . .        | 92  |
| 2.1.1. Простейшие модели без автокатализа . . . . .                                                | 93  |
| 2.1.2. Простейшие модели с автокатализом . . . . .                                                 | 97  |
| 2.2. Число стационарных состояний для трехстадийных механизмов каталитических реакций . . . . .    | 102 |
| 2.2.1. Параллельный трехстадийный механизм . . . . .                                               | 102 |
| 2.2.2. Последовательный трехстадийный механизм . . . . .                                           | 113 |
| 2.3. Модель автоколебаний в реакции ассоциации . . . . .                                           | 117 |
| 2.4. Кинетический полином для простой модели каталитического триггера . . . . .                    | 123 |
| 2.5. Линейные времена релаксации для типовых механизмов, допускающих критические эффекты . . . . . | 125 |

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6. Множественность стационарных состояний в реакции окисления СО на платине . . . . . | 128 |
| 2.7. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине . . . .            | 133 |
| 2.8. Модель автоколебаний при холоднопламенном окислении углеводородов . . . . .        | 139 |
| 2.8.1. Экспериментальные предпосылки . . . . .                                          | 140 |
| 2.8.2. Модель идеального смешения . . . . .                                             | 141 |

### *Глава 3*

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ОСЛОЖНЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ . . . . .                                                           | 149 |
| 3.1. Сложность системы . . . . .                                                        | 150 |
| 3.1.1. Влияние малого нелинейного маршрута на скорость каталитической реакции . . . . . | 150 |
| 3.1.2. Двухцентровые механизмы . . . . .                                                | 153 |
| 3.2. Флуктуации . . . . .                                                               | 156 |
| 3.3. Химическая неидеальность . . . . .                                                 | 161 |
| 3.4. Критические эффекты в изотермическом реакторе . . . . .                            | 169 |
| 3.4.1. Реактор идеального смешения . . . . .                                            | 169 |
| 3.4.2. Реактор идеального вытеснения . . . . .                                          | 173 |
| 3.5. Неизотермичность . . . . .                                                         | 177 |
| 3.5.1. Температурные зависимости скорости реакции . . . . .                             | 177 |
| 3.5.2. Периодическое управление температурой . . . . .                                  | 179 |
| 3.6. Диффузия . . . . .                                                                 | 183 |
| 3.6.1. Диссипативные структуры . . . . .                                                | 183 |
| 3.6.2. Макрокластеры на поверхности катализатора при окислении СО на Рт . . . . .       | 190 |
| 3.6.3. Фронтальные явления . . . . .                                                    | 195 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .                                                                    | 201 |

### *Приложения*

|                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА . . . . .                                                                                     | 203 |
| Приложение 1. Исключение переменных в системах нелинейных алгебраических уравнений . . . . .                          | 203 |
| Приложение 2. Алгоритмы и программы анализа устойчивости и вычисления линейных релаксационных характеристик . . . . . | 208 |
| Приложение 3. Построение параметрического портрета модели каталитического осциллятора . . . . .                       | 216 |
| Приложение 4. Параметрический анализ решений систем нелинейных уравнений . . . . .                                    | 230 |
| ЛИТЕРАТУРА . . . . .                                                                                                  | 241 |

Научное издание

**Б ы к о в Валерий Иванович**  
**МОДЕЛИРОВАНИЕ**  
**КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ**  
**В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

*Утверждено к печати*  
*Вычислительным центром*  
*(Красноярска) СО АН СССР*

Редактор

*И.Д. Казаринова*

Художник

*Г.И. Камзолова*

Художественный редактор

*В.С. Филатович*

Технический редактор

*Л.В.Русская*

Корректор

*Р.Г. Ухина*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 37138

Подписано к печати 30.12.87. Т—05982  
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная  
Усл.печ.л. 16,5. Усл.кр.-отт 16,5. Уч.-изд.л. 18,9  
Тираж 1200 экз. Тип. зак. 2250. Цена 4 р. 10к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485,  
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12



4p 10k