

ТЕОРИЯ СЛОЖНЫХ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

А. Д. Берман

Рассмотрен общий подход к изучению сложных реагирующих систем, включающих реакции первого порядка. Метод состоит в выяснении расположения характеристических векторов кинетической матрицы линейной системы и их собственных значений. Неравновесным характеристическим векторам соответствуют линейные пути реакции в пространстве составов. Для экспериментального определения кинетических констант в сложной системе достаточно найти все линейные пути реакции. Библиография 56 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1921
II. Теория реакций первого порядка	1922
III. Краткие сведения по структуре нелинейных систем	1965

I. ВВЕДЕНИЕ

Теория сложных реакций рассматривает общие закономерности протекания реакций, изучает структурные особенности сложных систем. Пусть задана система нелинейных дифференциальных уравнений, описывающая кинетику процесса:

$$\frac{da_i}{dt} = f_i(a_1 \dots a_n); \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где a_i — концентрация реагентов, t — время. Теория стационарных реакций занимается вопросами вывода кинетических уравнений из условия стационарности:

$$f_i(a_1 \dots a_n) = 0. \quad (2)$$

Эти вопросы подробно освещены в работах Темкина, Кипермана, Хорнута¹⁻⁵ и не рассматриваются в настоящем обзоре. Для нелинейной системы (1) общих результатов получено мало. Они в основном ограничены разработкой методов интегрирования уравнений для частных случаев, рассмотрением методов определения кинетических констант по экспериментальным данным, анализом числа и устойчивости стационарных состояний. Однако все эти результаты носят довольно частный характер.

Наиболее полно изучены сложные системы мономолекулярных реакций. В настоящее время уже можно достаточно подробно описать струк-

туру линейных систем. На основании теоретического анализа можно предложить общий метод определения констант скоростей отдельных маршрутов по экспериментальным данным. Новый подход к определению констант скоростей реакций первого порядка основан на нахождении «линейных путей» реакции, о которых будет подробно рассказано ниже.

В настоящем обзоре мы в основном рассмотрим общие результаты теории линейных систем, а затем кратко остановимся на реакциях второго порядка.

II. ТЕОРИЯ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

1. Основные понятия и обозначения

Обозначим i -тое вещество в системе через A_i , его концентрацию через a_i . Обозначим также через k_{ij} константу скорости перехода i -того вещества в j -тое, т. е. будем писать $A_i \xrightarrow{k_{ij}} A_j$. Введем линейное пространство составов, размерность которого совпадает с числом реагирующих веществ. Элементами этого пространства являются векторы, координаты которых совпадают с концентрациями компонентов на выходе из реактора $a = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$. Тогда общую систему реакций первого порядка можно описать в матричном виде следующим уравнением:

$$\frac{da}{dt} = Ka; \quad (3)$$

здесь K — кинетическая матрица. Вид этой матрицы зависит от конкретной схемы превращений.

Попытаемся ответить на два основных вопроса, касающихся общей теории систем первого порядка.

1. Выясним характер приближения системы к равновесию, возможность затухающих или незатухающих колебаний.

2. Попытаемся построить общий метод определения констант скоростей по данным эксперимента на основе изучения структуры системы.

Постановка первого вопроса не требует особых комментариев. Отметим только, что суждение об устойчивости системы делается исходя из знака действительной части корней характеристического уравнения

$$|K - \lambda E| = 0, \quad (4)$$

где E — единичная матрица.

Если все корни действительные и отрицательные, то система устойчива и колебания невозможны. Если корни комплексные с отрицательной действительной частью, то возможны затухающие колебания.

На вопросе об определении кинетических констант остановимся несколько подробнее. Известно, что определение констант в системе сложных реакций сталкивается с большими трудностями^{6, 7}. Для системы (1) можно определить константы по начальным скоростям образования каждого из веществ. Однако при этом очень существенны ошибки при определении времени контакта, а также ошибки химического анализа при малых степенях превращения⁶. Можно получить общее решение системы уравнений (3)⁸, но это практически не облегчает нахождения кинетических констант из экспериментальных данных. Дело в том, что каждая кинетическая кривая может быть описана выражением типа

$a_i = \sum_{i=1}^n c_i e^{\lambda_i t}$, где c_i — константы, λ_i — корни характеристического урав-

нения. Поэтому из экспериментальных данных можно получить лишь c_i и λ_i . Это тоже не простая задача, которую приходится решать методами нелинейного программирования⁹. Недавно предложен новый метод определения этих величин, по-видимому, полезный в простейших

случаях¹⁰. Метод основан на том, что функция $\varphi = \sum_{i=1}^n a_i t e^{\lambda_i t}$ имеет

n максимумов в точках $t_i = -1/\lambda_i$. Поэтому можно найти λ_i , построив график в координатах φ от t . Однако трудно ожидать, что такой метод окажется пригодным при $n > 3$ или 4. Предположим, что нам все же удалось определить c_i и λ_i . Величины λ_i настолько сложно связаны с кинетическими константами, что точное определение последних по-прежнему остается проблематичным. Анализ ошибок, возникающих при определении времени контакта и температуры, посвящены работы^{6, 11-13}. Ошибки вычисления констант скоростей из-за неточности измерения температуры тем выше, чем выше энергия активации. Если определяются относительные величины констант, то ошибка, связанная с неточным определением констант, уменьшается, поскольку отношения констант скоростей слабее зависят от температуры, чем абсолютные значения.

Представляет большой интерес подход к проблеме вычисления констант, основанный на изучении структуры систем мономолекулярных реакций¹⁴. Используя такой подход, удастся предложить метод определения относительных констант скоростей без измерения времен контакта.

2. Обратимые реакции

Рассмотрение систем мономолекулярных реакций мы начнем с обратимых реакций первого порядка. Структура таких систем оказывается более простой, чем структура систем, включающих необратимые стадии, несмотря на то, что для описания обратимых реакций нужно большее количество констант. Причины этого, на первый взгляд парадоксального факта, будут ясны из дальнейшего изложения.

Для того, чтобы сделать возможной простую геометрическую интерпретацию результатов, ограничимся вначале трехкомпонентной системой. Запишем систему уравнений кинетики:

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= -(k_{21} + k_{31})a_1 + k_{12}a_2 + k_{13}a_3, \\ \frac{da_2}{dt} &= k_{21}a_1 - (k_{12} + k_{32})a_2 + k_{23}a_3, \\ \frac{da_3}{dt} &= k_{31}a_1 + k_{32}a_2 - (k_{13} + k_{23})a_3. \end{aligned} \quad (5)$$

Матрица K в этом случае выглядит следующим образом

$$K = \begin{pmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & -(k_{12} + k_{32}) & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -(k_{13} + k_{23}) \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Столбцевую матрицу $a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$ можно представить себе как вектор в

трехмерном пространстве составов. В процессе реакции вектор \mathbf{a} пере-

мещается в пространстве. Матрица $\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \begin{pmatrix} \frac{da_1}{dt} \\ \frac{da_2}{dt} \\ \frac{da_3}{dt} \end{pmatrix}$ задает скорость это-

го перемещения. Траекторию конца вектора \mathbf{a} назовем путем реакции.

Для n -компонентной системы вид матрицы K сохраняется, т. е. недиагональными элементами являются константы скоростей соответству-

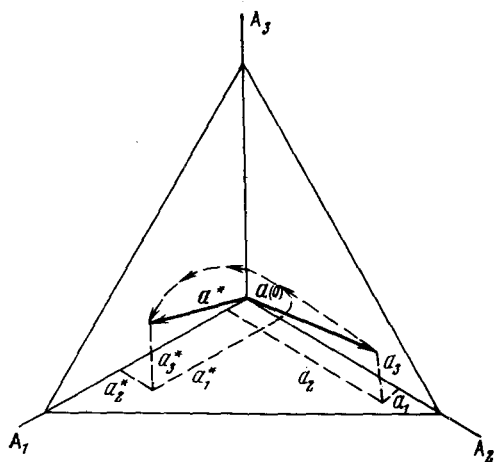


Рис. 1. Пространство составов и треугольник реакции для трехкомпонентной системы. Штриховая кривая показывает типичный путь реакции

ющих переходов. Диагональные элементы представляют собой суммы элементов каждого столбца, взятые с обратным знаком. При этом константы k_{ii} не учитываются, так как не имеют физического смысла.

Наложим два ограничения:

$$\sum_{i=1}^n a_i = 1; \quad (7)$$

$$a_i \geq 0. \quad (8)$$

Первое из них выражает закон сохранения массы системы, а второе выражает невозможность появления отрицательных количеств вещества.

Определение 1.

Вектор $\mathbf{a}(a_1 \dots a_n)$ называется положительно определенным, если $a_i > 0, i = 1 \dots n$; если же $a_i \geq 0, i = 1, \dots, n$, то вектор \mathbf{a} назовем неотрицательно определенным. Геометрически эти условия означают, что конец вектора \mathbf{a} ограничен плоскостью, проходящей через точки $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ и $(0, 0, 1)$. Кроме того, все пути реакции лежат в положительном октанте системы координат (см. рис. 1). В ходе реакции конец вектора $\mathbf{a}(t)$ движется вдоль плоскости реакции по направлению к равновесной точке \mathbf{a}^* . В общем случае пути реакции являются криволинейными.

А. Характеристические направления

Характеристическими называются направления в пространстве составов, для которых справедливо условие:

$$K\bar{\mathbf{a}} = \lambda\bar{\mathbf{a}}. \quad (9)$$

Здесь \bar{a} — характеристический вектор, отвечающий собственному значению λ . Ниже будет показано, что каждому характеристическому направлению соответствует прямолинейный путь реакции.

Из линейной алгебры известно¹⁷, что для произвольной матрицы K может существовать не более, чем n независимых собственных векторов. В системе координат, составленной из собственных векторов, матрица имеет простейший вид. Если существует точно n независимых собственных векторов (полная система), то матрица приводится к диагональному виду. Приведению кинетической матрицы к диагональному виду соответствует введение некоторой эквивалентной системы веществ, каждое из которых реагирует независимо от других компонентов смеси. Очевидно, что расчет констант в такой системе не представляет трудностей. Если известны собственные векторы и собственные значения, то можно построить преобразование, связывающее характеристическую систему координат с исходной. В этом случае можно рассчитать всю исходную матрицу констант скоростей. Одновременно, если известны λ_i , то, как уже указывалось выше, можно ответить на вопрос об устойчивости системы. Поэтому изучение прямолинейных путей реакции представляет большой интерес для понимания структуры сложных систем.

В курсах линейной алгебры доказано существование полной системы действительных собственных векторов для симметрических матриц. В большинстве случаев кинетические матрицы не являются симметрическими. Поэтому непосредственно из условий (7) — (8) нельзя сделать каких-либо заключений о числе собственных векторов кинетических матриц. В случае обратимых реакций удается привести кинетическую матрицу к симметрической. Делается это с использованием принципа «детального баланса».

Б. Принцип детального баланса

Этот принцип имеет существенное значение в теории линейных систем. Он гласит, что для каждой стадии при равновесии

$$k_{ji}a_i^* = k_{ij}a_j^*, \quad (10)$$

и из того, что $k_{ij} > 0$ вытекает, что $k_{ji} > 0$.

Отметим, что не всегда принцип детального равновесия может быть получен из условия стационарности. Так, например, для рассмотренной выше трехкомпонентной системы обратимых реакций из равенства

$$K a^* = 0 \quad (11)$$

без дополнительных условий нельзя получить (10). Для $n=2$ из (11) всегда следует (10), а для $n=3$ только, если выполнены условия Вегшейдера¹⁸:

$$k_{12}k_{23}k_{31} = k_{21}k_{32}k_{13}. \quad (12)$$

Для $n > 3$ аналогичные условия получены в^{19, 20}. Общие условия, при которых из уравнений стационарности вытекает принцип детального баланса, получены в²¹. В случае закрытых систем для обратимых реакций выполнение (10) можно обосновать термодинамическими соображениями. Однако в литературе отмечается, что применительно к кинетике термодинамический вывод принципа детального баланса не всегда является строгим, так как трудно учесть многостадийность реакций и отклонения от идеальности²². В настоящем разделе мы будем считать условия (10) выполненными.

В. Аксиоматическое определение системы мономолекулярных обратимых реакций

Сформулируем теперь точное определение системы обратимых реакций и обсудим некоторые математические результаты, полученные исходя из этого определения.

Определение 2.

Системой мономолекулярных обратимых реакций называется система, описываемая уравнениями

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = K\mathbf{a}, \quad \mathbf{a}(0) = \mathbf{a}_0, \quad (13)$$

где \mathbf{a} — n -мерный вектор состава, K — матрица $n \times n$. Кроме этого, выполнены условия

$$\begin{aligned} a_i &\geq 0, \\ \sum_{i=1}^n a_i &= \text{const}, \\ k_{ij}a_j^* &= k_{ji}a_i^*, \end{aligned} \quad (14)$$

где a_j^* и a_i^* — равновесные концентрации.

Теорема 1. Для системы мономолекулярных обратимых реакций равновесная точка единственна.

Теорема 2. Для системы обратимых мономолекулярных реакций существуют n независимых характеристических векторов состава, причем их собственные значения не положительны.

Доказательство теоремы 2 существенно опирается на принцип детального баланса (условие (14)). Идея доказательства заключается в следующем. Зная равновесный состав, можно составить диагональные матрицы

$$D^{-1/2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{a_1^*}} & & \\ & \ddots & \\ & & \frac{1}{\sqrt{a_n^*}} \end{pmatrix}; \quad D^{1/2} = \begin{pmatrix} \sqrt{a_1^*} & & \\ & \ddots & \\ & & \sqrt{a_n^*} \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Очевидно, что эти матрицы невырождены. Рассмотрим преобразование векторного пространства составов по формуле $\mathbf{a} = D^{-1/2}\hat{\mathbf{a}}$. При этом мы вновь получим систему обратимых мономолекулярных реакций

$$\frac{d\hat{\mathbf{a}}}{dt} = \hat{K}\hat{\mathbf{a}}, \quad (16)$$

где $\hat{K} = D^{-1/2}KD^{1/2}$. В силу условий (14) матрица \hat{K} симметрическая, вследствие чего она имеет n независимых собственных векторов. Утверждение теоремы 2 теперь следует из подобия матриц K и \hat{K} .

Из неположительности собственных значений вытекает

Следствие 1.

В системе мономолекулярных обратимых реакций невозможны колебания.

Характеристические векторы симметрической матрицы связаны соотношениями ортогональности. Поскольку эти соотношения ниже будут использованы для нахождения характеристических векторов, отметим еще, что справедливо

Следствие 2.

Характеристические векторы $X_j (x_{j1}, \dots, x_{jn})$ матрицы K связаны соотношениями вида

$$(X_j, D^{-1} \cdot X_i) = 0, \quad (17)$$

где скобки означают скалярное произведение, а матрица D^{-1} определяется так:

$$D^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a_1^*} & & \\ & \ddots & \\ & & \frac{1}{a_n^*} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Г. Решение для реакционной системы первого порядка, выраженное через концентрации характеристических веществ

Выше мы видели, что в пространстве составов для системы обратимых мономолекулярных реакций существуют n характеристических векторов состава. Пусть в исходной системе координат единичный характеристический вектор обозначен X_i . Выберем единичные векторы X_i в качестве новой системы координат. Назовем эту систему характеристической или системой эквивалентных веществ В. Произвольный вектор состава можно записать в виде

$$\alpha = \sum_{i=0}^{n-1} b_i(t) X_i. \quad (19)$$

Если подставить α в исходное уравнение (3), то получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=0}^{n-1} \frac{db_i}{dt} X_i = K\alpha = \sum_{i=0}^{n-1} b_i(t) \cdot \lambda_i X_i,$$

откуда

$$\frac{db_i}{dt} = \lambda_i b_i, \quad \lambda_i \leq 0. \quad (20)$$

Решение (20) не представляет труда:

$$b_i(t) = b_i^0 e^{\lambda_i t}; \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (21)$$

Если $\lambda_i < 0$, то $b_i(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Подставляя в (19) значения $b_i(t)$ из (21), получим:

$$\alpha = \sum_{i=0}^{n-1} b_i^0 e^{\lambda_i t} X_i. \quad (22)$$

Так как материальный баланс должен быть соблюден, то по крайней мере одно собственное значение должно быть равно нулю. Обозначим его λ_0 . Тогда

$$\alpha = b_0^0 X_0 + \sum_{i=1}^{n-1} b_i^0 e^{\lambda_i t} X_i. \quad (23)$$

Поскольку сумма концентраций компонентов в любой момент времени

равна единице, получаем

$$\sum_{j=1}^n a_j = b_0^0 \sum_{j=1}^n x_{0j} + \sum_{i=1}^{n-1} b_i^0 e^{\lambda_i t} \cdot \sum_{j=1}^n x_{ij} \equiv 1. \quad (24)$$

Из (24) следует, что $\sum_{j=1}^n x_{ij} = 0$ и при соответствующем выборе длины X_0 имеем

$$\sum_{j=1}^n x_{0j} = 1. \quad (25)$$

Очевидно, что в системе существует только один положительно определенный характеристический вектор состава X_0 . Все другие характеристические векторы содержат отрицательные элементы, так как в противном случае равенство $\sum_{j=1}^n x_{ij} = 0$ было бы невозможно. Геометрически это условие означает, что характеристические векторы перпендикулярны

вектору $I \{1, 1, 1\}$. Для трехмерной системы векторы X_i , $i \neq 0$ параллельны плоскости треугольника реакции. Поскольку векторы X_i содержат отрицательные координаты, линейные пути реакции, направленные по этим векторам, нельзя наблюдать экспериментально. Для обратимых реакций существенно, что при равновесии в системе присутствуют все вещества, вследствие чего равновесный характеристический вектор X_0 не имеет нулевых координат. Поэтому всегда можно найти такую линейную комбинацию X_0 и X_i , что получившийся вектор будет неотрицательно определенным.

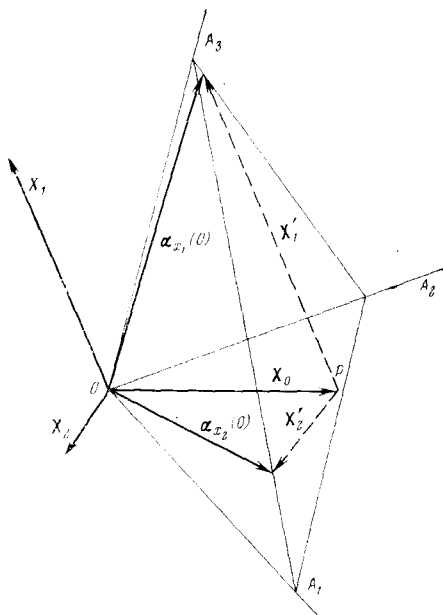
Обратимся вновь к геометрической интерпретации для трехкомпонентной системы. Поскольку векторы X_1 и X_2 параллельны плоскости треугольника реакции и в процессе реакции движутся к равновесной точке P (см. рис. 2), лежащей в плоскости треугольника реакции, то можно утверждать, что в этой плоскости лежат и векторы X_1 и X_2 . Мы пока не уточняли дли-

Рис. 2. Расположение характеристических векторов для трехкомпонентной системы. Штрихами обозначены характеристические векторы, перенесенные в равновесную точку P

ны векторов X_1 и X_2 , служащих единичными векторами в системе B . Выберем их так, чтобы концы векторов лежали на сторонах треугольника реакции. Тогда суммы векторов

$$\alpha_{x_1}(0) = X_0 + X_1 \quad \text{и} \quad \alpha_{x_2}(0) = X_0 + X_2 \quad (26)$$

соответствуют реальным составам.



Определение 3.

Характеристические векторы X_i , $i \neq 0$, удовлетворяющие соотношениям (26), где X_0 — положительно определенный вектор, а $\alpha_{x_i}(0)$ — неотрицательно определенный вектор, назовем квазиположительными.

По крайней мере один элемент каждого вектора $\alpha_{x_i}(0)$ равен нулю вследствие указанного выбора длины векторов X_i , который ограничивает $\alpha_{x_i}(0)$ границами треугольника реакции.

Уравнения (26) эквивалентны (22) при $n = 3$, $b_0^0 = b_1^0 = 1$, $b_2^0 = 0$ или $b_0^0 = b_2^0 = 1$, $b_1^0 = 0$. Используя (22) и (26), получаем уравнения для движения векторов $\alpha_{x_1}(t)$ и $\alpha_{x_2}(t)$ к равновесию:

$$\alpha_{x_1}(t) = X_0 + e^{\lambda_1 t} X_1, \quad (27)$$

$$\alpha_{x_2}(t) = X_0 + e^{\lambda_2 t} X_2. \quad (28)$$

Уравнения (27) и (28) определяют линейные пути реакции в пространстве составов. Из этих соотношений видно, что

$$X_i = \alpha_{x_i}(0) - X_0. \quad (29)$$

Таким образом, для определения характеристических векторов необходимо знать точки пересечения линейных путей реакции со сторонами треугольника реакции и равновесный вектор состава. Проблема определения собственных векторов сведена к нахождению линейных путей реакции. Собственные вектора полностью описаны в пространстве составов, и для их определения не нужно знать времени реакции.

Д. Метод определения констант скоростей по экспериментальным данным

Для экспериментального определения линейных путей предложен следующий метод. Выбирают любой удобный начальный состав и определяют соответствующий путь реакции. Достаточно близко от равновесия путь реакции определяется характеристическим вектором с наименьшим собственным значением. Линейная экстраполяция части пути вблизи равновесия дает новый начальный состав. Этот процесс повторяют до тех пор, пока путь реакции не станет линейным. Исключив из уравнений (21) время t , получим

$$\ln b_i = \text{const} + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right) \ln b_j. \quad (30)$$

Измеряя составы вдоль двух линейных отрезков, можно определить b_i и b_j , а затем по наклону прямой в координатах $\ln b_i - \ln b_j$ найти λ_i/λ_j . Из координат характеристических векторов можно составить матрицу X , а из собственных значений — диагональную матрицу Λ .

Этих данных достаточно для того, чтобы определить относительные константы скорости из соотношения

$$K = X \Lambda X^{-1} \quad (31)$$

Обратную матрицу X^{-1} можно вычислить следующим образом¹⁸. Сначала вычисляют диагональную матрицу L по формуле

$$L = X^T D^{-1} X, \quad (32)$$

где X^T — транспонированная матрица. После этого обратная матрица может быть вычислена по уравнению:

$$X^{-1} = L^{-1} X^T D^{-1}. \quad (33)$$

Графический метод, который удобен для трехкомпонентной системы, практически невозможно применять для системы с большим числом компонентов. В этом случае путь реакции удобно задать параметрически, выбрав в качестве параметра концентрацию a_j одного из компонентов (концентрация которого монотонно меняется во времени). Для n -компонентной системы имеется $n-1$ уравнений вида

$$\alpha_{x_i}(t) = X_0 + e^{\lambda_i t} X_i, \quad (34)$$

соответствующих линейным путям реакции. Рассмотрим линейный путь, соответствующий l -му характеристическому вектору, и напомним равенства, вытекающие из (34):

$$\begin{aligned} a_1 &= x_{10} + e^{\lambda_l t} x_{1l}, \\ a_2 &= x_{20} + e^{\lambda_l t} x_{2l}, \\ &\dots \dots \dots \\ a_n &= x_{n0} + e^{\lambda_l t} x_{nl}. \end{aligned} \quad (35)$$

Если с помощью j -того уравнения исключить из остальных t , то получим $n-1$ уравнение вида

$$a_m = \left(a_m^* - \frac{x_{ml}}{x_{jl}} a_j^* \right) + \frac{x_{ml}}{x_{jl}} a_j. \quad (36)$$

Таким образом, линейный путь в пространстве $n-1$ измерений превращается в $n-1$ прямых линий в двумерных пространствах. Описанный выше для $n=3$ метод приближений может быть применен и в общем случае при двумерных изображениях пути реакции.

Для n -компонентных систем нужно иметь в виду, что после того, как найден линейный путь, соответствующий характеристическому вектору X_j , новый начальный состав для нахождения вектора X_{j+1} не может быть выбран произвольно. Дело в том, что при некоторых начальных составах метод приближений может привести к тому же самому линейному пути реакции. Для того, чтобы этого не произошло, начальный состав выбирают так, чтобы вектор $[X_0 - a(0)]$ в системе В был ортогонален X_j . Подробнее эту процедуру мы поясним на приведенном ниже примере.

Е. Псевдомономолекулярные системы гетерогенных каталитических реакций

Выше мы рассматривали только мономолекулярные реакции. Однако существует важный класс нелинейных систем, для которого справедливы полученные выше результаты. Рассмотрим псевдомономолекулярную систему реакций, под которой будем понимать реакцию систему, скорость изменения количеств различных веществ в которой выражается законом действующих масс в первой степени, причем каждый член уравнений умножен на одну и ту же функцию состава и времени. Например, псевдомономолекулярными являются гетерогенные реакции первого порядка, протекающие на однородной поверхности катализатора. Для простейшей схемы обратимых реакций $A \rightleftharpoons B$ можно записать

$$\frac{dc_A}{dt} = -(k_1 c_A - k_2 c_B) \cdot \varphi(c_A, c_B), \quad (37)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = (k_1 c_A - k_2 c_B) \varphi(c_A, c_B), \quad (38)$$

где

$$\varphi(c_A, c_B) = \frac{1}{1 + c_A b_A + c_B b_B}. \quad (39)$$

Выше было показано, что матрицу относительных констант скоростей можно определить, используя только информацию о составах и не интересуясь временем реакции. Поэтому можно свести псевдомолекулярные реакции к разобранным выше случаям, если ввести новый масштаб времени. Для этого будем считать, что $\varphi(c_A(t), c_B(t))$ некоторая функция времени, и произведем замену независимой переменной

$$d\tau = \varphi(t) dt, \quad (40)$$

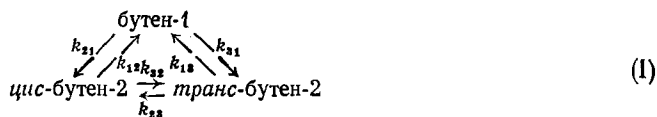
после чего получаем систему мономолекулярных реакций.

Ж. Примеры определения констант скоростей обратимых мономолекулярных реакций

Пример 1.

Рассмотрим вначале трехкомпонентную систему.

В работе²³ изучалась изомеризация бутенов на окиси алюминия. Если предположить, что поверхность катализатора однородна, то системе можно считать псевдомолекулярной. В работе¹⁸ для расчета констант был использован описанный выше метод. Обозначения констант скоростей показаны на следующей схеме:



На рис. 3 показан путь реакции, полученный при введении в реактор чистого *цис*-бутена-2. Пунктирной линией показана касательная к криволинейному пути реакции, проведенная вблизи равновесной точки. Пересечение касательной со стороной треугольника дает новый начальный

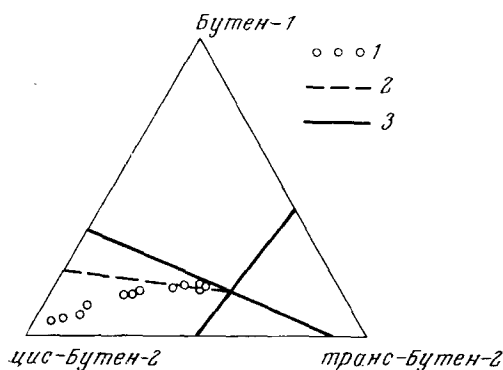


Рис. 3

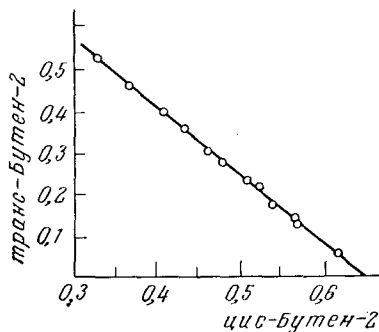


Рис. 4

Рис. 3. Изучение изомеризации бутенов на Al_2O_3 . Путь реакции, полученный при введении в реактор чистого *цис*-бутена-2 (1). 2 — касательная к пути реакции, 3 — линейные пути

Рис. 4. Прямолинейный путь реакции изомеризации бутенов

ТАБЛИЦА 1

Ряд составов для второго приближения. Изомеризация бутенов

Бутен-1	цис-Бутен-2	транс-Бутен-2	Бутен-1	цис-Бутен-2	транс-Бутен-2
0,1622	0,3604	0,4775	0,1537	0,3471	0,4992
0,1776	0,3769	0,4455	0,1571	0,3464	0,4965
0,1664	0,3595	0,4741	0,1542	0,3431	0,5027
0,1654	0,3622	0,4724	0,1521	0,3451	0,5028
0,1690	0,3671	0,4639	0,2525	0,3408	0,5067
0,1603	0,3441	0,4955	0,1532	0,3416	0,5052

состав:

$$\alpha(0) = \begin{pmatrix} 0,24 \\ 0,76 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Порядок расположения компонентов в столбцовой матрице:

$$\begin{pmatrix} \text{бутен-1} \\ \text{цис-бутен-2} \\ \text{транс-бутен-2} \end{pmatrix}.$$

Затем были проведены опыты с новым начальным составом. В табл. 1 показаны двенадцать последних точек, образующих приблизительно линейный отрезок вблизи равновесия. Через эти точки методом наименьших квадратов была проведена прямая через равновесную точку

$$\alpha^* = X_0 = \begin{pmatrix} 0,1436 \\ 0,3213 \\ 0,5351 \end{pmatrix}$$

до пересечения со стороной треугольника. Таким образом был получен новый начальный состав

$$\alpha'(0) = \begin{pmatrix} 0,3286 \\ 0,6714 \\ 0,0000 \end{pmatrix}.$$

На рис. 4 показаны точки состава для пути реакции, соответствующему последнему начальному составу четвертого приближения. Этот состав

$$\alpha(0) = \begin{pmatrix} 0,3492 \\ 0,6508 \\ 0,0000 \end{pmatrix}$$

был взят для определения вектора X_1 . Используя $\alpha(0)$ и X_0 , получаем:

$$X_1 = \alpha(0) - X_0 = \begin{pmatrix} 0,2056 \\ 0,3295 \\ -0,5351 \end{pmatrix}.$$

Расчет третьего характеристического вектора.

Вектор X_2 можно вычислить без дополнительных измерений, используя соотношения ортогональности (17). Матрицы $D^{1/2}$ и $D^{-1/2}$ в нашем случае равны

$$D^{1/2} = \begin{pmatrix} 0,3789 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5668 & 0 \\ 0 & 0 & 0,7315 \end{pmatrix},$$

$$D^{-1/2} = \begin{pmatrix} 2,6389 & 0 & 0 \\ 0 & 1,7642 & 0 \\ 0 & 0 & 1,3670 \end{pmatrix}.$$

Вычислим векторы

$$\bar{X}_0 = D^{-1/2} X_0 = \begin{pmatrix} 0,3789 \\ 0,5668 \\ 0,7315 \end{pmatrix}$$

$$\bar{X}_1 = D^{-1/2} X_1 = \begin{pmatrix} 0,5426 \\ 0,5812 \\ -0,7315 \end{pmatrix}.$$

Приведем \bar{X}_1 к единичной длине:

$$l_1 = (\bar{X}_1, \bar{X}_1) = 1,1673$$

Круглые скобки обозначают скалярное произведение.

$$\bar{X}_1 / \sqrt{l_1} = \begin{pmatrix} 0,5022 \\ 0,5380 \\ -0,6771 \end{pmatrix}.$$

Вектор X_2 ортогонален \bar{X}_0 и \bar{X}_1 . Возьмем вначале вектор \bar{y}_1 , ортогональный X_0 ; это легко сделать, например, можно поменять местами первые два элемента X_0 , взяв один из них с обратным знаком, и приравнять нулю третий.

$$\bar{y}_1 = \begin{pmatrix} -0,5668 \\ 0,3789 \\ 0,0000 \end{pmatrix}.$$

Будем искать теперь \bar{y}_2 в виде линейной комбинации \bar{X}_1 и \bar{y}_1

$$\bar{y}_2 = \bar{X}_1 + \lambda \bar{y}_1.$$

Из условия перпендикулярности \bar{X}_2 и \bar{y}_1 легко получить, что

$$\lambda = - \frac{1}{(\bar{y}_1, \bar{X}_1)};$$

$$\bar{y}_2 = \bar{X}_1 - \frac{\bar{y}_1}{(\bar{y}_1, \bar{X}_1)} = \begin{pmatrix} -0,5262 \\ 0,4224 \\ -0,0547 \end{pmatrix}.$$

Преобразуем \bar{y} обратно к неортогональной системе:

$$y_2 = D^{1/2} \bar{y}_2 = \begin{pmatrix} -0,1994 \\ 0,2394 \\ -0,0400 \end{pmatrix}.$$

Векторы y_2 и X_2 параллельны. Длину X_2 выберем так, чтобы первая ко-

ордината вектора $X_2 + X_0 = \alpha_{x_2}(0)$ была равна нулю;

$$X_2 = \begin{pmatrix} -0,1436 \\ 0,1724 \\ -0,0288 \end{pmatrix}.$$

Теперь находим $\alpha_{x_2} = X_2 + X_0 = \begin{pmatrix} 0,0000 \\ 0,4937 \\ 0,5063 \end{pmatrix}.$

Комбинируя векторы X_0 , X_1 и X_2 , получим матрицу

$$X = \begin{pmatrix} 0,1436 & 0,2056 & -0,1436 \\ 0,3219 & 0,3295 & 0,1724 \\ 0,5351 & -0,5351 & -0,0288 \end{pmatrix}.$$

Вычисление обратной матрицы

Матрицу D^{-1} определим из равновесных количеств:

$$D^{-1} = \begin{pmatrix} 6,9638 & 0 & 0 \\ 0 & 3,1123 & 0 \\ 0 & 0 & 1,8688 \end{pmatrix}.$$

Вычислим матрицу

$$L = X^T D^{-1} X = \begin{pmatrix} 1,000 & 0 & 0 \\ 0 & 0,8566 & 0 \\ 0 & 0 & 4,2077 \end{pmatrix}.$$

Обратную матрицу находим из уравнения:

$$X^{-1} = L^{-1} X^T D^{-1} = \begin{pmatrix} 1,000 & 1,000 & 1,000 \\ 1,2265 & 0,8784 & -0,8560 \\ -4,2077 & 2,2579 & -0,2269 \end{pmatrix}.$$

Экспериментальное определение отношений характеристических корней и расчет матриц относительных констант скоростей

Преобразуем путь реакции для чистого *цис*-бутена-2 к системе В по формуле $\beta = X^{-1}\alpha$. Результаты пересчета приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Изомеризация бутена

t	$\alpha(t)$	$\beta(t)$	t	$\alpha(t)$	$\beta(t)$
t_0	0,0000	1,0000	t_3	0,1411	1,000
	1,0000	0,8784		0,6487	0,5629
	0,0000	2,2579		0,2102	0,8233
t_1	0,0543	1,0000	t_4	0,1620	1,0000
	0,8897	0,8001		0,5230	0,3883
	0,0560	1,7677		0,3150	0,4279
t_2	0,0854	1,000			
	0,8177	0,7400			
	0,0969	1,4650			

На рис. 5 показана зависимость $\ln b_1$ от $\ln b_2$. Видно, что в согласии с уравнением (30) получается прямая, по наклону которой можно найти отношение характеристических корней λ_1/λ_2 . Определив по графику $\lambda_1/\lambda_2 = 0,4769$, получаем матрицу

$$\Lambda' = \begin{pmatrix} 0,0000 & 0,0000 & 0,0000 \\ 0,0000 & -0,4769 & 0,0000 \\ 0,0000 & 0,0000 & -1,0000 \end{pmatrix}.$$

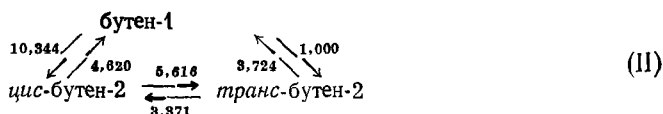
Матрицу K^1 вычислим по формуле

$$K^1 = X \Lambda' X^{-1} = \begin{pmatrix} -0,72 & 0,2381 & 0,0515 \\ 0,5327 & -0,5273 & 0,1736 \\ 0,1918 & 0,2982 & -0,2251 \end{pmatrix}.$$

Матрица относительных констант скоростей K легко вычисляется теперь после деления всех элементов на 0,0515:

$$K = \begin{pmatrix} -14,068 & 4,623 & 1,000 \\ 10,344 & -10,239 & 3,371 \\ 3,724 & 5,616 & -4,371 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, относительные константы скоростей составляют



На рис. 6 показано сравнение рассчитанных путей реакции с экспериментальными.

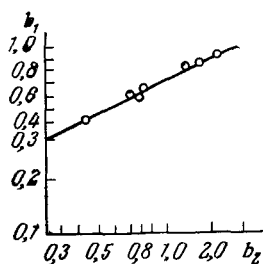


Рис. 5

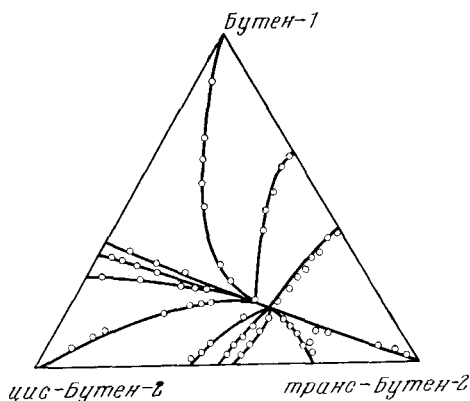


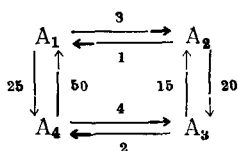
Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\ln b_1$ от $\ln b_2$ для чистого *цис*-бутена-2 в качестве начального состава. Наклон прямой равен 0,4769

Рис. 6. Сопоставление рассчитанных путей реакции (сплошные линии) с экспериментально наблюдаемыми составами (точки) для изомеризации бутенов

Пример 2.

Рассмотрим гипотетическую четырехкомпонентную систему, которой отвечает схема



(III)

В дальнейшем «экспериментальные» данные получали¹⁸ путем расчета, исходя из точных характеристических векторов и корней по схеме (III). К точным величинам составов добавляли нормально распределенную ошибку со средним квадратичным отклонением σ , равным 1%.

В качестве исходного состава использовано чистое вещество А. На рис. 7 девять «экспериментальных составов» вдоль пути реакции нанесены на график в координатах a_m относительно a_j . Равновесные величины расположены на вертикальной штриховой линии слева. На рисунке

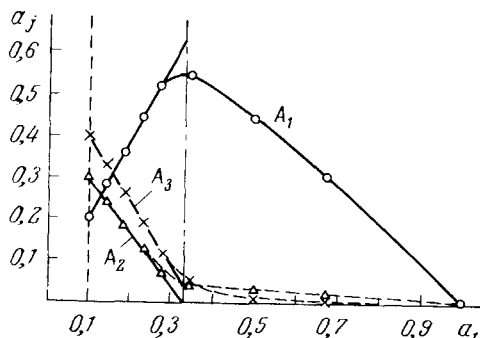


Рис. 7. Способ нахождения нового начального состава при поиске линейного пути реакции для четырехкомпонентной системы

видны также линейные приближения для каждой из кривых вблизи равновесия. Касательные продолжены до оси a_i . Из ближайшей к началу координат точки пересечения с осью a_i , соответствующей веществу A_2 , проведена вертикальная линия. Ординаты точек пересечения касатель-

ных с этой линией образуют матрицу
$$\begin{pmatrix} 0,3274 \\ 0,0000 \\ 0,0397 \\ 0,6329 \end{pmatrix}$$
. Сумма элементов этой

матрицы равна 1,008 вследствие случайных ошибок. Поэтому для получения нового начального состава делим элементы матрицы на 1,008.

$$\alpha_{x_1}(0) = \begin{pmatrix} 0,3248 \\ 0,0000 \\ 0,0394 \\ 0,6279 \end{pmatrix}.$$

Затем описанную процедуру повторяли до тех пор, пока не получили достаточно точное совпадение между последовательными величинами, найденными при экстраполяции. В результате было получено значение

$$\alpha_{x_1}(0) = \begin{pmatrix} 0,3214 \\ 0,0000 \\ 0,0382 \\ 0,6404 \end{pmatrix}.$$

Равновесный вектор $\alpha^* = X_0 = \begin{pmatrix} 0,1000 \\ 0,2000 \\ 0,4000 \\ 0,2000 \end{pmatrix}.$

Вычисляем $X_1 = \alpha_{x_1}(0) - X_0 = \begin{pmatrix} 0,2214 \\ -0,3000 \\ -0,3618 \\ 0,4404 \end{pmatrix}.$

Для выбора нового состава воспользуемся следующей процедурой. Вычислим векторы \bar{X}_0 и \bar{X}_1 в системе координат В

$$\bar{X}_0 = D^{-1/2} X_0 = \begin{pmatrix} 0,316228 \\ 0,547723 \\ 0,632456 \\ 0,447214 \end{pmatrix}.$$

После аналогичных вычислений и нормировки получим

$$\bar{X}_1 = \begin{pmatrix} 0,484615 \\ -0,379123 \\ -0,395966 \\ 0,681634 \end{pmatrix}.$$

Построим теперь вектор, ортогональный \bar{X}_1 и \bar{X}_0 , и используем его для вычисления начального состава.

Составим вектор $\bar{Y}_1 = \begin{pmatrix} 0,0000 \\ -0,622456 \\ 0,547723 \\ 0,000000 \end{pmatrix}.$

Очевидно, что \bar{Y}_1 ортогонален \bar{X}_1 . Вычислим

$$\bar{Y}_2 = \bar{Y}_1 - (\bar{X}_1, \bar{Y}_1) \bar{X}_1 = \begin{pmatrix} -0,011097 \\ -0,623774 \\ 0,556790 \\ -0,015609 \end{pmatrix}.$$

После преобразования \bar{Y}_2 к неортогональной системе координат и изменения длины получим

$$X_{2'} = \begin{pmatrix} -0,003081 \\ -0,30000 \\ 0,309211 \\ -0,006130 \end{pmatrix},$$

$$\alpha(0) = X_{2'} + X_0 = \begin{pmatrix} 0,0969 \\ 0,0000 \\ 0,7092 \\ 0,1939 \end{pmatrix}.$$

Повторяя последовательные приближения, начиная с этого состава, получаем вектор

$$X_2 = \begin{pmatrix} -0,011748 \\ -0,300000 \\ 0,309178 \\ 0,002571 \end{pmatrix}.$$

Вектор X_3 можно вычислить из соотношений ортогональности. Дальнейшие вычисления лишь незначительными деталями отличаются от рассмотренного выше случая трехмерной системы.

В работе ²⁴ аналогичным методом изучалась реакция изомеризации ксилолов. В ²⁵ экспериментальные линейные пути реакции использовали для проверки вычисленных значений констант.

3. Структура систем обратимых реакций первого порядка

Подведем некоторый итог рассмотрению систем мономолекулярных обратимых реакций. Структура этих систем полностью описана сформулированными выше теоремами. Мы получили, что для обратимых реакций в n -мерном пространстве составов имеются n характеристических векторов с неположительными собственными значениями. Всякое решение системы уравнений (3) (или путь реакции) является линейной комбинацией характеристических векторов с коэффициентами, зависящими от времени. Один из характеристических векторов с нулевым собственным значением является равновесным положительно определенным вектором. Остальные характеристические векторы содержат отрицательные элементы. Однако линейная комбинация каждого из неравновесных характеристических векторов с равновесным вектором дает неотрицательно определенный вектор. Поэтому все неравновесные характеристические векторы являются квазиположительными. Всякому квазиположительному вектору соответствует линейный путь реакции, лежащий в положительном октанте векторного пространства. Все эти линейные пути можно наблюдать экспериментально. Нахождение $n-1$ линейных путей реакции дает возможность вычислить матрицу относительных констант скоростей без измерения времени реакции. Система обратимых мономолекулярных реакций приближается к единственной равновесной точке монотонно, колебания в системе невозможны. Поэтому невозможны и криволинейные пути реакции, приближающиеся к равновесной точке по спирали.

3. Системы первого порядка, содержащие обратимые и необратимые реакции

А. Вид кинетической матрицы

Структура систем, содержащих необратимые стадии, существенно сложнее, чем рассмотренная выше структура обратимых реакций. Это связано прежде всего с тем, что для систем, включающих необратимые стадии, не выполняется принцип детального баланса. Опираясь на этот принцип, выше мы показали, что в случае обратимых реакций в n -мерном пространстве составов имеется полная система характеристических векторов, а также, что в положительном октанте векторного пространства имеется $n-1$ линейных путей реакции. Изучение этих путей и дало возможность построить метод определения констант скоростей. В системе обратимых реакций система приходит к единственной равновесной точке вне зависимости от выбранного начального состава. При наличии

необратимых стадий в системе может быть бесконечное число равновесных точек, может и не быть полной системы характеристических векторов, и линейные пути реакции могут выходить из положительного октанта векторного пространства. Поэтому изучение необратимых реакций требует нового подхода, к обсуждению которого мы и переходим.

Будем рассматривать необратимые стадии как предел обратимых стадий при больших изменениях свободной энергии или при уменьшении соответствующих констант скоростей²⁸. Так, например, простую схему



можно рассматривать как предел схемы



при $\varepsilon \rightarrow 0$. Выясним, какую информацию может дать принцип детального баланса при таком предельном переходе. Условие Вегшейдера для схемы (V) дает $k_{12}k_{23}k_{31} = k_{32}k_{21}k_{13}$. Матрица констант скоростей для схемы (V)

$$\begin{pmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & \varepsilon k_{13} \\ k_{21} & -(k_{12} + k_{32}) & \varepsilon k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -\varepsilon(k_{13} + k_{23}) \end{pmatrix}$$

переходит при $\varepsilon \rightarrow 0$ в кинетическую матрицу системы (IV)

$$\begin{pmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & 0 \\ k_{21} & -(k_{12} + k_{32}) & 0 \\ k_{31} & k_{32} & 0 \end{pmatrix} \quad (41)$$

Равновесные концентрации для схемы (V) вычисляются из принципа детального баланса:

$$\begin{aligned} a_1^* &= \varepsilon (k_{13}/k_{31}) a_3^*, \\ a_2^* &= \varepsilon (k_{23}/k_{32}) a_3^*, \\ a_3^* &= a_3^*. \end{aligned} \quad (42)$$

Матрица равновесных составов D при $\varepsilon \rightarrow 0$ изменяется следующим образом:

$$\begin{pmatrix} a_1^* & 0 & 0 \\ 0 & a_2^* & 0 \\ 0 & 0 & a_3^* \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица D для схемы (IV) вырождена, поэтому $D^{-1/2}$ не существует и приведение к симметричной форме, использованное нами выше, уже невозможно. Однако из принципа детального баланса следует, что отношение равновесных концентраций не зависит от ε :

$$\frac{a_1^*}{a_2^*} = \frac{k_{13}k_{23}}{k_{31}k_{32}} = \frac{k_{12}}{k_{21}}. \quad (43)$$

Из (43) следует, что

$$\frac{a_1^*}{a_1^* + a_2^*} = \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}}; \quad \frac{a_2^*}{a_1^* + a_2^*} = \frac{k_{21}}{k_{12} + k_{21}}.$$

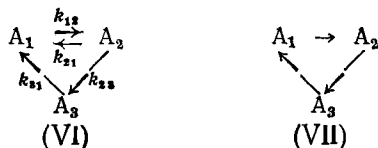
Построим теперь матрицу

$$D = \begin{pmatrix} \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k_{21}}{k_{12} + k_{21}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (44)$$

Вычислим

$$D^{-1/2} K D^{1/2} = \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & (k_{12}k_{21})^{1/2} \\ (k_{12}k_{21})^{1/2} & -(k_{12} + k_{23}) \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \\ k_{13} & k_{32} \end{pmatrix}. \quad (45)$$

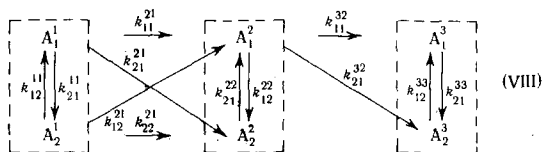
Видно, что подматрица, заключенная в скобки, симметрична. Таким образом, используя предельную форму принципа детального баланса, можно привести к симметричной форме подматрицы, соответствующие подсистемам с обратимыми реакциями. Этот факт ниже мы используем для описания сложных систем, включающих необратимые стадии. Однако при этом следует отметить, что нам придется несколько сузить круг рассматриваемых систем. Мы отложим до следующего раздела изучение систем, содержащих циклы из необратимых реакций. Так, например, схемы вида



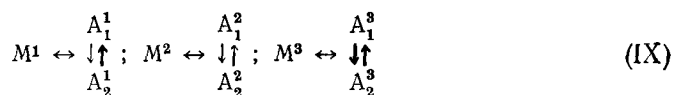
не разбираются, поскольку их нельзя рассматривать как предел соответствующих схем обратимых реакций, так как при предельном переходе нарушается условие Вегшейдера, т. е. перестает выполняться принцип детального баланса. В самом деле, попытаемся представить схему (VI) как предел схемы (V) при стремлении к нулю констант k_{32} и k_{13} . Обе эти константы входят в правую часть (12), поэтому при уменьшении k_{32} и k_{13} условие (12) нарушается.

Ниже мы более строго сформулируем класс рассматриваемых систем. Для перехода от примера к общему случаю введем некоторые понятия и обозначения.

Необратимые стадии в общей системе можно выделить, разбивая систему на обратимые подсистемы, связанные необратимыми стадиями. Объединим вещества, связанные обратимыми реакциями, в подсистемы и будем рассматривать реакции между этими подсистемами, приравнивая их к некоторым фиктивным простым веществам. Рассмотрим схему



Эту систему можно разбить на подсистемы



Затем вся система выглядит так: $M^1 \rightarrow M^2 \rightarrow M^3$. При обозначении веществ верхний индекс относится к номеру подсистемы, а нижний индекс — к номеру вещества в подсистеме. Кинетическая матрица выглядит следующим образом:

$$K = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} -(k_{21}^{11} + k_{11}^{21} + k_{21}^{31}) & k_{12}^{11} \\ k_{21}^{11} & -(k_{12}^{11} + k_{12}^{21} + k_{22}^{21}) \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} k_{11}^{21} & k_{12}^{21} \\ k_{21}^{21} & k_{22}^{21} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -(k_{11}^{22} + k_{11}^{32} + k_{21}^{32}) & k_{12}^{22} \\ k_{21}^{22} & -k_{12}^{22} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} k_{11}^{32} & 0 \\ k_{21}^{32} & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -k_{21}^{33} & k_{12}^{33} \\ k_{21}^{33} & -k_{12}^{33} \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

При обозначении констант скоростей верхние индексы также относятся к номерам подсистем, а нижние к номерам веществ. Первый индекс соответствует продукту реакции, второй — исходному веществу. Так, константа скорости превращения $A_5^1 \rightarrow A_4^3$ обозначена k_{45}^{31} .

Если обозначить K^ij подматрицы, обведенные в квадратные скобки, то получим, что

$$K = \begin{pmatrix} K^{11} & 0 & 0 \\ K^{21} & K^{22} & 0 \\ 0 & K^{32} & K^{33} \end{pmatrix}. \quad (46)$$

Как видно, в рассмотренном примере кинетическая матрица имеет треугольный вид.

Перейдем теперь к общему случаю. Будем писать, что $M^a \Rightarrow M^b$ тогда и только тогда, когда существует последовательность реакций, ведущих из подсистемы M^a в подсистему M^b . Например, $M^a \Rightarrow M^b$, если имеет место последовательность реакций:



Будем рассматривать такие системы, в которых имеются только три возможности: 1) $M^a \Rightarrow M^b$; 2) $M^b \Rightarrow M^a$; 3) нет взаимодействия между M^a и M^b . Условия 1 и 2 не могут быть выполнены одновременно. Легко видеть, что таким образом циклы исключены из рассмотрения. Условия 1—3 определяют вид кинетической матрицы. Присвоим подсистемам такие индексы, чтобы при $\beta > \alpha$ $M^a \not\Rightarrow M^b$, т. е. все константы скорости превращений A_i^b в A_i^a равны нулю. После введения такой нумерации подсистем можно записать кинетическую матрицу в виде:

$$K = \begin{pmatrix} K^{11} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K^{21} & K^{22} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K^{v1} & \dots & \dots & \dots & K^{vv} \end{pmatrix}, \quad (47)$$

где подматрицы $K^{\beta\alpha}$ — матрицы констант скоростей необратимых реакций перехода из M^α в M^β .

Диагональные подматрицы $K^{\alpha\alpha}$ можно записать в виде

$$K^{\alpha\alpha} = K^{m\alpha} + \Sigma^{\alpha}, \quad (48)$$

где Σ^{α} — диагональная матрица, соответствующая необратимым реакциям, ведущим из M^α . Диагональные элементы Σ^{α} равны сумме элементов соответствующего столбца, взятой с обратным знаком. Ниже рассматриваются системы с кинетической матрицей вида (47).

Б. Собственные значения

Составим для каждой диагональной подматрицы матрицу равновесных отношений D^α , аналогично тому, как это было сделано в разобранном выше примере. Для всей системы определим невырожденную диагональную матрицу $D^{1/2}$:

$$D^{1/2} = \begin{pmatrix} (D^1)^{1/2} & & & \\ & (D^2)^{1/2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & (D^v)^{1/2} \end{pmatrix} \quad (49)$$

где $(D^i)^{1/2}$ — матрица равновесных отношений для обратимой подсистемы M^i . Элемент с номером jj матрицы $(D^i)^{1/2}$ равен

$$[(a_j^i)^*]^{1/2} / \left[\sum_i (a_i^i)^* \right]^{1/2}.$$

Можно показать, что диагональные подматрицы $B^{\alpha\alpha}$ матрицы $B = D^{-1/2} K D^{1/2}$ симметрические. Отсюда следует

Теорема 3.

Диагональные подматрицы $K^{\alpha\alpha}$ треугольной кинетической матрицы K для системы, включающей обратимые и необратимые стадии, имеют полную систему характеристических векторов.

В²⁶ показано также, что матрица характеристических векторов для кинетической матрицы K имеет треугольный вид

$$X = \begin{pmatrix} X^{11} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ X^{21} & X^{22} & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ X^{v1} & \dots & \dots & \dots & X^{vv} \end{pmatrix}, \quad (50)$$

где $X^{\alpha\beta}$ — матрица характеристических векторов подматрицы $K^{\alpha\beta}$. Если m — общее число обратимых подсистем, то выполнены m соотношений:

$$K^{\alpha\alpha} X^{\alpha\alpha} = X^{\alpha\alpha} \Lambda^\alpha, \quad (51)$$

где Λ^α — матрица собственных значений подматрицы $K^{\alpha\alpha}$. Поэтому справедлива

Теорема 4.

Все собственные значения кинетической матрицы K полностью определяются подматрицами $K^{\alpha\alpha}$.

Следствие 1.

Все собственные значения матрицы K неположительны.

Следствие 2.

В системе, включающей обратимые и необратимые реакции первого порядка с треугольной матрицей K , невозможны колебания.

Мы получили, что каждая диагональная подматрица $K^{\alpha\alpha}$ имеет полную систему характеристических векторов. Однако отсюда еще не следует, что вся матрица K имеет полную систему характеристических векторов. Это верно лишь в том случае, когда собственные значения подматриц $K^{\alpha\alpha}$ и $K^{\beta\beta}$ не совпадают. В случае совпадения собственных значений возможны случаи, когда кинетическую матрицу нельзя привести к диагональной форме. По-видимому, все же практически чаще всего матрица K должна иметь полную систему собственных векторов. Этот случай мы в основном и будем рассматривать в дальнейшем.

В. Расположение характеристических векторов

Напомним, что каждому характеристическому вектору соответствует линейный путь реакции в пространстве составов. Для нас представляют интерес лишь линейные пути, лежащие в положительном октанте пространства. Для системы обратимых реакций неравновесные векторы были квазиположительными и соответствующие линейные пути реакции можно было наблюдать экспериментально.

Попытаемся выяснить расположение характеристических векторов в системе, включающей обратимые и необратимые стадии.

Определение 4.

Подсистема M^v называется конечной, если нет необратимых реакций, ведущих из этой подсистемы в другие. В системе может быть несколько конечных подсистем. Например, в схеме



подсистемы M_5 и M_4 конечные.

В каждой из s конечных закрытых подсистем имеется равновесный положительно определенный характеристический вектор X_e^{vv} . Таким образом, во всей системе имеется s характеристических векторов вида

$$X_e^v = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ X_e^{vv} \end{pmatrix}, \quad (52)$$

где X_e^v — вектор-столбец матрицы X . Все линейные комбинации этих векторов являются равновесными точками системы, содержащей неравновесные стадии, и все равновесные точки являются линейными комбинациями равновесных векторов. Итак, в такой системе имеются s независимых положительных векторов в положительном октанте.

Для рассматриваемых систем линейная комбинация равновесного и неравновесного характеристических векторов необязательно дает положительно определенный вектор, так как равновесная точка лежит в подпространстве составов. В самом деле, из рассмотрения равенства для системы с единственной равновесной точкой

$$\alpha_{x_i} = X_i^\alpha + X_e^\nu = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ X_i^{\alpha\alpha} \\ X_i^{\alpha+1,\alpha} \\ \vdots \\ X_i^{\nu\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ X_e^{\nu\nu} \end{pmatrix} \quad (53)$$

легко вытекает критерий существования квазиположительных векторов, возникающих из открытой подсистемы $M^\alpha \rightarrow$.

Теорема 5.

Для того, чтобы характеристический вектор X_i^α , где $\alpha < \nu$, был квазиположительным, необходимо и достаточно, чтобы все подвекторы $X_i^{\beta\alpha}$ содержали только неотрицательные элементы.

Теорема 6.²⁶

Матрица $X^{\alpha\alpha}$ для открытой подсистемы $M^\alpha \rightarrow$ содержит один и только один подвектор $X_i^{\alpha\alpha}$, все элементы которого неотрицательны.

Существование положительно определенного вектора следует из теоремы Уэя²⁷:

Теорема 7.

Для системы реакций первого порядка, включающих любое число компонентов, справедливо одно из следующих утверждений: или равновесный состав не равен нулю, или имеется хотя бы один линейный путь в положительном октанте пространства.

Отсюда можно сделать вывод о том, что если в системе u открытых подсистем типа $M^\alpha \rightarrow$, то имеются не более u квазиположительных векторов, возникающих из этих подсистем.

Рассмотрим один частный случай подсистем, из которых нет реакций, ведущих в другие открытые подсистемы, а есть только реакции, ведущие в конечную подсистему. Такие подсистемы назовем смежными с конечной. Поскольку характеристический вектор X_i^α для такой подсистемы не содержит подвекторов $X_i^{\beta\alpha}$, где β — открытая подсистема, то для каждой подсистемы, смежной с конечной, всегда существует один квазиположительный вектор. Если в системе ν смежных подсистем, то можно утверждать, что имеется ν квазиположительных векторов.

Рассмотрим еще пару транзитных подсистем вида

$$\begin{array}{ccc} M^\alpha & \rightarrow & M^\beta \\ \downarrow & & \downarrow \end{array} \quad (XII)$$

Представляет интерес получить критерий отсутствия отрицательных элементов в подвекторах $X_r^{\beta\alpha}$. Такой критерий дается следующей теоремой.

Теорема 8.

Для транзитных подсистем (XII) подвектор $X_r^{\beta\alpha}$, где M^β является промежуточной подсистемой (не смежной с конечной), не содержит отрицательных элементов, если $|\lambda_r^\alpha| < |\lambda_r^\beta|$, и содержит неположительные элементы, если $|\lambda_r^\alpha| > |\lambda_r^\beta|$.

Теперь мы можем подвести некоторый итог рассмотрению структуры систем, содержащих необратимые стадии.

Сложную систему, включающую обратимые и необратимые стадии, удобно представить в виде обратимых подсистем, связанных необратимыми стадиями. Можно выделить два основных отличия от систем, включающих только обратимые реакции. Первое состоит в том, что матри-

пу K не всегда можно привести к диагональному виду. Однако практически такие случаи не должны возникать часто. Поэтому более существенно, что не все характеристические векторы являются квазиположительными, и соответствующие линейные пути нельзя наблюдать экспериментально. О расположении собственных векторов можно сказать следующее:

1. Существует положительно определенный равновесный характеристический вектор для каждой из конечных подсистем.

2. Все неравновесные характеристические векторы, возникающие из конечной подсистемы, квазиположительны. Соответствующие линейные пути можно наблюдать экспериментально.

3. Число квазиположительных векторов, возникающих из промежуточных подсистем q , лежит между значениями u (число всех промежуточных подсистем) и v (число подсистем, смежных с конечной).

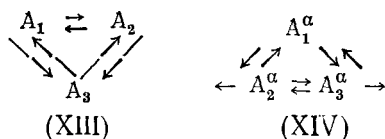
Таким образом для систем, содержащих необратимые стадии, характеристические векторы часто не лежат в положительном квадранте пространства составов, и нельзя получить положительный вектор, взяв линейную комбинацию равновесного и неравновесного характеристических векторов. Поэтому в²⁸ предложен метод «проектирования» для получения искусственных линейных путей реакций.

Г. Искусственные линейные пути реакции. Метод проектирования

Суть метода в простейшем случае сводится к тому, что вместо открытой подсистемы $M^a \rightarrow$ рассматривают закрытую подсистему \hat{M}^a , которая получается путем добавления в подсистему массы, потерянной в результате необратимых реакций, ведущих из подсистемы. Геометрически это означает проектирование путей реакции на гиперплоскость $(1, 1 \dots 1)$.

Проектирование главных подвекторов X^{aa}

Сравним сначала обратимую закрытую систему M с подсистемой $M^a \rightarrow$ на примере трехкомпонентных систем:



В каждой из этих систем имеется положительно определенный характеристический вектор. В первом случае это равновесный вектор X_e , во втором вектор X_r^{aa} . Равновесный вектор X_e содержит всю массу системы M , и сумма всех элементов неравновесных характеристических векторов равна нулю. Другими словами, все характеристические векторы X_i при $i \neq e$ перпендикулярны единичному вектору I $(1, \dots, 1)$, следовательно, они лежат в $(1, 1 \dots 1)$ -гиперплоскости. Напротив, X_r^{aa} не содержит массы всей системы и векторы X_r^{aa} и I могут и не быть перпендикулярными. Расположение характеристических векторов показано на рис. 8 и 9. Для закрытой системы M , если начальный вектор $a_x(0)$ лежит в плоскости равновесного вектора и одного из неравновесных характеристических векторов, движение системы к равновесию дается уравнением

$$a_x(t) = X_e + b_i(t) X_i. \quad (54)$$

Таким образом, для каждого характеристического вектора X_i возникает естественный линейный путь реакции в $(1, 1 \dots 1)$ -гиперплоскости.

Все криволинейные пути реакции также лежат в $(1, 1 \dots 1)$ -гиперплоскости. Для системы $M^{\alpha} \rightarrow$ пути реакции уже не могут лежать на плоскости, перпендикулярной вектору I , поскольку равновесная точка, к которой приближается система, совпадает с началом координат. Если начальный вектор лежит в плоскости вектора $X_r^{\alpha\alpha}$ и одного из других

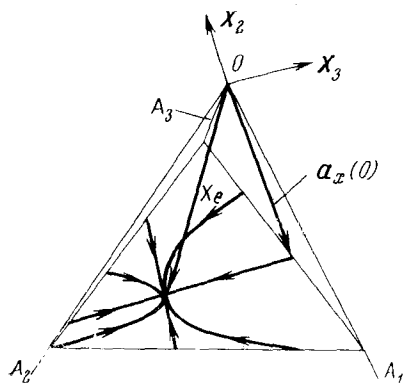


Рис. 8

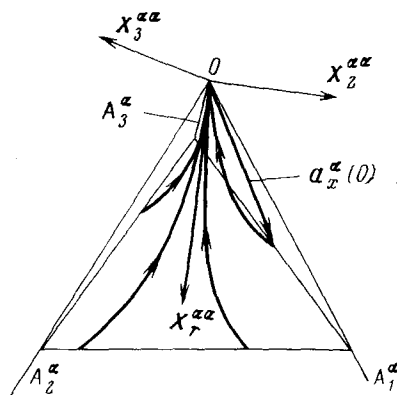


Рис. 9

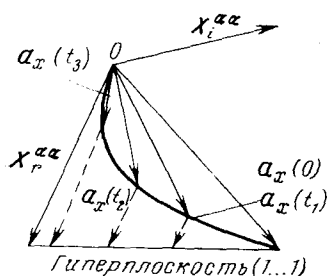


Рис. 10

Рис. 8. Пути реакции и характеристические векторы для системы (XIII)

Рис. 9. Пути реакции и характеристические векторы для системы (XIV)

Рис. 10. Проектирование криволинейных путей реакции на гиперплоскость $(1, 1 \dots 1)$

характеристических векторов $X_i^{\alpha\alpha}$, то движение к равновесию можно описать уравнением

$$a_x(t) = b_r^{\alpha} X_r^{\alpha\alpha} + b_i^{\alpha}(t) X_i^{\alpha\alpha}. \quad (55)$$

Поскольку векторы $X_r^{\alpha\alpha}$ и $X_i^{\alpha\alpha}$ отличны от нуля, мы получим криволинейный путь реакции. Поэтому единственный линейный путь реакции, лежащий в положительном октанте векторного пространства, совпадает с направлением вектора $X_r^{\alpha\alpha}$. Кроме того, уравнение (55) устанавливает, что всякий вектор состава, который при $t=0$ лежит в плоскости $X_r^{\alpha\alpha}$ и $X_i^{\alpha\alpha}$, остается в этой плоскости и в последующие моменты времени. Таким образом, путь реакции для системы $M^{\alpha} \rightarrow$ представляет собой в общем случае пространственную кривую. Если эту кривую спроектировать на $(1, 1 \dots 1)$ -гиперплоскость, то можно получить искусственный линейный путь реакции. На рис. 10 показано проектирование параллельно вектору $X_r^{\alpha\alpha}$. При этом получается искусственный линейный путь реакции.

Рассмотрим сначала частный случай подсистем $M^{\alpha} \rightarrow$, где сумма констант скоростей необратимых реакций, в которых участвует i -тое вещество подсистемы, не зависит от номера i . Так, для подсистемы



это означает, что $k_1 + k_2 = k_3 = k_4 + k_5 = c$, где $c = \text{const}$. При соответствующем выборе длины характеристических векторов, для пути реакции в случае рассматриваемых подсистем можно записать выражение:

$$a^\alpha(t) = e^{-t} X_r^{\alpha\alpha} + \sum_{i=2}^{n^\alpha} b_i(t) X_i^{\alpha\alpha}, \quad (56)$$

где n^α — размерность подсистемы $M^\alpha \rightarrow$. Вся масса системы сосредоточена в $X_r^{\alpha\alpha}$, остальные характеристические векторы перпендикулярны единичному вектору $I = (1, 1 \dots 1)$. Потеря массы в системе за счет необратимых реакций равна $X_r^{\alpha\alpha} - e^{-t} X_r^{\alpha\alpha}$. Проектирование параллельно направлению вектора $X_r^{\alpha\alpha}$ эквивалентно искусственному возмещению массы, потерянной в результате необратимых реакций. Искусственный вектор состава $\hat{a}^\alpha(t)$, возникающий при проектировании, определяется уравнением:

$$\hat{a}^\alpha(t) = X_r^{\alpha\alpha} + \sum_{i=2}^{n^\alpha} b_i(t) X_i^{\alpha\alpha}. \quad (57)$$

Мы получили уравнение для закрытой системы обратимых реакций с искусственной равновесной точкой $X_r^{\alpha\alpha}$.

Рассмотрим теперь общий случай подсистем $M^\alpha \rightarrow$. В общем случае уже нельзя считать, что все векторы $X_i^{\alpha\alpha}$ ортогональны единичному вектору $I(1, \dots 1)$. Для пути реакции справедливо уравнение:

$$a^\alpha(t) = b_r^\alpha(t) X_r^{\alpha\alpha} + \sum_k b_k^\alpha(t) X_k^{\alpha\alpha} + \sum_j b_j^\alpha(t) X_j^{\alpha\alpha}; \quad (58)$$

здесь векторы $X_k^{\alpha\alpha}$ ортогональны единичному вектору I , а для $X_j^{\alpha\alpha}$ это условие не выполняется. Число векторов $X_k^{\alpha\alpha}$ и $X_j^{\alpha\alpha}$ не существенно, важно только, чтобы общее число характеристических векторов $X_i^{\alpha\alpha}$ (при $i \neq r$) равно $n^\alpha - 1$. Длину характеристических векторов, ортогональных I выберем так, чтобы эти векторы лежали в $(1, 1, \dots 1)$ -гиперплоскости.

Выше мы показали, что при проектировании $M^\alpha \rightarrow$ переходит в закрытую подсистему \hat{M}^α с равновесной точкой $X_r^{\alpha\alpha}$. Поскольку $X_r^{\alpha\alpha}$ содержит всю массу в преобразованной подсистеме \hat{M}^α , остальные характеристические векторы должны быть ортогональны единичному вектору I . Поэтому уравнение (58) можно преобразовать так, чтобы все векторы, кроме $X_r^{\alpha\alpha}$, были ортогональны единичному вектору. Так как векторы $X_r^{\alpha\alpha}$ и $X_j^{\alpha\alpha}$ лежат в $(1 \dots 1)$ -гиперплоскости, вектор $X_r^{\alpha\alpha} - X_j^{\alpha\alpha}$ должен лежать в плоскости, параллельной этой гиперплоскости. Поэтому требуемое преобразование можно получить, если добавить к первому члену (58) $\sum b_i(t) X_r^{\alpha\alpha}$ и вычесть то же самое из последнего члена:

$$a^\alpha(t) = \left\{ b_r(t) + \sum_i b_i(t) \right\} X_r^{\alpha\alpha} + \sum_k b_k^\alpha(t) X_k^{\alpha\alpha} + \sum_j b_j^\alpha(t) (X_j^{\alpha\alpha} - X_r^{\alpha\alpha}). \quad (59)$$

Рассмотрим теперь искусственную систему $\hat{M}^a \rightarrow$, полученную проектированием вектора $a^a(t)$ на $(1, 1 \dots 1)$ -гиперплоскость параллельно X_r^{aa} . Потеря массы в системе равна

$$\left[b_r^a(0) + \sum_j b_j^a(0) \right] X_r^{aa} - \left[b_r^a(t) + \sum_j b_j^a(t) \right] X_r^{aa}. \quad (60)$$

Для получения искусственной системы добавим это количество к $a^a(t)$ из (59):

$$\hat{a}^a(t) = X_r^{aa} + \sum_k b_k^a(t) X_k^{aa} + \sum_j b_j^a(t) (X_j^{aa} - X_r^{aa}). \quad (61)$$

Последнее уравнение справедливо для искусственной закрытой системы обратимых реакций первого порядка с матрицей \hat{K}_{aa} . Матрица собственных векторов для \hat{K}^{aa} имеет вид

$$\hat{X}^{aa} = (X_r^{aa}, \dots, X_k^{aa}, \dots, (X_j^{aa} - X_r^{aa})). \quad (62)$$

Проектирование в недиагональных подсистемах

В предыдущем разделе мы рассматривали главные подсистемы, кинетические матрицы которых расположены на диагонали в матрице всей системы. Теперь мы будем рассматривать недиагональные, транзитные подсистемы.

Сначала проанализируем два специальных случая: систему

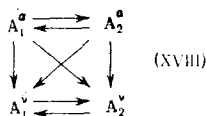


где M^v — конечная подсистема и



Система (XVI) закрыта и все характеристические векторы, кроме равновесного вектора X_e^v , перпендикулярны вектору I . Равновесный вектор X_e имеет вид $X_e^v = \begin{pmatrix} 0 \\ X_e^{vv} \end{pmatrix}$. Единственный квазиположительный характеристический

вектор обозначим X_r^a . Возможность получения искусственных путей реакции путем проектирования рассмотрим на примере системы



На рис. 11 показана (1111)-гиперплоскость для системы (XVIII). Естественный линейный путь реакции X_2^a не лежит в положительном октанте векторного пространства. Криволинейный путь реакции, начинающийся в плоскости (X_r^a, X_i^a) , остается в этой плоскости до достижения равновесной точки X_e . Поэтому, если спроектировать криволинейный путь на подпространство (1101), можно получить искусственный линейный путь в конечном сегменте положительного октанта. Такое проектирование переводит систему (XVIII) в искусственную систему



Искусственная равновесная точка системы (XIX) N совпадает с точкой пересечения направления вектора X_r^α с подпространством (1101).

Возвращаясь к общему случаю, уравнение для системы $M^\alpha \rightarrow M^\nu$ запишем в виде:

$$a(t) = X_e^\nu + b_r^\alpha(t) X_r^\alpha + \sum_{i=2}^{n^\nu} b_i^\nu(t) X_i^\nu + \sum_{i=2}^{n^\alpha} b_i^\alpha(t) X_i^\alpha. \quad (63)$$

Преобразуем (63) в уравнение для системы обратимых [реакций с исключением компонента A_j^ν]. Окончательный результат имеет вид:

$$\hat{a}(t) = \{X_e^\nu + C X_r^\alpha\} + \sum_{i=2}^{n^\alpha} b_i^\alpha(t) \{X_i^\alpha - \varphi_i^\alpha X_r^\alpha\} + \sum_{i=2}^{n^\nu} b_i^\nu(t) \{X_i^\nu - \varphi_i^\nu X_r^\alpha\}, \quad (64)$$

где скаляры φ_i^k ($k = \alpha$ или ν) выбраны так, чтобы $(X_{ik} - \varphi_i^k X_{jr}) = 0$; константа C выбрана так, чтобы

$$\hat{a}_j^\nu = X_{je}^{\nu\nu} + C X_{jr}^{\nu\alpha} = 0. \quad (65)$$

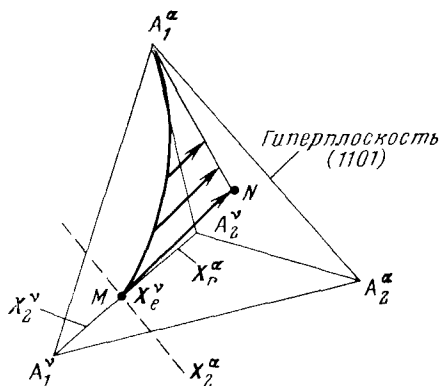
Начальный состав для искусственного линейного пути определяется из уравнения:

$$\hat{a}(0) = \{X_e^\nu + C X_r^\alpha\} + b_i^k(0) \{X_i^k - \varphi_i^k X_r^\alpha\}, \quad (66)$$

$k = \alpha$ или ν .

Следует подчеркнуть, что естественный линейный путь реакции есть простая линейная комбинация равновесного вектора и одного неравно-

Рис. 11. Параллельное проектирование для системы (XVIII). M — равновесная точка, N — искусственная равновесная точка



весного характеристического вектора. Искусственный линейный путь уже есть линейная комбинация нескольких характеристических векторов.

Рассмотрим теперь открытую систему (XVII). Мы будем игнорировать все стадии после $M^\alpha \rightarrow$ и $M^\beta \rightarrow$ и будем учитывать лишь подпространство, соответствующее $M^\alpha \rightarrow$ и $M^\beta \rightarrow$. Подвекторы

$$X_i^\alpha = \begin{pmatrix} X_i^{\alpha\alpha} \\ X_i^{\beta\alpha} \end{pmatrix}, \quad X_i^\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ X_i^{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (67)$$

являются характеристическими векторами подсистемы (XVII).

Рассмотрим два случая, представляющие интерес. Ранее было показано, что если $\lambda_r^\alpha < \lambda_r^\beta$, то X_r^α должен быть неотрицательным вектором. Можно

показать, что X_r^u состоит только из положительных элементов. Для схемы (XVII) можно записать следующее уравнение:

$$a^u(t) = b_r^a(t) + b_r^b(t) X_r^b + \sum_{i=2}^{n^a} b_i^a(t) X_i^u + \sum_{i=2}^{n^b} b_i^b(t) X_i^b. \quad (68)$$

Предположим для определенности, что ни один из характеристических векторов не перпендикулярен вектору I . Кроме того, длину характеристических векторов выберем так, чтобы они лежали в $(1, 1 \dots 1)$ -гиперплоскости.

Тогда (68) можно переписать в виде

$$a^u(t) = (b_r^a(t) + b_r^b(t)) + \sum_{i=2}^{n^a} b_i^a(t) + \sum_{i=2}^{n^b} b_i^b(t) X_r^u + \\ + b_r^b(t) \{X_r^b - X_i^u\} + \sum_{i=2}^{n^a} b_i^a(t) (X_i^u - X_r^u) + \sum_{i=2}^{n^b} b_i^b(t) (X_i^b - X_r^u). \quad (69)$$

В (69) вектора $X_j^R - X_r^u$ ($j = i$ или r , $R = u$ или β) перпендикулярны вектору I . Вся потеря массы происходит вдоль X_r^u . При параллельном проектировании возмещается потеря массы в системе:

$$\hat{a}^u(t) = X^u + b_r^b(t) \{X_r^b - X_i^u\} + \sum_{i=2}^{n^a} b_i^a(t) \{X_i^u - X_r^u\} + \sum_{i=2}^{n^b} b_i^b(t) (X_i^b - X_r^u). \quad (70)$$

Выражение (70)—это уравнение для закрытой системы обратимых реакций с искусственной равновесной точкой X_r^u . Начальные составы для искусственных линейных путей реакции равны:

$$\hat{a}_x(0) = X_r^u + b_i^a(0) (X_i^u - X_r^u), i \neq r; \\ \hat{a}_x(0) = X_r^u + b_i^b(0) (X_i^b - X_r^u). \quad (71)$$

Рассмотрим теперь случай, когда $\lambda_r^a > \lambda_r^b$. Подвектор $X_r^{b\alpha}$ должен содержать отрицательные элементы, и X_r^u не лежит в положительном октанте. В этом случае вектор X_r^u можно использовать, чтобы преобразовать открытую систему (XVII) в закрытую систему. Проведя преобразования, аналогичные проделанным выше, получим

$$\hat{a}^u(t) = X_r^b + b_r^a(t) \{X_r^u - X_r^b\} + \\ + \sum_{i=2}^{n^a} b_i^a(t) \{X_i^u - X_r^b\} + \sum_{i=2}^{n^b} b_i^b(t) \{X_i^b - X_r^b\}. \quad (72)$$

Начальный состав для линейного пути реакции определяется из

$$\hat{a}_x(0) = X_r^b + b_i^a(0) \{X_i^u - X_r^b\}. \quad (73)$$

Поскольку $X_r^b = \begin{pmatrix} 0 \\ X_i^{b\beta} \end{pmatrix}$, а X_i^u содержит при $i \neq r$ отрицательные элементы, то линейный путь, лежащий в положительном октанте, [получается только, если используется вектор X_r^b . Далее, пусть $i \neq r$. Уравнение (72) можно рассматривать как описание искусственной закрытой системы $\hat{M}^a \rightarrow \hat{M}^b$. Мето-

дом, аналогичным изложенному выше, можно преобразовать эту систему в систему обратимых реакций, исключив один из компонентов.

Окончательный результат имеет вид:

$$\begin{aligned}\hat{a}^u(t) = & X_r^\beta + C(X_r^u - X_r^\beta) + \sum_{i=2}^{n^u} b_i^u(t) \{X_i^u - X_r^\beta - \varphi_i^u(X_r^u - X_r^\beta)\} + \\ & + \sum_{i=2}^{n^\beta} b_i^\beta(t) \{X_i^\beta - X_r^\beta - \varphi_i^\beta(X_r^u - X_r^\beta)\}.\end{aligned}\quad (74)$$

Начальный состав для линейного пути дается формулой:

$$\hat{a}_x(0) = X_r^\beta + C(X_r^u - X_r^\beta) + b_i^u(0) \{X_i^u - X_r^\beta - \varphi_i^u(X_r^u - X_r^\beta)\}.\quad (75)$$

Покажем теперь, как эти результаты можно использовать для определения констант скоростей.

Д. Определение констант скоростей

Константы скоростей обратимых реакций

Все константы обратимых реакций полностью содержатся в диагональных подматрицах K^{aa} . Выше было показано, что

$$K^{aa} = X^{aa} \Lambda^a (X^{aa})^{-1}.\quad (76)$$

Если найдены главные подвекторы X_i^{aa} , то можно определить собственные значения λ^a . Затем, зная X_i^{aa} и матрицу Λ^a , легко вычислить матрицу констант из (76).

Главные подвекторы X_i^{aa} являются характеристическими векторами системы $M^a \rightarrow$. Поскольку равновесный состав для такой схемы равен нулю, существует лишь один естественный линейный путь реакции, лежащий в положительном октанте векторного пространства и совпадающий с направлением вектора X_r^{aa} . Однако, если вектор состава $a_x^a(t)$ лежит в начальный момент времени в плоскости векторов X_r^{aa} и X_i^{aa} , то движение системы к равновесию описывается уравнением:

$$a_x^a(t) = b_r^a(t) X_r^{aa} + b_i^a(t) X_i^{aa}.\quad (77)$$

Если спроектировать этот криволинейный путь на гиперплоскость $(1, 1, \dots, 1)$, то можно получить искусственный линейный путь реакции. Используя проектирование параллельно вектору X_r^{aa} , получим уравнение для искусственного вектора состава $\hat{a}(t)$:

$$\hat{a}^a(t) = a^a(t) + \delta_i(t) X_r^{aa}.\quad (78)$$

Скаляр $\delta(t)$ выбирается так, чтобы

$$\delta(t) = 1 - \sum_{i=1}^{n^a} a_i^a(t).\quad (79)$$

Преобразование, примененное к подпространству A^a , приводит к подсистеме \hat{M}^a , в которой имеются $n^a - 1$ искусственных линейных путей реакции для каждого из векторов X_i^{aa} , $i \neq r$. Эти искусственные линейные пути могут быть найдены при помощи той же самой процедуры, которая

использовалась для нахождения естественных линейных путей в системе обратимых реакций.

Таким образом, для определения констант скоростей в подсистеме $M^{\alpha} \rightarrow$ нужно сделать следующее:

1) Найти естественный линейный путь реакции и единственный квазиположительный характеристический вектор $X_r^{\alpha\alpha}$. Сделать это можно так же, как это было описано выше при рассмотрении обратимых реакций.

2) Экспериментальные пути реакции пересчитать по формулам (78) и (79). При этом возникает искусственная подсистема \hat{M}^{α} .

3) Для искусственной подсистемы \hat{M}^{α} найти линейные пути реакции и векторы $\alpha_{x_i}(0)$. Для этого вновь применяется описанная выше процедура.

4) Определить векторы $X_i^{\alpha\alpha}$, где $i \neq r$. Поскольку векторы $\hat{a}_x^{\alpha}(0)$, $X_i^{\alpha\alpha}$ и $X_r^{\alpha\alpha}$ компланарны, то достаточно определить константу γ в уравнении

$$X_i^{\alpha\alpha} = \hat{a}_x^{\alpha}(0) + \gamma X_r^{\alpha\alpha}. \quad (80)$$

Используя соотношения ортогональности, получаем

$$\gamma = - \frac{[(X_r^{\alpha\alpha})^T (D^{\alpha})^{-1} a_x^{\alpha}(0)]}{[(X_r^{\alpha\alpha})^T (D^{\alpha})^{-1} (X_r^{\alpha\alpha})]}, \quad (81)$$

где индекс «Т» означает транспонирование матрицы; матрица $(D^{\alpha})^{-1}$ имеет вид:

$$(D^{\alpha})^{-1} = \begin{bmatrix} 1/a_1^* & & & \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1/a_n^* \end{bmatrix}, \quad (82)$$

где a_i^* — равновесные концентрации при отсутствии необратимых стадий.

5) Определить собственные значения.

Для подвектора $X_r^{\alpha\alpha}$, лежащего в положительном октанте пространства A^{α} , мы можем непосредственно наблюдать скорость движения к нулю характеристического состава

$$\hat{a}_x^{\alpha}(t) = b_r^{\alpha}(t) X_r^{\alpha\alpha} = b_r^{\alpha}(0) \cdot e^{\lambda_r^{\alpha} t} X_r^{\alpha\alpha}. \quad (83)$$

Следовательно,

$$\ln \frac{b_r^{\alpha}(t)}{b_r^{\alpha}(0)} = \lambda_r^{\alpha} t. \quad (84)$$

Поэтому λ_r^{α} можно найти по тангенсу угла наклона в координатах $\ln(b_r^{\alpha}(t)/b_r^{\alpha}(0))$ от t . Однако этот метод нельзя применить к подвекторам $X_i^{\alpha\alpha}$ ($i \neq r$), так как они не лежат в положительном октанте векторного пространства. С другой стороны, мы можем определить отношение $\lambda_i^{\alpha}/\lambda_r^{\alpha}$ из любого криволинейного пути, лежащего в плоскости векторов $X_r^{\alpha\alpha}$ и $X_i^{\alpha\alpha}$.

Соответствующее уравнение имеет вид:

$$\frac{b_i^{\alpha}(t)}{b_r^{\alpha}(t)} = \left[\frac{b_r^{\alpha}(t)}{b_r^{\alpha}(0)} \right]^{\lambda_i^{\alpha}/\lambda_r^{\alpha}}. \quad (85)$$

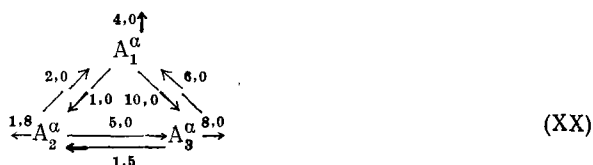
Построив зависимость

$$\ln \{b_i^a(t)/b_i^a(0)\} \text{ от } \ln \{b_r^a(t)/b_r^a(0)\},$$

мы должны получить прямую с наклоном, равным λ_i^a/λ_r^a . Кроме того, (85) дает метод определения относительных констант скоростей по данным измерения состава, не требующий знания λ_r^a и времени контакта. Если мы определим, однако, только относительные значения характеристических чисел λ_i^a для каждой подсистемы $M^a \rightarrow$, то все элементы K^{aa} будут отнесены к одной из констант внутри каждой подсистемы обратимых реакций. Поэтому для получения окончательного результата необходимо привести все подматрицы K^{aa} к одной базе. Поясним сказанное на примере.

Пример 3.

Пусть дана следующая схема превращений:



Матрица констант скоростей имеет вид

$$K = \begin{pmatrix} -15,0 & 1,0 & 6,0 \\ 1,0 & -8,8 & 1,5 \\ 10,0 & 5,0 & -15,5 \end{pmatrix}. \quad (86)$$

В табл. 3 показаны несколько точек на пути реакции, который соответствует начальному составу:

$$a^a(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (87)$$

Там же показан ход вычислений при параллельном проектировании пути реакции. Положительно определенный вектор X_r^{aa}

ТАБЛИЦА 3

Параллельное проектирование для схемы (XX)

t	$a^a(t)$	$\sum_{i=1}^n a_i^a(t)$	$\delta(t)$	$\delta(t) X_r^{aa}$	$\hat{a}^a(t)$
0	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	1,0	0	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
0,02	$\begin{pmatrix} 0,7500 \\ 0,0182 \\ 0,4489 \end{pmatrix}$	0,9171	0,0829	$\begin{pmatrix} 0,0260 \\ 0,0215 \\ 0,0354 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,7760 \\ 0,0397 \\ 0,1843 \end{pmatrix}$
0,20	$\begin{pmatrix} 0,4336 \\ 0,0557 \\ 0,4605 \end{pmatrix}$	0,3498	0,6502	$\begin{pmatrix} 0,2032 \\ 0,1692 \\ 0,2778 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3368 \\ 0,2249 \\ 0,4383 \end{pmatrix}$

$$X_r^{\alpha\alpha} = \begin{pmatrix} 0,3126 \\ 0,2602 \\ 0,4272 \end{pmatrix}, \quad (88)$$

которому соответствует естественный линейный путь реакции, при этих вычислениях мы считаем известным. На рис. 12 показаны искусственные

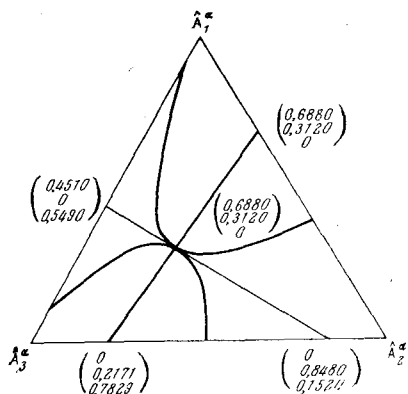


Рис. 12. Искусственные линейные пути для системы (XX)

линейные пути для системы (XX). Матрица $(D^{\alpha})^{-1}$ для нашего примера равна:

$$(D^{\alpha})^{-1} = \begin{pmatrix} 1/0,3158 & 0 & 0 \\ 0 & 1/0,1579 & 0 \\ 0 & 0 & 1/0,5263 \end{pmatrix}. \quad (89)$$

Определим вектор $X_2^{\alpha\alpha}$, исходя из начального состава для линейного отрезка:

$$\hat{a}_x^{\alpha}(0) = \begin{pmatrix} 0,4510 \\ 0 \\ 0,549 \end{pmatrix}. \quad (90)$$

По уравнению (81) получаем:

$$\gamma = -\frac{0,8920}{1,0850} = -0,8221. \quad (91)$$

По формуле (80) получаем:

$$X_2^{\alpha\alpha} = \begin{pmatrix} 0,4510 \\ 0 \\ 0,5490 \end{pmatrix} - 0,8221 \begin{pmatrix} 0,3126 \\ 0,2602 \\ 0,4272 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,1940 \\ -0,2139 \\ 0,1978 \end{pmatrix}. \quad (92)$$

Константы скоростей необратимых реакций

Чтобы использовать описанный выше метод для определения индивидуальных констант для всех необратимых реакций, необходимо определить характеристические векторы для систем, в которых имеются как главные подвекторы, так и подвекторы переходных систем.

Рассмотрим вначале два специальных случая: система $M^{\alpha} \rightarrow M^{\nu}$ (где M^{ν} — конечная подсистема) и открытая система



Система $M^{\alpha} \rightarrow M^{\nu}$ закрыта, и равновесный характеристический вектор имеет вид

$$X_e^{\nu} = \begin{pmatrix} 0 \\ X_e^{\nu\nu} \end{pmatrix}. \quad (93)$$

В системе имеется единственный естественный линейный путь реакции, соответствующий вектору X_r^{α} . Ниже мы покажем, как путем параллельного проектирования получить искусственные линейные пути, соответствующие векторам X_i^{α} , где $i \neq r$. Эти линейные пути лежат в некотором подпространстве пространства составов. Выше мы видели, что при параллельном проектировании возникает искусственная система \hat{M} с равновесным вектором $X_e^{\alpha} + C X_r^{\alpha}$.

Для системы $M^{\alpha} \rightarrow M^{\nu}$ алгоритм вычисления констант скоростей сводится к следующему:

- 1) Находим естественный линейный путь реакции и положительно определенный вектор X_r^{α} . Равновесный вектор X_e^{ν} считаем известным.
- 2) Рассматриваем подсистему $M^{\alpha} \rightarrow$ и определяем подвекторы $X_i^{\alpha\alpha}$ и константы скорости обратимых реакций (см. выше стр. 1947).
- 3) Проектируем параллельно вектору X_r^{α} по формуле

$$\hat{a}(t) = a(t) + \delta(t) X_r^{\alpha}, \quad (94)$$

где $\delta(t)$ выбирается так, чтобы i -тая координата вектора $\hat{a}(t)$ была равна нулю, т. е. $\hat{a}_i(t) = 0$.

- 4) Находим равновесную точку в искусственной системе $X_e^{\nu} + C X_r^{\alpha}$. Константу C выбираем из условия равенства нулю i -той координаты равновесного вектора.

- 5) Находим искусственные линейные пути и векторы $\hat{a}_i(0)$.

- 6) Определяем векторы X_i^{α} , для чего нужно определить константы γ_1 и γ_2 в уравнении

$$\begin{pmatrix} X_i^{\alpha\alpha} \\ X_i^{\nu\alpha} \end{pmatrix} = \gamma_1 \begin{pmatrix} X_r^{\alpha\alpha} \\ X_r^{\nu\alpha} \end{pmatrix} + \gamma_2 \left\{ \begin{pmatrix} a_x^{\alpha}(0) \\ a_x^{\nu}(0) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ X_e^{\nu\nu} \end{pmatrix} - C \begin{pmatrix} X_r^{\alpha\alpha} \\ X_r^{\nu\alpha} \end{pmatrix} \right\}. \quad (95)$$

Для определения констант γ_1 и γ_2 используем [известные подвекторы $X_r^{\alpha\alpha}$ и $X_i^{\alpha\alpha}$. Константы γ_1 и γ_2 находим из векторного уравнения

$$X_i^{\alpha\alpha} = \gamma_1 X_r^{\alpha\alpha} + \gamma_2 \{ a_x^{\alpha}(0) - C X_r^{\alpha\alpha} \}. \quad (96)$$

- 7) Собственные значения λ_i^{α} определяют при изучении подсистемы $M^{\alpha} \rightarrow$. Величины λ_i^{ν} определяют при рассмотрении подсистемы M^{ν} так, как это было описано при рассмотрении обратимых реакций.

Рассмотрим теперь открытую систему



Выше было показано, что при $|\lambda_r^{\alpha}| < |\lambda_r^{\beta}|$ вектор $X_r = \begin{pmatrix} 0 \\ X_r^{\beta\beta} \end{pmatrix}$ содержит только положительные элементы. Поэтому в зависимости от соотношения соб-

ственных значений следует спроектировать пути реакции параллельно X_r^u или X_r^B . Поскольку положительно определенным векторам соответствуют естественные линейные пути в положительном октанте векторного пространства, их нужно вначале найти и определить λ_r^B и λ_r^u . Предположим, что этот шаг уже сделан, и рассмотрим два случая.

1. Пусть

$$|\lambda_r^u| < |\lambda_r^B|. \quad (97)$$

1) Образует искусственную подсистему путем проектирования параллельно X_r^u по уравнению

$$\hat{a}^u(t) = a^u(t) + \delta(t) X_r^u, \quad (98)$$

где скаляр $\delta(t)$ выбираем так, чтобы сумма элементов $a(t)$ была равна единице.

2) Определяем линейные пути в искусственной подсистеме $\hat{a}_{x_i}(0)$.

3) Определяем векторы

$$X_i^u = \gamma_1 \hat{a}_x(0) + \gamma_2 X_r^u. \quad (99)$$

Константы γ_1 и γ_2 определяем, исходя из известного подвектора $X_i^{u\alpha}$, который предварительно находим, изучая подсистему $M^{\alpha \rightarrow}$.

II. Пусть

$$|\lambda_r^u| > |\lambda_r^B|.$$

1) Проектирование параллельно вектору X_r^B приводит к уравнению

$$\hat{a}^u(t) = a^u(t) + \delta_1(t) X_r^B; \quad (100)$$

здесь $\delta_1(t)$ выбрано так, чтобы сумма координат $\hat{a}_i^u(t)$ была равна единице. Это проектирование приводит к искусственной закрытой системе типа $\hat{M}^{\alpha \rightarrow} \hat{M}^B$, в которой имеется единственный линейный путь реакции в положительном октанте векторного пространства, и единственный характеристический вектор X_r^u , не содержащий отрицательных элементов.

2) Найдем линейный путь реакции и вектор $\hat{a}_x^u(0)$.

3) Определим вектор X_2 по уравнению:

$$X_2^u = \begin{pmatrix} \hat{a}_x^u(0) \\ \hat{a}_x^B(0) \end{pmatrix} + \gamma \begin{pmatrix} 0 \\ X_r^{BB} \end{pmatrix}. \quad (101)$$

Коэффициент γ определяют при изучении криволинейного пути в гиперплоскости векторов X_r^u и X_r^B . Путь реакции в этой гиперплоскости выражается уравнением:

$$a(t) = b_r^u(t) X_r^u + b_r^B(t) X_r^B. \quad (102)$$

Используя (101), можно показать, что

$$b_r^u(t) = e^{\lambda_r^u t}; \quad b_r^B(t) = -\gamma e^{\lambda_r^B t}. \quad (103)$$

Из (102) — (103) следует, что

$$F_1 = \left(\sum a_i^B(t) - e^{\lambda_r^u t} \sum a_{x_i}^B(0) \right) = \gamma F_2 = \gamma (e^{\lambda_r^u t} - e^{\lambda_r^B t}). \quad (104)$$

Поскольку λ_r^a и λ_r^b можно считать определенными из изучения подсистем $M^a \rightarrow$ и $M^b \rightarrow$, то константу γ можно найти по тангенсу наклона прямой в координатах F_1 от F_2 .

4) Для того чтобы определить характеристические векторы X_i^u , где $i \neq r$, следует провести второе проектирование с использованием вектора $(X_r^u - X_r^b)$ по формуле:

$$\hat{\hat{a}}^u(t) = \hat{a}^u(t) + \delta_2(t)(X_r^u - X_r^b), \quad (105)$$

где $\delta_2(t)$ выбирается так, чтобы одна из координат вектора $\hat{\hat{a}}^u(t)$ была равна нулю, а остальные положительны.

5) Находим характеристические векторы X_i^u . Для этого надо определить три константы в уравнении

$$X_2^u = \gamma_1 \begin{pmatrix} \hat{\hat{a}}_x^a(0) \\ \hat{\hat{a}}_x^b(0) \end{pmatrix} + \gamma_2 \begin{pmatrix} X_r^{aa} \\ X_r^{ba} \end{pmatrix} + \gamma_3 \begin{pmatrix} 0 \\ X_r^{bb} \end{pmatrix}. \quad (106)$$

Поскольку подвектор X_2^{aa} можно считать известным, то из первой строки (106) вытекает система уравнений для определения γ_1 и γ_2 .

$$X_2^{aa} = \gamma_1 \hat{\hat{a}}^a(0) + \gamma_2 X_r^{aa}. \quad (107)$$

Для определения γ_3 можно использовать криволинейный путь в подпространстве, натянутом на три вектора X_i^u , X_r^u и X_r^b :

$$a(t) = b_i^a(t) X_i^u + b_r^a(t) X_r^u + b_r^b(t) X_r^b; \quad (108)$$

можно показать, что в нашем случае

$$\begin{aligned} b_i^a(t) &= \frac{1}{\gamma_1} e^{-\lambda_1^a t}, \\ b_r^a(t) &= -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} e^{-\lambda_r^a t}, \\ b_r^b(t) &= -\frac{\gamma_3}{\gamma_1} e^{\lambda_r^b t}. \end{aligned}$$

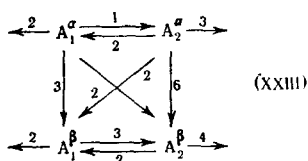
Константу γ_3 можно найти по наклону прямой в координатах F_3 от F_4 , где

$$\begin{aligned} F_3 &= \gamma_1 \left[\sum_i a_i^b(t) - e^{\lambda_i^a t} \sum_i \hat{\hat{a}}_x^b(0) \right] - \gamma_2 [e^{\lambda_i^a t} - e^{\lambda_r^a t}] X_r^{ba}; \\ F_4 &= [e^{\lambda_i^a t} - e^{\lambda_r^b t}] \cdot \sum X_{ri}^{bb}. \end{aligned} \quad (109)$$

Процедуру вычислений констант поясним на следующем искусственном примере²⁹.

Пример 4.

Рассмотрим схему



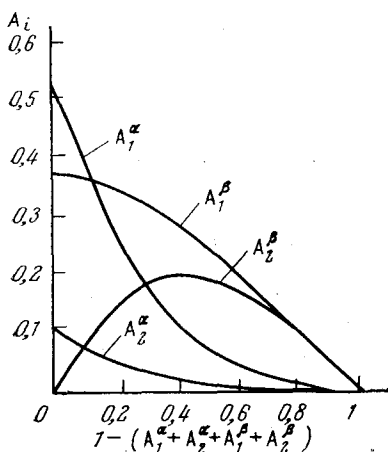


Рис. 13

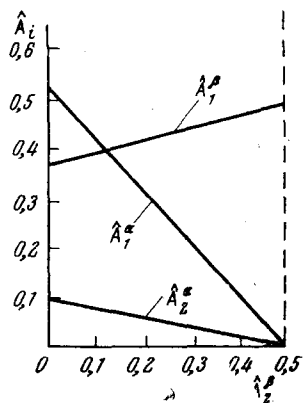


Рис. 14

Рис. 13. Путь реакции для системы (XXIII)

Рис. 14. Искусственный линейный путь реакции для системы (XXIII)

Матрица констант скоростей имеет вид

$$K = \begin{pmatrix} -8 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & -13 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & -5 & 2 \\ 2 & 6 & 3 & -6 \end{pmatrix}; \quad (110)$$

$$\lambda_r^\alpha = -7,6277 \text{ и } \lambda_r^\beta = -3,0.$$

Матрица характеристических векторов выглядит следующим образом

$$X = \begin{pmatrix} -2,7446 & 8,7445 & 0 & 0 \\ -0,5109 & -3,4891 & 0 & 0 \\ 1,1861 & -1,6861 & 0,5 & -2 \\ 3,0694 & 17,4307 & 0,5 & 3 \end{pmatrix}. \quad (111)$$

На рис. 13 показан путь реакции для начального состава

$$\begin{pmatrix} 0,5341 \\ 0,0994 \\ 0,3665 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

В табл. 4 показаны расчеты для проектирования параллельно вектору

$$X_r^\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ X_r^{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \end{pmatrix}. \quad (112)$$

ТАБЛИЦА 4

t	$a^u(t)$	$\sum_i a_i^u(t)$	$\delta_1(t)$	$\delta_1(t) X_r^\beta$	$\hat{a}^u(t)$
0	$\begin{pmatrix} 0,5341 \\ 0,0944 \\ 0,3665 \\ 0 \end{pmatrix}$	1,0	0	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,5341 \\ 0,0944 \\ 0,3665 \\ 0 \end{pmatrix}$
0,05	$\begin{pmatrix} 0,3644 \\ 0,0653 \\ 0,3561 \\ 0,3552 \end{pmatrix}$	0,8910	0,1090	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,0545 \\ 0,0545 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,3644 \\ 0,0553 \\ 0,4106 \\ 0,1597 \end{pmatrix}$
0,10	$\begin{pmatrix} 0,2488 \\ 0,0450 \\ 0,3342 \\ 0,1626 \end{pmatrix}$	0,7906	0,2094	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,1047 \\ 0,1047 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,2488 \\ 0,0450 \\ 0,4389 \\ 0,2673 \end{pmatrix}$
0,15	$\begin{pmatrix} 0,1698 \\ 0,0309 \\ 0,3066 \\ 0,1893 \end{pmatrix}$	0,6966	0,3034	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,1517 \\ 0,1517 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,1698 \\ 0,0309 \\ 0,4583 \\ 0,3410 \end{pmatrix}$
0,35	$\begin{pmatrix} 0,0369 \\ 0,0068 \\ 0,1923 \\ 0,1668 \end{pmatrix}$	0,4028	0,5972	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,2986 \\ 0,2986 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0369 \\ 0,0068 \\ 0,4909 \\ 0,4654 \end{pmatrix}$

Искусственный линейный путь реакции для начального состава

$$\begin{pmatrix} 0,5341 \\ 0,0994 \\ 0,3665 \\ 0 \end{pmatrix}$$

показан на рис. 14.

Функции F_1 и F_2 вычисляем по уравнению (104). В координатах F_1 от F_2 получается прямая, по наклону которой найдем $\gamma = -1,189$. Вычисляем теперь X_r^u по (99):

$$X_r^u = \begin{pmatrix} 0,5341 \\ 0,0994 \\ 0,3665 \\ 0 \end{pmatrix} - 1,189 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,5341 \\ 0,0994 \\ -0,2280 \\ -0,5945 \end{pmatrix}. \quad (113)$$

Вектор X_r^u лишь длиной и знаком отличается от первого столбца матрицы X (уравнение (111)).

Для определения X_2 воспользуемся еще раз проектированием, на этот раз параллельно вектору $X_r^u - X_r^\beta$. Ход вычислений показан в табл. 5.

Путь реакции для начального состава $\begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{pmatrix}$ показан на рис. 15. На рис. 16

показан искусственный линейный путь. Определим теперь константы в

ТАБЛИЦА 5

t	$a^u(t)$	$\delta_1(t)$	$\hat{a}^u(t)$	$\delta_2(t)$	$\hat{\hat{a}}^u(t)$
0	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{pmatrix}$	0	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{pmatrix}$	0	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{pmatrix}$
0,06	$\begin{pmatrix} 0,0321 \\ 0,2301 \\ 0,4199 \\ 0,1737 \end{pmatrix}$	0,1442	$\begin{pmatrix} 0,0321 \\ 0,2301 \\ 0,4920 \\ 0,2458 \end{pmatrix}$	-0,0957	$\begin{pmatrix} 0,2947 \\ 0,2790 \\ 0,4263 \\ 0 \end{pmatrix}$
0,20	$\begin{pmatrix} 0,0259 \\ 0,0393 \\ 0,2832 \\ 0,2310 \end{pmatrix}$	0,4206	$\begin{pmatrix} 0,0259 \\ 0,0393 \\ 0,4935 \\ 0,4413 \end{pmatrix}$	-0,1718	$\begin{pmatrix} 0,4973 \\ 0,1270 \\ 0,3757 \\ 0 \end{pmatrix}$

уравнении

$$X_i^u = \begin{pmatrix} X_i^{\alpha\alpha} \\ X_i^{\beta\alpha} \end{pmatrix} = \gamma_1 \begin{pmatrix} \hat{a}_x^{\alpha}(0) \\ \hat{a}_x^{\beta}(0) \end{pmatrix} + \gamma_2 \begin{pmatrix} X_r^{\alpha\alpha} \\ X_r^{\beta\alpha} \end{pmatrix} + \gamma_3 \begin{pmatrix} 0 \\ X_r^{\beta\beta} \end{pmatrix}. \quad (114)$$

Используя известные подвекторы $X_r^{\alpha\alpha}$ и $X_2^{\alpha\alpha}$, получим систему уравнений

$$X_2^{\alpha\alpha} = \gamma_1 \hat{a}_x^{\alpha}(0) + \gamma_2 X_r^{\alpha\alpha} = \begin{pmatrix} -0,5931 \\ 1,5931 \end{pmatrix} + \gamma_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \end{pmatrix} + \gamma_2 \begin{pmatrix} -2,7446 \\ -0,5109 \end{pmatrix}. \quad (115)$$

Из (115) следует, что $\gamma_1 = 3,4069$ и $\gamma_2 = 0,2161$. Величину γ_3 определяем по графику в координатах F_3 от F_4 . Значения F_3 и F_4 вычисляем по фор-

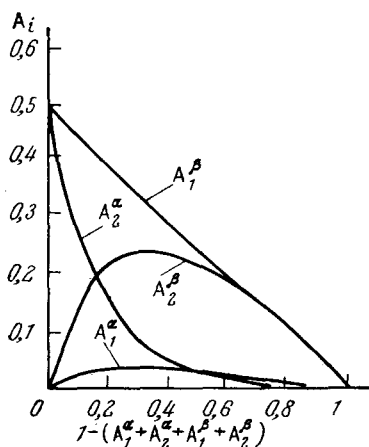


Рис. 15

Рис. 15. Путь реакции для системы (XXIII)

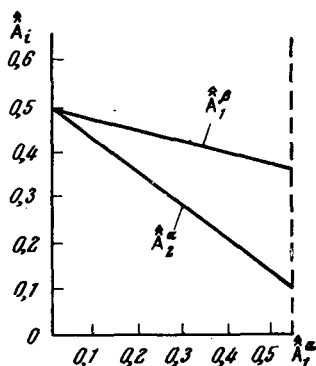


Рис. 16

Рис. 16. Искусственный линейный путь реакции для системы (XXIII). Начальный состав

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{pmatrix}$$

мулам (109); получаем $\gamma_3 = -3,691$. Определяем

$$X_2'' = 3,4069 \begin{pmatrix} 0 \\ 0,5000 \\ -0,5000 \\ 0 \end{pmatrix} + 0,21 \begin{pmatrix} -2,7446 \\ 0,5109 \\ 1,1861 \\ 3,0694 \end{pmatrix} - 3,691 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,5 \\ 0,5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,5931 \\ 1,5931 \\ 0,1142 \\ -1,1824 \end{pmatrix}.$$

Легко видеть, что с точностью до длины и знака X_2'' совпадает со вторым столбцом матрицы X .

4. Общая кинетика реакций первого порядка

Выше мы рассматривали системы обратимых реакций первого порядка и системы, включающие некоторые необратимые стадии. В обоих случаях мы использовали принцип детального баланса или следствия из этого принципа, которые можно получить, если рассматривать необратимые стадии как предел обратимых реакций при уменьшении скоростей соответствующих переходов. Однако существуют системы псевдопервого порядка, к которым вообще нельзя применить принцип детального баланса. Рассмотрим вначале некоторые примеры таких систем³⁰.

Пример 5.



Если реакции проводятся в закрытой системе, то справедливы обычные термодинамические условия. Если же в системе избыток веществ B , то превращения можно описать эквивалентной схемой псевдопервого порядка



При этом можно говорить только об условиях стационарности. Поэтому для матрицы системы могут и не выполняться условия Вегшейдера¹⁸.

Пример 6.

Рассмотрим реакции сополимеризации, которые иногда также могут быть описаны системами первого порядка. Обозначим через $P_i(v)$ полимер типа i с длиной цепи v ; M_j — мономер типа j . Схему реакции можно записать так:



Константу реакции второго порядка обозначим k_{ij} . Если концентрация мономера не изменяется, то можно описать процесс системой мономолекулярных реакций с константами, зависящими от концентрации мономера. При этом диагональные элементы кинетической матрицы K имеют физический смысл.

В такой системе не выполнен принцип детального баланса. Кинетика полимеризации рассмотрена в работах³¹⁻³³.

Пример 7.

Пусть процесс протекает на дискретно неоднородной поверхности катализатора с двумя типами центров. На каждом из этих типов центров имеет место система реакций с кинетическими матрицами K_1 и K_2 . Тогда суммарное превращение можно описать также уравнением первого порядка с матрицей $\lambda K_1 + (1-\lambda) K_2$, где λ — доля центров первого типа на поверхности катализатора. Легко показать, что если для каждой из совокупностей центров и выполняется принцип детального ба-

ланса, то для всей системы он может не быть выполненным. В частном случае, когда матрицы K_1 и K_2 имеют одинаковые равновесные векторы, принцип детального баланса выполнен для всей системы. Это легко понять, так как в последнем случае в стационарном состоянии устанавливается термодинамическое равновесие, и термодинамические условия для обоих типов центров одинаковы. Если же речь идет о системе псевдопервого порядка, то термодинамического равновесия в системе нет, а условия стационарности могут быть разными для каждого типа центров. Это обстоятельство весьма существенно для кинетики сложных реакций на полифункциональных катализаторах³⁴⁻³⁷.

Пример 8.

Рассмотрим класс реакций первого порядка, которые в³⁰ названы «связанными». В этот класс реакций входят системы, содержащие циклы из необратимых реакций, которые ранее мы исключили из рассмотрения. Введем следующие определения. Назовем вещество A_i потомком A_j , если существует последовательность реакций $A_j \rightarrow A_k \rightarrow \dots \rightarrow A_i$ со строго положительными константами. Система мономолекулярных реакций называется связанной, если каждое вещество является потомком другого. Например, система $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightarrow A_3$ связанная или L -система. Система $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A_3 \rightleftharpoons A_4$ не является связанной. Система обратимых реакций — это L -система, если ее нельзя разбить на подсистемы, между которыми нет взаимодействия. Следующие две схемы не принадлежат L -классу.



Если система разбивается на v подсистем, каждая из которых является L -системой, то она принадлежит классу L_v . Для L -систем получены следующие результаты.

1. Все L -системы имеют единственный положительно определенный равновесный вектор.
2. Положительно определенный равновесный вектор существует тогда и только тогда, когда система мономолекулярных реакций принадлежит классу L_v . Кратность нулевого собственного значения кинетической матрицы равна v .
3. Все собственные значения кинетической матрицы (кроме нулевого) имеют отрицательные действительные части и расположены на комплексной плоскости в круге $|z+r| \leq r$, где r — максимум модуля диагональных элементов матрицы K ³⁶. Доказательство этого утверждения можно получить исходя из известной в теории матриц теоремы Перрона³⁸.

Таким образом, в отличие от рассмотренных выше систем обратимых реакций, в L -системах, содержащих циклы, возможны затухающие колебания. Введение в эти системы нелинейных стадий приводит к незатухающим автоколебаниям³⁹⁻⁴¹.

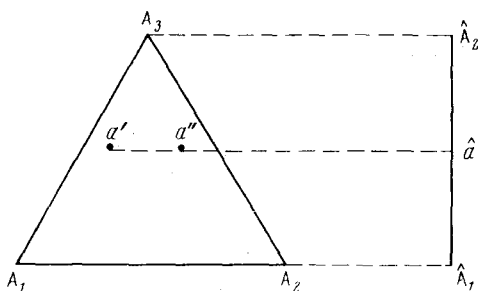
5. Групповая кинетика

Часто в сложных системах одновременно участвует огромное количество веществ, что делает невозможным не только кинетические расчеты индивидуальных превращений, но даже и просто химический анализ таких смесей. Поэтому приходится подразделять вещества на определенные классы и изучать взаимодействия между отдельными классами. Так, например, при крекинге нефти углеводороды подразделяют на олефины, парафины, нафтены и ароматические соединения. Однако

далеко не всегда ясно, насколько искажаются при этом кинетические зависимости и в каких случаях разбиение реагентов на группы является правомерным. В работах⁴²⁻⁴³ сделана попытка ответить на эти вопросы применительно к системам мономолекулярных реакций. Будем считать, что выполнены условия (14), сформулированные в определении системы обратимых реакций. Введем линейное преобразование n -мерного векторного пространства составов в \hat{n} -мерное пространство, где $\hat{n} < n$. Такое

Рис. 17. Преобразование трехмерного пространства, задаваемое матрицей

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



преобразование осуществляется с помощью прямоугольной матрицы M размерности $\hat{n} \times n$, ранга \hat{n} .

$$\hat{a} = Ma. \quad (117)$$

В простейшем случае это преобразование можно себе представить как проектирование. В случае трех веществ их можно разбить на два класса (рис. 17):

$$\begin{aligned} \hat{a}_1 &= a_1 + a_2, \\ \hat{a}_2 &= a_3. \end{aligned} \quad (118)$$

Матрица преобразования M в этом случае выглядит так:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (119)$$

При этом преобразовании нескольким векторам a' , a'' соответствует один и тот же вектор \hat{a} (см. рис. 17). Введем некоторые определения.

Определение 5.

Векторы a и a' назовем эквивалентными, если выполнено равенство

$$Ma = Ma'. \quad (120)$$

Сокращенно (120) можно писать в виде

$$a \sim a'.$$

Определение 6.

Система мономолекулярных реакций $da/dt = Ka$ называется точно разбиваемой на классы, если после преобразования пространства составов с матрицей M : $\hat{a} = Ma$ кинетику можно описать уравнением

$$\frac{d\hat{a}}{dt} = \hat{K}\hat{a}, \quad (121)$$

где \hat{K} — некоторая матрица.

Если исходная кинетическая матрица K размерности $n \times n$, то матрица \hat{K} размерности $m \times n$, где $m < n$. Сформулируем теперь необходимые и достаточные условия, при которых система будет точно разбиваемой на классы.

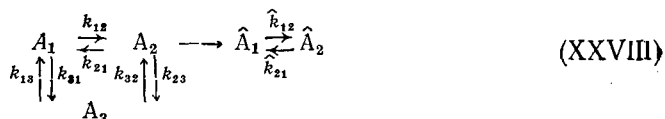
Теорема 9.

Для того, чтобы система была точно разбиваемой на классы, необходимо и достаточно выполнение условия

$$MK = \hat{K}M, \quad (122)$$

где M — матрица размерности $n \times m$. Поясним смысл этого условия на примерах. Рассмотрим трехкомпонентную схему обратимых взаимных превращений A_1 , A_2 и A_3 . Объединим в один класс A_1 и A_2 , во втором классе будет A_3 , тогда получим двухкомпонентную систему:

Пример 9.

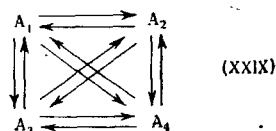


Матрица M для такого разбиения на классы приведена выше (119). Условия (120) имеют вид:

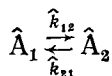
$$k_{31} = k_{32} = k_{13} + k_{23} = \hat{k}_{21} = \hat{k}_{12}. \quad (123)$$

Рассмотрим еще один пример.

Пример 10.



Объединим в первый класс A_1 и A_2 , а во второй A_3 и A_4 . Эквивалентная схема выглядит так же, как и в предыдущем случае:



Условия (120) в этом случае дают

$$\begin{aligned} k_{31} + k_{41} &= k_{32} + k_{42} = \hat{k}_{21} \\ k_{13} + k_{23} &= k_{14} + k_{24} = \hat{k}_{12}. \end{aligned} \quad (124)$$

Таким образом, условия (120) накладывают достаточно жесткие ограничения на значения констант скоростей.

в³⁷ показано, что для систем, разбиваемых на классы, составы $\hat{a}(t)$ можно вычислить как исходя из кинетических кривых $a(t)$, так и исходя из матрицы K , т. е.:

$$\hat{a}(t) = Me^{-Kt}a(0) = e^{-\hat{K}t}M\hat{a}(0). \quad (125)$$

Это соотношение позволяет дать еще одно определение систем, точно разбиваемых на классы.

Определение 7.

Система мономолекулярных реакций называется точно разбиваемой на классы, если для каждой пары M -эквивалентных векторов $a(0)$ и $a'(0)$ эквивалентность сохраняется для путей реакции. Иначе говоря, из того, что $a(0) \sim a'(0)$ следует, что $a(t) \sim a'(t)$.

Из этого определения вытекает, что для трехкомпонентной системы в опытах с начальными составами $(1,0,0)$ и $(0,1,0)$ при объединении веществ A_1 и A_2 в один класс мы должны получить в преобразованной системе один путь реакции $\hat{a}(t)$. В исходном пространстве составов, ко-

нечно, мы получим различные пути реакции. Это можно использовать для экспериментальной проверки возможности разбиения системы на классы. Так, пусть для системы из пяти компонентов первые три компонента мы объединим в один класс, а четвертый и пятый компоненты объединены во второй класс. Проведем опыт с начальным составом (1,0,0,0,0). Будем определять кинетические зависимости

$$\begin{aligned}\hat{a}_1(t) &= a_1(t) + a_2(t) + a_3(t), \\ \hat{a}_2(t) &= a_4(t) + a_5(t).\end{aligned}\quad (126)$$

Затем повторим эксперименты с начальными составами (0,1,0,0,0) и (0,0,1,0,0). Если во всех трех опытах мы получим близкие зависимости $a_1(t)$, то объединение в один класс веществ A_1 , A_2 и A_3 законно. После этого можно провести опыты с составами (0,0,0,1,0) и (0,0,0,0,1). Если в этих опытах зависимости $\hat{a}_2(t)$ совпадут, то вещества A_4 и A_5 можно объединить в один класс.

Рассмотрим, как изменяются характеристические векторы при понижении размерности векторного пространства при разбиении на классы. Теорема 10.

Если X_i — собственный вектор матрицы констант скоростей системы, точно разбиваемой на классы, соответствующий собственному значению λ_i , то вектор MX_i равен нулю или является собственным вектором матрицы \hat{K} с тем же собственным значением λ_i .

Таким образом, если матрица K имеет n собственных векторов, то матрица \hat{K} имеет \hat{n} собственных векторов с теми же значениями λ_i , а для $n - \hat{n}$ векторов справедливо равенство $MX_i = 0$. Таким образом, если изучать пути реакции в пространстве A_n , то можно определить \hat{n} собственных векторов $\hat{X}_i = MX_i$ с точными значениями λ_i . Остальные собственные векторы исходной системы определить невозможно.

В работе⁴² рассмотрено также разбиение сложных систем на классы с учетом диффузии. В работе⁴³ дан подход к изучению мономолекулярных систем, которые нельзя разбить на классы точно, в смысле данных выше определений. Однако это можно сделать приближенно. Даются выражения, позволяющие оценить ошибки, возникающие при приближенном разбиении сложных систем на классы, содержащие несколько веществ.

В настоящем разделе мы рассмотрели лишь те работы, в которых сделана попытка подойти к групповой кинетике с точки зрения общей теории мономолекулярных реакций. Возможны, конечно, и другие подходы к проблеме. Например, представление реагентов в виде смесей непрерывного состава⁴⁴⁻⁴⁶. Вся обширную литературу по этому вопросу мы не имеем возможности рассмотреть.

III. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

1. Канонические формы

Для линейных систем удается найти простые канонические формы, удобные для решения уравнений и анализа структуры. В случае нелинейных систем сложных реакций ситуация оказывается значительно бо-

лее сложной. Рассмотрим нелинейную систему сложных реакций²⁷:

$$\frac{dx_i}{dt} = f^i(x^1, \dots, x^n); i = 1, \dots, n. \quad (127)$$

В общем случае существует нелинейное преобразование, приводящее систему (127) к канонической форме:

$$\begin{aligned} \frac{dy^1}{dt} &= g(y^1, \dots, y^n), \\ \frac{dy^i}{dt} &= 0; i = 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (128)$$

Однако не существует какого-либо общего метода нахождения этих преобразований. Рассмотрим систему уравнений химической кинетики, полученных в соответствии с законом действующих масс. Для реакций не выше третьего порядка можно написать

$$\frac{dx^i}{dt} = \sum_j a_j^i x^j + \sum_{j,k} b_{jk}^i x^j x^k + \sum_{j,k,p} c_{jkp}^i x^j x^k x^p. \quad (129)$$

Первый член (129) соответствует реакциям первого порядка, второй член описывает реакции второго порядка. Можно показать⁴⁷⁻⁴⁸, что уравнения типа (129) с членами порядка до s можно привести к однородным порядка s . Далее мы будем рассматривать только однородные системы, написав, что

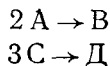
$$\frac{dX}{dt} = P_n(X), \quad (130)$$

где $P_n(X)$ — полиномиальная форма от вектора X ⁴⁹. Для полилинейного оператора существуют канонические формы, которые могут быть решены.

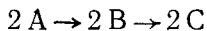
1. $P_n(X)$ — полулинейный оператор.

$$\begin{aligned} P_n(X+Y) &= P_n(X) + P_n(Y), \\ P_n(\alpha X) &= \alpha P_n(X). \end{aligned} \quad (131)$$

Такая форма возникает, например для схемы



2. Треугольная схема.



3. В работах^{50, 51} рассмотрена схема



а также более сложная



К сожалению, другие канонические формы не позволяют решить исходную систему. Вопрос о канонических формах уравнений второго порядка еще мало исследован.

2. Линейные пути реакций

Для линейной системы линейный путь задается формулой:

$$X(t) = X_e + \alpha(t)Y, \quad (132)$$

где X_e — равновесный вектор.

Рассмотрим однородную систему второго порядка

$$\frac{dX_i}{dt} = B(X, X). \quad (133)$$

Выясним возможность существования линейных путей реакции. Подставив (132) в (133), получим

$$Y \frac{d\alpha}{dt} = B(X_e, X_e) + 2\alpha B_1(X_e, Y) + \alpha^2 B(Y, Y). \quad (134)$$

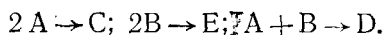
Первый член равен нулю, так как при равновесии $dX_e/dt = 0$. Для выполнения (134) необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия

$$B(X_e, Y) = \beta Y, \quad (135)$$

$$B(Y, Y) = \lambda Y. \quad (136)$$

Эти условия выполняются редко, но в некоторых случаях они справедливы, например для схемы $2A \rightleftharpoons 2B \rightleftharpoons 2C$. Для закрытых систем линейные пути редки. Однако для систем с необратимыми стадиями, которые содержат открытые подсистемы, это не так.

Рассмотрим систему



Система содержит открытую подсистему (A, B). При $t \rightarrow \infty$ $c_A \rightarrow 0$, $c_B \rightarrow 0$. В общем случае системы с необратимыми стадиями равновесный вектор имеет вид $X_e(0, 0, 0 \dots x_e^{n+1}, x_e^n)$. Если рассматривать m -мерное пространство, то равновесная точка совпадает с началом координат. Для таких подсистем линейные пути возможны, так как $B(X_e, Y) = 0$ и нужно только, чтобы $B(Y, Y) = \lambda Y$; для однородной системы порядка s условие (136) имеет вид:

$$P_s(\alpha X) = \alpha^s P_s(X). \quad (137)$$

Справедлива следующая теорема Уэя:

Теорема 11.

Для химических реакций любого числа компонентов и любого однородного порядка или равновесная точка не совпадает с началом координат, или существует по крайней мере один путь в положительном октанте векторного пространства.

Обсудим вопрос о числе возможных линейных путей. Число возможных линейных путей совпадает с числом корней уравнения

$$P_s(\alpha X) = \alpha^s \lambda X. \quad (138)$$

Для линейных систем мы получили выше, что может быть не более n независимых собственных векторов, или одному собственному значению соответствует бесконечное число собственных векторов.

ТАБЛИЦА 6

Количество возможных линейных путей реакции

Число компонентов	Порядок реакции				
	1	2	3	4	5
2	2	3	4	5	6
3	3	(8)	—	—	—

В нелинейном случае надежные результаты, в основном, получены для двухкомпонентной системы. В табл. 6 приведено максимальное число линейных путей в зависимости от числа компонентов и порядка реакции.

Из этих результатов видно, что анализ линейных путей реакции в случае нелинейных систем не может дать глубоких результатов, подобных полученным для мономолекулярных реакций. Вместе с тем некоторые из приведенных выше теорем полезны и при рассмотрении нелинейных систем. В частности, при анализе устойчивости, поскольку теоремы Ляпунова сводят задачу к анализу устойчивости линеаризованной системы. Так, из теоремы 2 следует невозможность незатухающих колебаний вблизи термодинамического равновесия. Подробное доказательство этого утверждения можно найти в³⁹. В самое последнее время появились интересные работы по качественной теории уравнений химической кинетики⁵²⁻⁵⁶. Однако рассмотрение этих работ выходит за рамки настоящего обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин, Сб. Кинетика и механизм сложных каталитических реакций, «Наука», М., 1970, стр. 57.
2. J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 5, 1 (1957).
3. С. Л. Куперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
4. М. И. Темкин, ДАН СССР, 152, 156 (1963).
5. Е. Христиансен, Сб. Катализ. Исследование гетерогенных процессов, ИЛ, М., 1956, стр. 133.
6. A. H. Weiss, Catal. Rev., 5, № 2, 283 (1971).
7. И. С. Фукс, И. И. Иоффе, IV Международный конгресс по катализу, М., 1968, Симпозиум «Механизм и кинетика сложных реакций», препринт № 7.
8. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, «Химия», Л., 1972.
9. Д. Хэдди, Нелинейное и динамическое программирование, «Мир», М., 1967.
10. R. O. Viale, Anal. Chem., 42, 1843 (1970).
11. J. R. Kittrell, R. Meraki, C. C. Watson, Ind. Eng. Chem., 57, 12 (1965).
12. I. R. Kittrell, W. G. Hunter, C. C. Watson, Am. Inst. Chem. Eng., 11, 6, 1051 (1965).
13. J. R. Kittrell, Adv. in Chem. Eng., 8, 98 (1970).
14. A. D. Ravamohan, W. H. Chen, I. M. Seinfeld, Can. J. Chem. Eng., 48, 420 (1970).
15. Ю. С. Снаговский, Г. М. Островский, И. И. Малкин, Теор. и экспер. химия, 8, 189 (1972).
16. Дж. Уэй, Ч. Претер, Сб. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, «Мир», М., 1965.
17. А. И. Мальцев, Основы линейной алгебры, «Наука», М., 1970.
18. R. Wegscheider, Z. Phys. Chem., 39, 257 (1901).
19. W. Jost, Z. Naturforsch., 2a, 159 (1947).
20. T. Bak, Contributions to the Theory of Chemical Kinetics, W. A. Benjamin, N. Y., 1963.
21. J. Lee, Int. J. of Chem. Kinet., vol. 3, 491 (1971).
22. P. G. Asmore, Educ. Chem., 2, 160 (1965).
23. W. O. Haag, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 82, 387, 2488 (1960).
24. J. Wei, J. Phys. Chem., 68, 3268 (1964).
25. Б. М. Житомирский, А. В. Агафонов, А. Д. Берман, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 16, 108 (1975).
26. C. D. Prater, A. J. Silvestri, J. Wei, Chem. Eng. Sci., 22, 1587 (1967).
27. J. Wei, Ind. Eng. Chem. Fundls., 4, 161 (1965).

28. A. J. Silvestri, C. D. Prater, J. Wei, Chem. Eng. Sci., 23, 1191 (1968).
29. A. J. Silvestri, C. D. Prater, J. Wei, Chem. Eng. Sci., 25, 407 (1970).
30. F. Horn, Ber. Buns. Gesell. Phys. Chem., 75, 1191 (1971).
31. G. E. Ham, J. Polymer Sci., 2, 2735, 4169, 4181 (1964).
32. F. R. Mayo, J. Polymer Sci., 2, 3681, 4207 (1964).
33. K. E. O'Driscoll, J. Polymer Sci., 3, 305 (1965).
34. П. Вейсс, Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, М., «Мир», 1965, стр. 9.
35. D. J. Gunn, W. Thomas, Chem. Eng. Sci., 20, 89 (1965).
36. H. Heinemann, G. A. Mills, J. B. Hattman, F. W. Kirsch, Ind. Eng. Chem., 45, 130 (1953).
37. A. I. M. Keulemans, G. C. A. Schuit, in The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, ed. J. H. de Boer, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 159.
38. Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, «Наука», М., 1970.
39. А. М. Жаботинский, Концентрационные автоколебания, «Наука», М., 1974.
40. Е. Е. Сельнов, Сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, «Наука», М., 1967, т. 1, стр. 81.
41. D. McKay, M. Morales, Biophys. J., 7, 621 (1967).
42. J. Wei, J. I. W. Kuo, Ind. Eng. Chem. Fund., 8, 115 (1969).
43. J. Wei, J. I. W. Kuo, Ind. Eng. Chem. Fund., 8, 124 (1969).
44. R. Aris, G. R. Gavalas, Phil. Trans. Roy. Soc., 260, Ser. A, № 1112, 351 (1966).
45. М. Г. Белостоцкий, Е. А. Фейгин, Р. А. Калинин, Тезисы докл. на V Всесоюз. конф. по моделированию химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов и реакторов «Химреактор-5», т. 1, Уфа, 1974, стр. 116.
46. Е. А. Фейгин, В. А. Бутовский, «Нефтехимия и нефтепереработка». Сб. трудов ВНИПИНефть, вып. 1, 260, М., 1972.
47. R. Aris, Ind. Eng. Chem. Fund., 3, 28 (1964).
48. L. Markus, Contributions to the Theory of Nonlinear Oscillations, vol. 5, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1960, p. 185.
49. Н. Бурбаки, Алгебра. Алгебраические структуры. Физ-мат. ГИЗ, М., 1962.
50. F. Ames, Ind. Eng. Chem., 52, 517 (1960).
51. A. A. Frost, W. S. Schwemer, J. Am. Chem. Soc., 74, 1268 (1952).
52. С. В. Васильев, С. И. Худяев, А. И. Вольперт. Журнал вычислительной математики и математической физики, вып. 3, 683 (1973).
53. А. И. Вольперт, Математический сборник, т. 88, № 4, 578 (1972).
54. А. И. Вольперт, Е. А. Гельман, А. Н. Иванова, Тезисы докл. на V Всесоюз. конф. по моделированию химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов и реакторов «Химреактор-5», т. 3, Уфа, 1974, стр. 105.
55. Т. А. Акрамов, Г. С. Яблонский, Там же, стр. 96.
56. B. L. Clark, J. Chem. Phys., 60, 1481 (1974).

Институт химической физики
АН СССР, Москва