

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

### 6.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ласти гиперплоскость. Она задается уравнением

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

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

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

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

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

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

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

Для любого стационарного состояния  $c^0$  выполнено линейное неравенство

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 6.2. ОЦЕНКИ, ОСНОВАННЫЕ НА МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Назовем *сигнатурой* такой набор чисел  $\varepsilon_{\sigma}$ ,  $\varepsilon_z$ , что для любых  $\sigma, z$  будет  $\varepsilon_{\sigma}$ ,  $\varepsilon_z = 1, -1$  или  $0$ . С каждой сигнатурой  $\varepsilon$  связано множество тех  $\mu_{x2}$ , для которых при всех  $\sigma, z$

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

Обозначим это множество  $M_{\varepsilon}$ .

Для каждой сигнатуры  $\varepsilon$  можно выяснить, существуют ли такие положительные числа  $\lambda_{\sigma}$ ,  $\lambda_z$ , что

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

Обозначим  $\mathcal{E}$  множество  $\varepsilon$ , для которых существуют такие наборы положительных чисел  $\lambda_{\sigma}$ ,  $\lambda_z$ .

Множество всех возможных значений химических потенциалов  $\mu_{x2}$  в стационарных точках есть

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

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

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

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

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

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

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

Эти уравнения и неравенства линейны в координатах  $\mu_x$ .

Рассмотрим сигнатуры — наборы чисел  $\varepsilon_s$ , равных 0, 1 или -1. Каждой сигнатуре  $\varepsilon$  сопоставляется отсек — множество  $M_\varepsilon$ , заданное в координатах  $\mu_x$  линейной системой уравнений и неравенств

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

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

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

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

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

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

Детальный анализ простого примера дан в разд. 6.4.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 6.3. ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛЬНЫХ МНОЖЕСТВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Следовательно, для любой неблуждающей точки  $c$  и всех  $i$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Если точка  $c$  — неблуждающая для системы уравнений кипе-



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В множестве  $D$  существует предпорядок, относительно которого каждое решение (6.3) монотонно. Построим его как транзитивное замыкание следующего отношения:  $c >_0 c'$ , если  $c \in P_\varepsilon$ ,  $c' \in P_\varepsilon$  для

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

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

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

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

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

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

#### 6.4. ПРОСТОЙ ПРИМЕР

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Каждой из тринадцати выписанных сигнатур  $\varepsilon$  соответствует множество  $Q_\varepsilon$  — совокупность линейных комбинаций с положительными коэффициентами векторов  $\gamma_\varepsilon$ . Отсеки  $M_\varepsilon$  и множества  $Q_\varepsilon$  показаны на рис. 6.1. Относительно системы координат см. гл. 1,

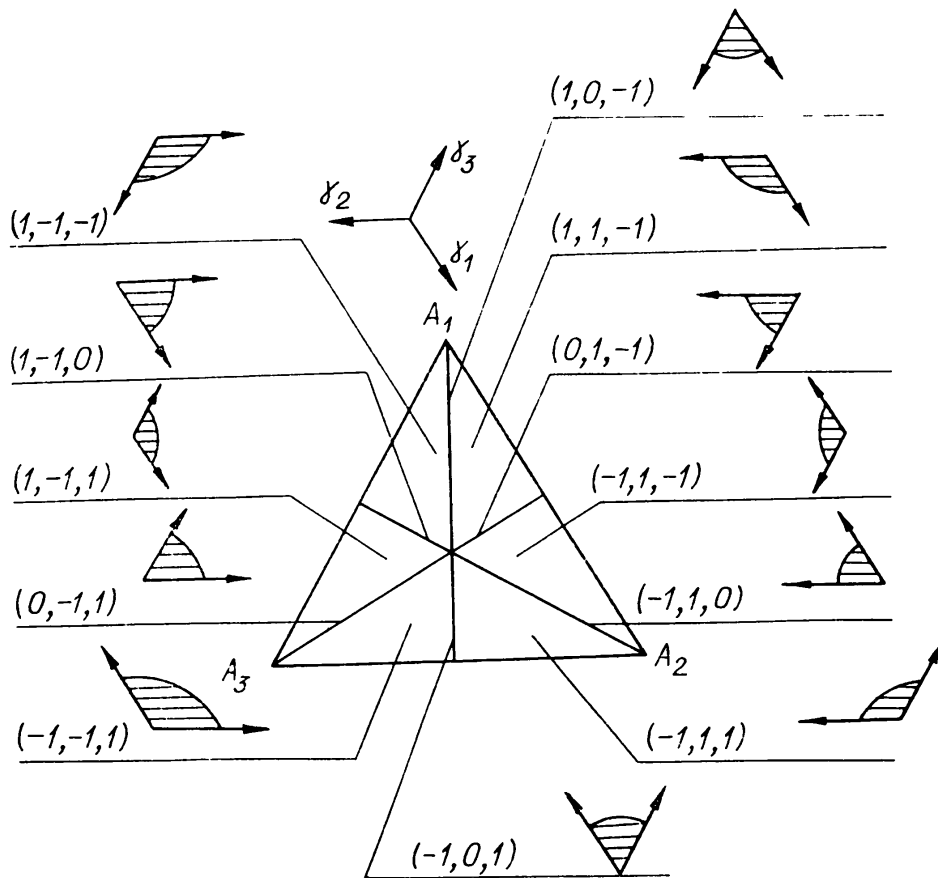


Рис. 6.1. Отсеки  $M_\varepsilon$ , множества  $Q_\varepsilon$  (внутренности заштрихованных углов).

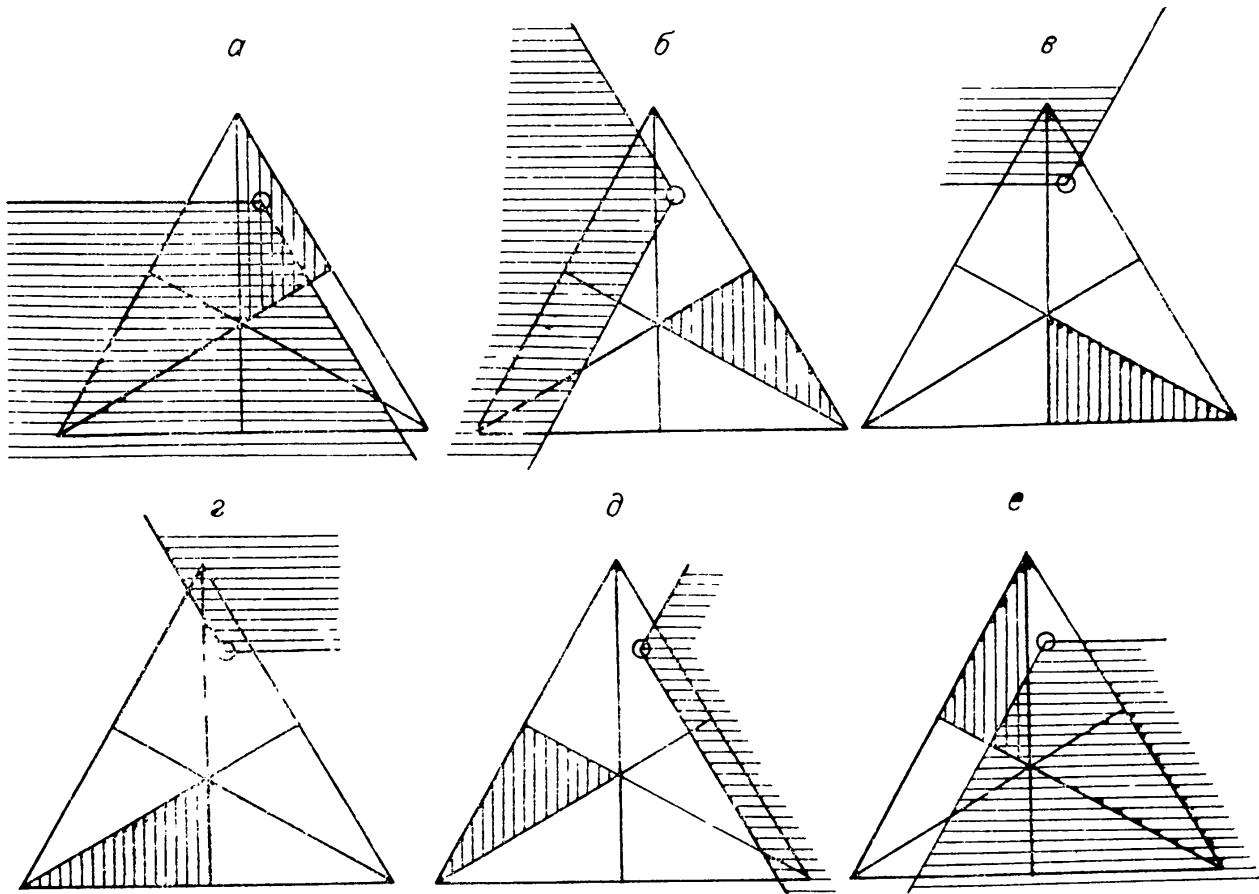


Рис. 6.2. Множества  $c_{vx} + Q_\varepsilon$  (горизонтальная штриховка) и отсеки  $M_\varepsilon$  (вертикальная штриховка) для сигнатур:  $a - (1, 1, -1)$ ,  $б - (-1, 1, -1)$ ,  $в - (-1, 1, 1)$ ,  $г - (-1, -1, 1)$ ,  $д - (1, -1, 1)$ ,  $е - (1, -1, -1)$ .

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

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

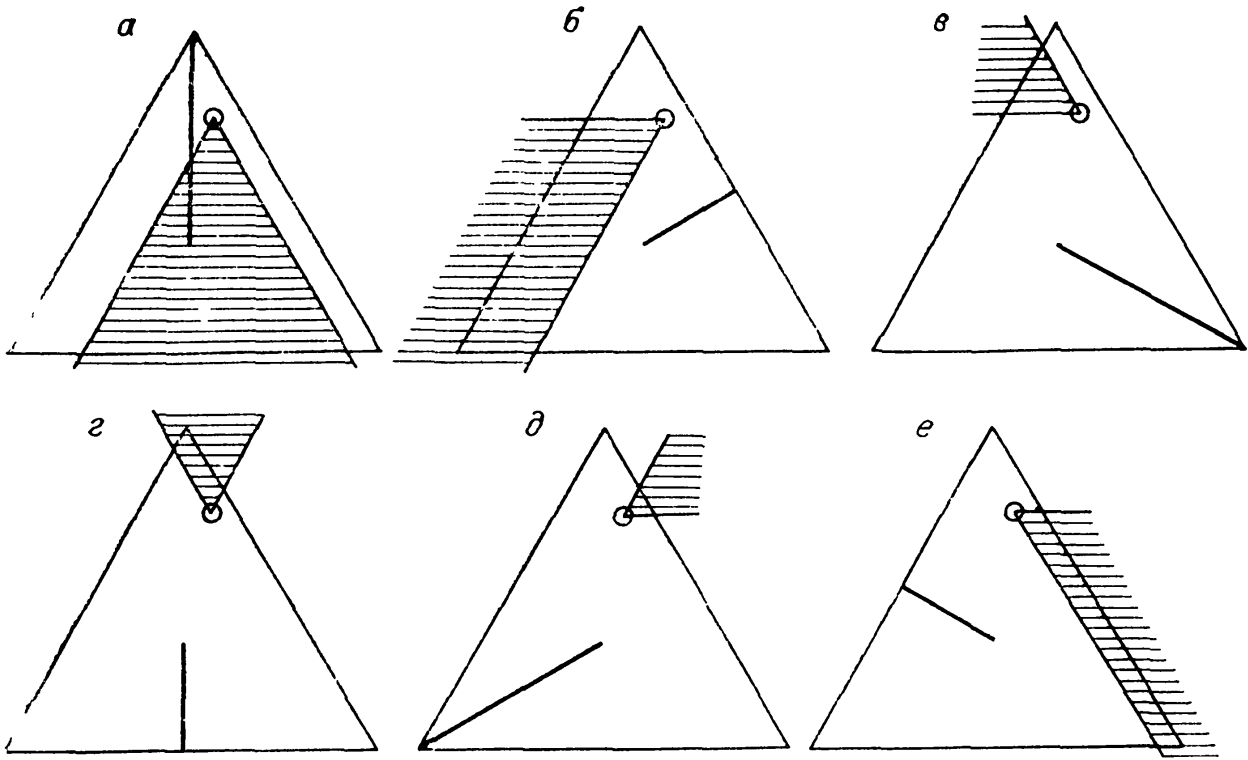


Рис. 6.3. Множества  $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$  (горизонтальная штриховка) и отсеки  $M_\varepsilon$  (выделенные отрезки) для сигнатур:  $a - (1, 0, -1)$ ,  $b - (0, 1, -1)$ ,  $c - (-1, 1, 0)$ ,  $d - (-1, 0, 1)$ ,  $e - (1, -1, 1)$ .

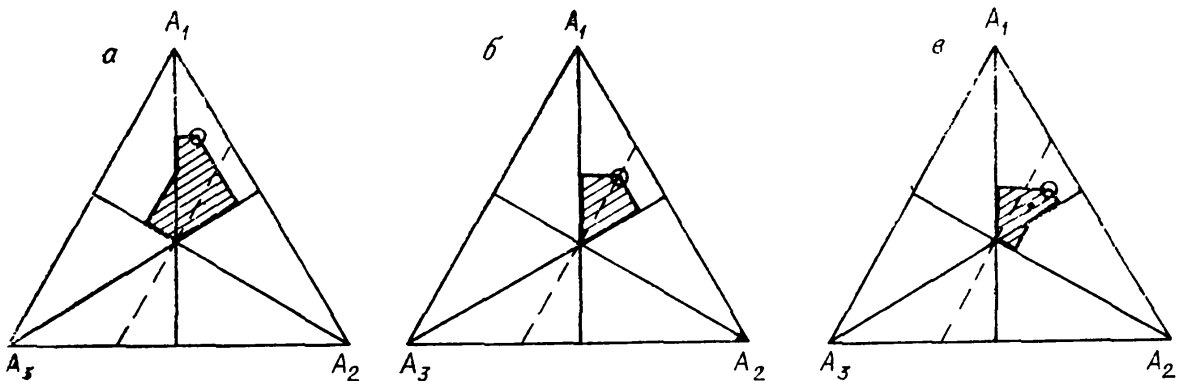


Рис. 6.4. Множества возможных стационарных состояний  $M^0$  для гомогенного реактора идеального смешения (заштрихованы):  $a - c_{2\text{вх}} < c^*$ ,  $b - c_{2\text{вх}} = c^*$ ,  $c - c_{2\text{вх}} > c^*$ ; штриховая линия задается равенством  $c_2 = c^*$  ( $c_{1\text{вх}} > c_{2\text{вх}} > c_{3\text{вх}}$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

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

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

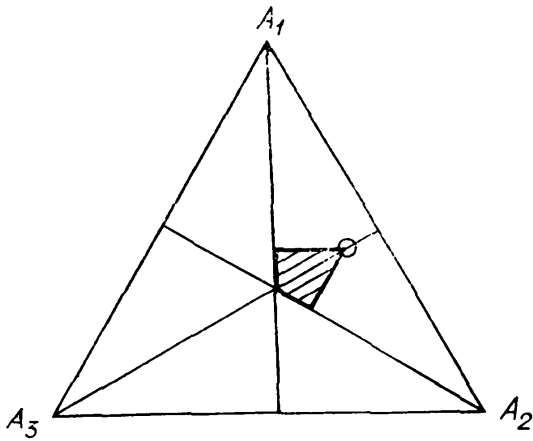


Рис. 6.5. Множество возможных стационарных состояний  $M^0$  для гомогенного реактора идеального смешения (заштриховано) в случае  $c_{1вх} = c_{2вх} > c_{3вх}$ .

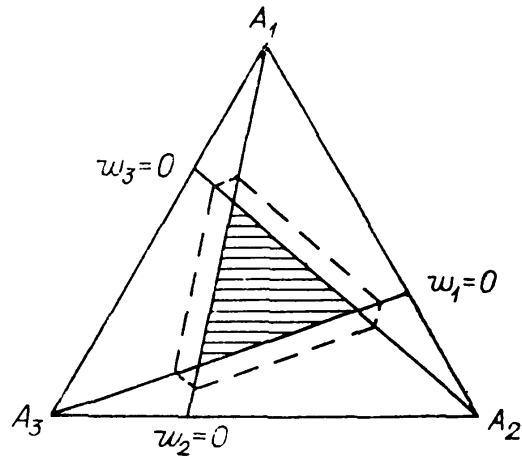


Рис. 6.6. Множество возможных стационарных состояний  $M^0$  для разбалансированной системы (заштриховано); штриховая линия — уровень функции, аналогичной функции Ляпунова.

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

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

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

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

Для изучаемой системы ЛРЦ-множество  $M^0$  — треугольник. По произвольной точке балансного треугольника  $c \in D \setminus \bar{M}^0$  и  $\bar{M}^0$  построим соответствующий шестиугольник  $U$ . Его граница — линия уровня искомой функции, задаваемая уравнением  $G = G(c)$ . Значение  $G$  можно определить, например, как расстояние от вершины  $U$  до ближайшей к ней вершины  $\bar{M}^0$ . В рассматриваемой ситуации неважно, какая вершина  $\bar{M}^0$  для этого выбрана, так как  $\bar{M}_0$  — равнобедренный треугольник. В противном случае нужно было бы брать вершины, лежащие на продолжении одной стороны  $\bar{M}^0$ . Вне  $\bar{M}^0$  в  $D$  функция  $G$  убывает вдоль решепий (6.3). Это следует из того, что для любой линии уровня  $S_g = \{c | G(c) = g > 0\}$  и всякой сигнатуры  $\varepsilon$  (как двузначной, так и трехзначной), если  $c \in S_g \cap M_\varepsilon$ , то для любого  $c' \in (c + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon$ ,  $c' \neq c$  справедливо неравенство  $G(c') < g$  — точка  $c'$  лежит внутри области  $U_g = \{c | G(c) < g\}$ . Как легко видеть, в каждой точке  $c \in S_g \cap M_\varepsilon$  конус  $Q_\varepsilon$  «смотрит» строго внутрь области  $U_g$  для трехзначных сигнатур  $\varepsilon$ .

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

