

УДК 541.124/128

ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ЗАКРЫТЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
КВАЗИГРАДИЕНТНЫМИ МОДЕЛЯМИ

© 2013 г. В. И. Быков, И. Е. Старостин

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

E-mail: vibykov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2011 г., после доработки 01.03.2012 г.

Предложены квазиградиентные модели динамики закрытых химических систем. Эволюция химически реагирующих систем к равновесию описана градиентом свободной энергии с точностью до положительно определенного множителя. В качестве примера рассмотрена простая модель окисления водорода на платине.

*Ключевые слова:* квазиградиентные модели, свободные энергии, закрытая система.

DOI: 10.7868/S004445371305004X

В современной неравновесной термодинамике одна из важных задач — исследование химически реагирующих систем вдали от равновесия [1–3]. Классический подход химической кинетики включает построение соответствующей динамической модели на основе заданного механизма превращений. При этом задают совокупность стадий сложной химической реакции. В случае достаточно высокой априорной неопределенности исследователь наталкивается на принципиальные трудности — отсутствие полного детального механизма химической реакции и неточность знания всех констант скоростей стадий. Это приводит как правило к ограниченности классического подхода [1–11].

В работе [12] закрытая реагирующая система рассматривается как единая термодинамическая макросистема, что позволяет приближенно определить путь химической системы к состоянию равновесия: она эволюционирует к равновесию по градиенту свободной энергии. Здесь используется только информация о равновесии и некоторых условиях осуществления реакции, если кроме равновесных данных есть еще дополнительные сведения (пусть и неполные) о механизме реакции, то их также желательно учитывать при построении математической модели [13–17].

В данной работе авторы развивают более общий по сравнению с [12] подход — квазиградиентные модели, полученные на основе потенциально-потокосового метода [14–16]. В соответствии с этими моделями, эволюция химически реагирующей системы к равновесию осуществляется по градиенту свободной энергии с точностью до положительно определенного множителя (положительно определенной матрицы), включающего

всю дополнительную информацию о факторах, влияющих на динамику системы [15, 16]. Моделирование неравновесных систем потенциально-потокосовым методом подразумевает декомпозицию сложной неравновесной системы, в том числе, химически-реагирующей системы, на простые, несопряженные между собой подсистемы [14]. Зная из экспериментальных данных положительно-определенные матрицы простых подсистем, несложно в соответствии с [14] построить положительно-определенную матрицу всей сложной химически реагирующей системы, состоящей из этих простых подсистем, т.е. построить предлагаемую квазиградиентную модель системы, имеющую термодинамический смысл.

В приближении идеального смешения [2, 3, 7–13] динамика химически реагирующей закрытой системы, температура которой постоянна, описывается кинетической моделью

$$dx/dt = f(x), \quad x(0) = x_0, \quad (1)$$

где  $x$  — вектор концентраций реагентов,  $x_0$  — начальные концентрации реагентов,  $t$  — время,  $f$  — вектор правых частей системы дифференциальных уравнений. В рамках химической кинетики функции  $f(x)$  записываются в виде:

$$f(x) = \Gamma w(x), \quad (2)$$

где  $\Gamma$  — стехиометрическая матрица,  $w(x)$  — вектор скоростей стадий сложной реакции. Согласно классической динамике закрытых химических систем, для (1), (2) свободные энергии  $G(x)$ , которые для идеальных систем могут быть записаны в

явном виде для различных условий осуществления процесса, обладают свойством диссипативных функций, т.е.

$$dG/dt \leq 0, \quad (3)$$

причем равенство нулю достигается в состоянии равновесия<sup>1</sup>. Условие (3), являющееся следствием второго начала термодинамики [1, 2, 13], также справедливо и для простых подсистем в силу их несопряженности между собой [14].

В работе [10] предлагается описывать динамику закрытой химической системы градиентной моделью

$$dx/d\tau = -\nabla G(\mathbf{x}), \quad (4)$$

где  $\nabla$  — градиент,  $\tau$  — время, определенное с точностью до некоторого множителя. В этой модели в отличие от модели (1) и (2)  $\mathbf{x}$  — набор независимых концентраций реагентов, не связанных уравнениями баланса (при их определении учтены уравнения баланса). Остальные величины выражаются через них в соответствии с уравнениями баланса. Из градиентной модели (4) непосредственно следует убыль свободной энергии  $G(\mathbf{x})$  — второй закон термодинамики. Это также — одно из преимуществ градиентной модели (4) перед классическим подходом: вследствие приближенности механизма реакции возможно противоречие модели (1) и (2) со вторым началом термодинамики [12] (условие (3) выполняется в силу (1) и (2) в том случае, если механизм химических превращений известен точно, в противном случае условие (3) может в силу (1) и (2) нарушаться).

Модели (1), (2) и (4) отражают две крайние ситуации: есть полная информация о системе (механизм реакции, скорость реакции и т.д.) и есть только данные о свободной энергии  $G(\mathbf{x})$ . Во втором случае можно путь к равновесию описывать градиентной моделью (4). Однако, как показывают расчеты, конкретная траектория динамической системы может существенно отличаться от решений модели (4). Путь к равновесию может зависеть от большого числа факторов [3–5, 7–11], которые не учитываются в градиентной модели (4).

В данной работе концентрации реагентов подразделяются на независимые (не связанные уравнениями баланса) и зависимые, которые выражаются через независимые посредством уравнений стехиометрического баланса. На основании по-

тенсиально-потокowego метода скорости изменения во времени концентраций независимых реагентов  $dx/dt$  выражаются через вектор  $-\nabla G(\mathbf{x})$  в соответствие с уравнением

$$dx/dt = -\mathbf{A}(\mathbf{x})\nabla G(\mathbf{x}), \quad (5)$$

где матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  характеризует восприимчивость химически-реагирующей системы к термодинамическим силам  $-\nabla G(\mathbf{x})$  [14–16]. Уравнения (5) записываются и для всей химически-реагирующей системы, и для простых ее подсистем [14, 16]. Матрицу  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  для простых подсистем можно получить, дополнив скорость изменения во времени концентраций независимых реагентов  $dx/dt$  и вектор  $-\nabla G(\mathbf{x})$  для простых подсистем системами линейно независимых векторов  $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  и  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$ , где  $m$  — число независимых реагентов, соответственно до базисов в соответствии с выражением

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = (dx/dt \ \mathbf{q}_1(\mathbf{x}) \ \dots \ \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x})) \times \\ \times (-\nabla G(\mathbf{x}) \ \mathbf{p}_1(\mathbf{x}) \ \dots \ \mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}))^{-1}. \quad (6)$$

Из системы (6) нетрудно получить систему (5), являющуюся частным случаем квазиградиентной модели [14] применительно к химическим превращениям [15, 16]. Векторы  $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  и  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$ , как мы далее увидим, можно подобрать таким образом, что  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  будет положительно определенной матрицей [14].

Действительно, согласно (6),

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} (-\nabla G(\mathbf{x}))^T \\ (\mathbf{p}_1(\mathbf{x}))^T \\ \vdots \\ (\mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}))^T \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (-\nabla G(\mathbf{x}))^T \\ (\mathbf{p}_1(\mathbf{x}))^T \\ \vdots \\ (\mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}))^T \end{pmatrix} \times \\ \times (dx/dt \ \mathbf{q}_1(\mathbf{x}) \ \dots \ \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x})) \times \\ \times (-\nabla G(\mathbf{x}) \ \mathbf{p}_1(\mathbf{x}) \ \dots \ \mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}))^{-1}. \quad (7)$$

Пусть линейно-независимая система векторов  $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  произвольная, удовлетворяющая условию линейной независимости системы векторов  $\left\{ \frac{dx}{dt}, \{\mathbf{q}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1} \right\}$ . Произведение

$$(-\nabla G(\mathbf{x}))^T \left( \frac{dx}{dt} \ \mathbf{q}_1(\mathbf{x}) \ \dots \ \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}) \right) = \\ = (\sigma(\mathbf{x}) \ l_1(\mathbf{x}) \ \dots \ l_{m-1}(\mathbf{x})), \quad (8)$$

где  $(-\nabla G(\mathbf{x}))^T dx/dt = \sigma(\mathbf{x}) = -dG/dt > 0$  — скорость убыли свободной энергии  $G(\mathbf{x})$ , а  $\{l_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  — неко-

<sup>1</sup> В случае фиксированного объема изотермической химически-реагирующей системы условие (3) удовлетворяет свободная энергия Гельмгольца, а в случае фиксированного давления изотермической химически-реагирующей системы — свободная энергия Гиббса.

торая система величин, определяемая в соответствии с (8). Систему векторов  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  выберем следующим образом:

$$\begin{pmatrix} (\mathbf{p}_1(\mathbf{x}))^T \\ \vdots \\ (\mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}))^T \end{pmatrix} = \sigma(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} -\frac{r_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} \\ \vdots \\ -\frac{r_{m-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} \end{pmatrix} E \times \\ \times (dx/dt \mathbf{q}_1(\mathbf{x}) \cdots \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x}))^{-1},$$

где система  $\{r_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  произвольна (ограничения на эту систему  $\{r_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  будут даны ниже). Отсюда, согласно (8),

$$\begin{pmatrix} (-\nabla G(\mathbf{x}))^T \\ (\mathbf{p}_1(\mathbf{x}))^T \\ \vdots \\ (\mathbf{p}_{m-1}(\mathbf{x}))^T \end{pmatrix} (dx/dt \mathbf{q}_1(\mathbf{x}) \cdots \mathbf{q}_{m-1}(\mathbf{x})) = \\ = \sigma(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & \cdots & \frac{l_{n-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} \\ -\frac{r_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ -\frac{r_{n-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Для любого произвольного вектора  $\mathbf{b} = (b_1(\mathbf{x}) \ b_2(\mathbf{x}) \ \cdots \ b_m(\mathbf{x}))^T$  имеем

$$\mathbf{b}^T \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & \cdots & \frac{l_{n-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} \\ -\frac{r_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ -\frac{r_{n-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \mathbf{b}^T \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x}) - r_1(\mathbf{x})}{2\sigma(\mathbf{x})} & \cdots & \frac{l_{n-1}(\mathbf{x}) - r_{n-1}(\mathbf{x})}{2\sigma(\mathbf{x})} \\ \frac{l_1(\mathbf{x}) - r_1(\mathbf{x})}{2\sigma(\mathbf{x})} & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ \frac{l_{n-1}(\mathbf{x}) - r_{n-1}(\mathbf{x})}{2\sigma(\mathbf{x})} & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \mathbf{b}. \quad (10)$$

Нетрудно видеть, что если коэффициенты  $\{r_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  выбрать такими:  $\{r_i(\mathbf{x}) \approx l_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$ , то детерминант симметричной матрицы в правой части (10) больше нуля. Следовательно, остальные угловые детерминанты этой симметричной матрицы положительны. Таким образом, в случае  $\{r_i(\mathbf{x}) \approx l_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  квадратичная форма в левой части (10) относительно произвольного вектора  $\mathbf{b} = (b_1(\mathbf{x}) \ b_2(\mathbf{x}) \ \cdots \ b_m(\mathbf{x}))^T$  согласно теории квадратичных форм положительно определена, т.е. матрица в левой части (10) также положительно определена, и матрица

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \sigma(\mathbf{x}) \begin{pmatrix} (-\nabla G(\mathbf{x}))^T \\ (\mathbf{p}_1(\mathbf{x}))^T \\ \vdots \\ (\mathbf{p}_{n-1}(\mathbf{x}))^T \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & \frac{l_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & \cdots & \frac{l_{n-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} \\ -\frac{r_1(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ -\frac{r_{n-1}(\mathbf{x})}{\sigma(\mathbf{x})} & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \times \\ \times (-\nabla G(\mathbf{x}) \mathbf{p}_1(\mathbf{x}) \cdots \mathbf{p}_{n-1}(\mathbf{x}))^{-1},$$

как нетрудно видеть, также положительно определена. Следовательно, можно подобрать системы векторов  $\{\mathbf{q}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  и  $\{\mathbf{p}_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{m-1}$  таким образом,

что матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ , определяемая в соответствии с (5), положительно определена при любом  $\mathbf{x}$ .

Вектор скоростей химических превращений, а значит, и квазиградиентная матрица в простых подсистемах при каждом  $\mathbf{x}$  химически-реагирующей системы предполагаются известными из экспериментальных данных. Квазиградиентная матрица в модели (6) сложной химически-реагирующей системы строится на основе известных квазиградиентных матриц простых подсистем, составляющих эту систему, в соответствии с [14, 16]. Согласно [14], из положительной определенности квазиградиентных матриц в простых подсистемах следует положительная определенность матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  в (6).

Коэффициенты, стоящие на главной диагонали, являются *главными* коэффициентами, а внедиагональные коэффициенты – *перекрестными* коэффициентами [13]. Для того, чтобы понять физический смысл главных и перекрестных коэффициентов матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ , необходимо отметить, что в состоянии равновесия

$$\nabla G(\mathbf{x}) = 0.$$

Отсюда  $\nabla G(\mathbf{x}) \leq 0$  – необходимое условие протекания необратимых процессов [13, 14], в том числе и химических превращений [2, 3, 11–13, 15, 16].

Внутренние термодинамические силы (по определению термодинамических сил) [1–4, 13–16]:

$$\mathbf{X}(\mathbf{x}) = -\nabla G(\mathbf{x}),$$

для них выполняется условие

$$dG(\mathbf{x}) = -\mathbf{X}^T(\mathbf{x})d\mathbf{x}.$$

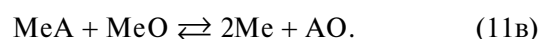
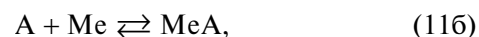
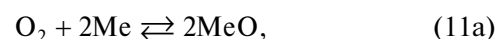
Каждой координате  $x_i$  соответствует сопряженная сила  $X_i(\mathbf{x}) = -\partial G(\mathbf{x})/\partial x_i$  [2, 3, 13].

В силу положительной определенности матрицы  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  ее диагональные элементы всегда положительны. Они характеризуют эффективность действия сопряженных сил: чем больше значения этих коэффициентов, тем меньше термодинамические силы нужны для создания потока заданной величины (при условии фиксированных перекрестных коэффициентов), а значит, меньший расход свободной энергии. Перекрестные коэффициенты могут быть как положительными, так и отрицательными. Их необходимо учитывать, например, в случае сопряженных химических реакций [2, 3, 13]. “Сопрягающая” реакция, протекающая самопроизвольно, может направлять “сопряженную” реакцию в направлении увеличения свободной энергии (т.е. в термодинамически невозможном направлении).

Матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  квазиградиентной модели (6) строится при любом  $\mathbf{x}$  на основе известных из эксперимента матриц квазиградиентных моделей простых подсистем в соответствии с [12] и известной из термодинамики свободной энергии  $G(\mathbf{x})$ . Квазиградиентные матрицы простых подсистем строятся на основе известных из эксперимента скоростей химических превращений в этих простых подсистемах и свободной энергии в соответствии с (5). Отсюда точность квазиградиентной модели (6) полностью определяется точностью определения квазиградиентных матриц простых подсистем и свободной энергии  $G(\mathbf{x})$  на основе экспериментальных данных (в отличие от модели (4)). Квазиградиентная модель (6) строится без выявления детального механизма химически реагирующей системы. Также квазиградиентная модель (6) в отличие от градиентной модели (4) позволяет учесть дополнительные факторы. Например, если имеются какие-нибудь сведения (неполные) о механизме реакции, то на их основании можно приближенно определить скорости химических превращений в простых подсистемах и, в соответствии с (5), построить квазиградиентную матрицу простых подсистем и, значит, матрицу  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ , учтя в матрице  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ . В силу того, что матрица  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  положительно определена из квазиградиентной системы (6), как и из (4), независимо от точности определения величин  $dx/dt$  и  $G(\mathbf{x})$ , свободная энергия  $G(\mathbf{x})$  убывает – второй закон термодинамики. Это дает модели (6), как и

градиентной (4), указанное выше преимущество перед классическим подходом.

Таким образом, квазиградиентная модель (6) является компромиссным вариантом классического и градиентного подхода. В качестве примера рассмотрим гипотетический механизм окисления некоторого вещества А на металле Ме. Предположим, что реакция происходит в соответствии с механизмом



Рассматриваемая совокупность стадий может быть простой подсистемой сложной химически реагирующей системы. Концентрации газов  $\text{O}_2$ , А, АО считаем постоянными, их значения равны равновесным. Если  $k_i$  и  $k_{-i}$  – константы скоростей прямых и обратных реакций механизма (11);  $x_1$  – степень покрытия МеО,  $x_2$  – степень покрытия МеА,  $x_3$  – доля свободной поверхности Ме, то кинетическая модель, отвечающая (11), записывается в виде

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= 2(k_1x_3^2 - k_{-1}x_1^2) - (k_3x_2x_1 - k_{-3}x_3^2), \\ dx_2/dt &= (k_2x_3 - k_{-2}x_2) - (k_3x_2x_1 - k_{-3}x_3^2), \\ dx_3/dt &= -2(k_1x_3^2 - k_{-1}x_1^2) - \\ &\quad - (k_2x_3 - k_{-2}x_2) + 2(k_3x_2x_1 - k_{-3}x_3^2). \end{aligned} \quad (12)$$

Для (12) выполняется уравнение баланса

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1. \quad (13)$$

В качестве независимых фазовых координат системы выберем  $x_1$ ,  $x_2$ . Координата  $x_3$  выражается через  $x_1$ ,  $x_2$  посредством (13).

Рассматриваемая система имеет единственное состояние термодинамического равновесия. Соответствующие степени покрытия реагентов в состоянии равновесия равны  $x_1^*$ ,  $x_2^*$ ,  $x_3^*$ . В состоянии равновесия выполняется также принцип детального баланса, справедливый для закрытой системы:

$$\begin{aligned} k_1x_3^{*2} &= k_{-1}x_1^{*2} = W_1^*, \\ k_2x_3^* &= k_{-2}x_2^* = W_2^*, \\ k_3x_1^*x_2^* &= k_{-3}x_3^{*2} = W_3^*, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $W_1^*$ ,  $W_2^*$ ,  $W_3^*$  – скорости однонаправленных реакций в состоянии химического равновесия (равновесные потоки). С учетом (13) и (14) систе-

ма (12) для двух независимых переменных  $x_1, x_2$  примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= 2W_1^* \left( \frac{(x-x_1-x_2)^2}{x_3^{*2}} - \frac{x_1^2}{x_1^{*2}} \right) - \\ &- W_3^* \left( \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{(x-x_1-x_2)^2}{x_3^{*2}} \right), \\ \frac{dx_2}{dt} &= W_2^* \left( \frac{x-x_1-x_2}{x_3^*} - \frac{x_2}{x_2^*} \right) - \\ &- W_3^* \left( \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{(x-x_1-x_2)^2}{x_3^{*2}} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Термодинамическая функция Ляпунова для рассматриваемой системы (потенциал Гиббса,  $T, P = \text{const}$ ) записывается в виде (в силу идеальности системы):

$$\begin{aligned} G(x_1, x_2, x_3) &= RT \left( x_1 \ln \left( \frac{x_1}{x_1^*} \right) - x_1 + x_2 \ln \left( \frac{x_2}{x_2^*} \right) - \right. \\ &\left. - x_2 + x_3 \ln \left( \frac{x_3}{x_3^*} \right) - x_3 \right) + \text{const}, \end{aligned}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура окружающей среды. С учетом (13) имеем

$$\begin{aligned} G(x_1, x_2) &= RT \left( x_1 \ln \left( \frac{x_1}{x_1^*} \right) + x_2 \ln \left( \frac{x_2}{x_2^*} \right) + \right. \\ &\left. + (x-x_1-x_2) \ln \left( \frac{x-x_1-x_2}{x_3^*} \right) \right) + \text{const}. \end{aligned} \quad (16)$$

Из системы (15) непосредственно следует, что функция  $G(x_1, x_2)$  (16) является функцией Ляпунова для системы (15). Для термодинамических сил запишем

$$\begin{aligned} X_1(x_1, x_2) &= -\frac{\partial G(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \\ &= RT \left( \ln \frac{x-x_1-x_2}{x_3^*} - \ln \frac{x_1}{x_1^*} \right), \\ X_2(x_1, x_2) &= -\frac{\partial G(x_1, x_2)}{\partial x_2} = \\ &= RT \left( \ln \frac{x-x_1-x_2}{x_3^*} - \ln \frac{x_2}{x_2^*} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Матрицу  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$  рассматриваемой системы мы определим следующим образом:

$$\mathbf{A}(x_1, x_2, x_3) = \begin{pmatrix} 4 \frac{W_1^*}{RT} \frac{\frac{x_3^2}{x_3^{*2}} - \frac{x_1^2}{x_1^{*2}}}{\ln \frac{x_3^2}{x_3^{*2}} - \ln \frac{x_1^2}{x_1^{*2}}} + \frac{W_3^*}{RT} \frac{\frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}}{\ln \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \ln \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}} & \frac{W_3^*}{RT} \frac{\frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}}{\ln \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \ln \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}} \\ \frac{W_3^*}{RT} \frac{\frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}}{\ln \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \ln \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}} & \frac{W_2^*}{RT} \frac{\frac{x_3}{x_3^*} - \frac{x_2}{x_2^*}}{\ln \frac{x_3}{x_3^*} - \ln \frac{x_2}{x_2^*}} + \frac{W_3^*}{RT} \frac{\frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}}{\ln \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \ln \frac{x_3^2}{x_3^{*2}}} \end{pmatrix}; \quad (18)$$

число молей  $x_3$  определяется из (13). Из (13), (17) и (18) получим

$$\mathbf{A}(x_1, x_2, x_3) \begin{pmatrix} X_1(x_1, x_2) \\ X_2(x_1, x_2) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 2W_1^* \left( \frac{(x-x_1-x_2)^2}{x_3^{*2}} - \frac{x_1^2}{x_1^{*2}} \right) - W_3^* \left( \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{(x-x_1-x_2)^2}{x_3^{*2}} \right) \\ W_2^* \left( \frac{x-x_1-x_2}{x_3^*} - \frac{x_2}{x_2^*} \right) - W_3^* \left( \frac{x_2 x_1}{x_1^* x_2^*} - \frac{(x-x_1-x_2)^2}{x_3^{*2}} \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \frac{dx_2}{dt} \end{pmatrix},$$

таким образом, произведение матрицы (18) на вектор термодинамических сил (17) дает правую часть (15), т.е. вектор скоростей образования реагентов – матрица (18) удовлетворяет условию (6). Из (18) также следует, что матрица  $\mathbf{A}(x_1, x_2, x_3)$

симметрична; все ее угловые детерминанты положительны, а, значит, согласно теории матриц, матрица  $\mathbf{A}(x_1, x_2, x_3)$  положительно определена. Таким образом, матрица (18), удовлетворяющая условию положительной определенности, явля-

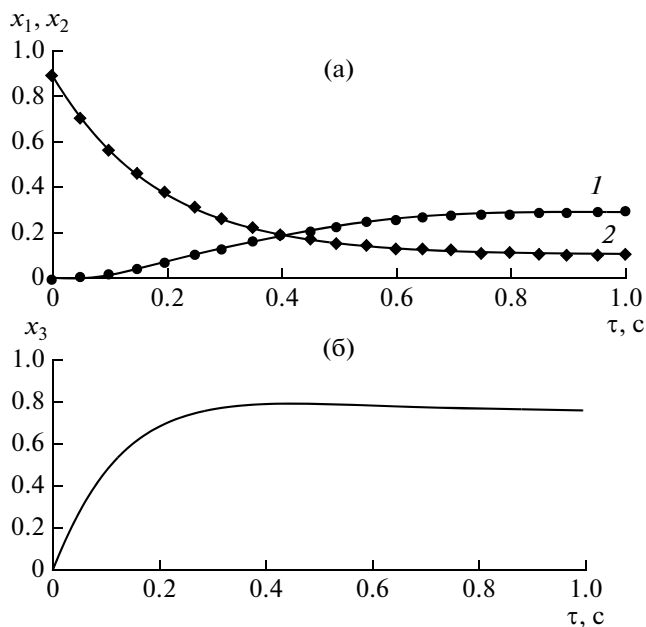


Рис. 1. Степени покрытия (а: 1 – MeO, 2 – MeA) и доля свободной поверхности Me (б).

ется для рассматриваемой системы квазиградиентной матрицей (6), произведение которой на вектор термодинамических сил дает вектор скоростей реагентов, вычисляемых в соответствии с кинетическими уравнениями (18).

Примеры расчетов приведены на рис. 1 и 2, данные для расчета:  $x_1^* = 0.333$ ,  $x_2^* = 0.111$ ,  $x_3^* = 0.556$ ; скорости однонаправленных реакций (11а), (11б) и (11в) в равновесном состоянии равны соответственно 1.2, 1.5 и 1.8  $\text{с}^{-1}$ . Из рис. 2 видно, что градиентная и квазиградиентная модели не совпадают для точек фазовой кривой, идущей от состояния, в котором  $x_2^* = 0$ .

В рассмотренном примере квазиградиентная матрица  $A(x_1, x_2, x_3)$  выражается через скорости однонаправленных реакций в равновесном состоянии. В общем случае в силу определения (5) матрица  $A(x)$  строится на основании фазового портрета без использования данных о детальном механизме.

Таким образом, в работе предложен новый класс моделей химической динамики – квазиградиентные модели. Осуществляется моделирование пути химических превращений к равновесию, в ходе которых свободная энергия в закрытой химически-реагирующей системе уменьшается. При этом в случае сопряженных химических реакций некоторые из них протекают в направлении увеличения свободной энергии за счет уменьшения свободной энергии других сопряженных реак-

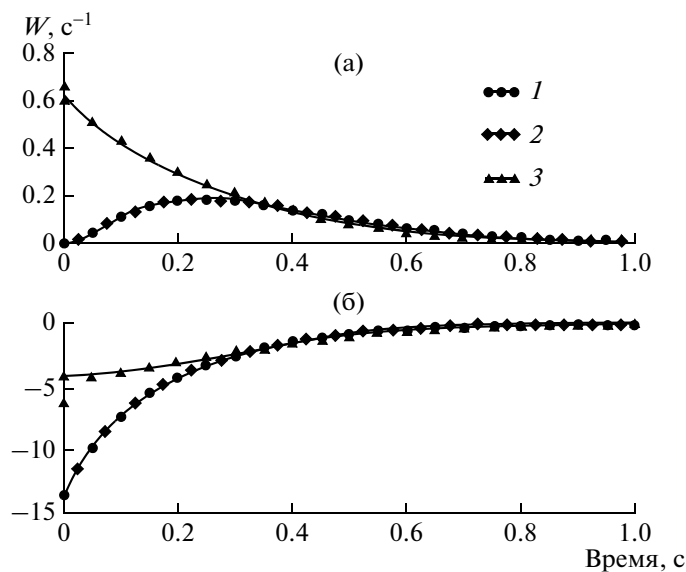


Рис. 2. Скорости образования (W) оксида (а) и гидрида (б) металла в точках фазовой кривой, идущей от состояния, в котором отсутствуют металл и MeO, рассчитанные из детального механизма (1), по квазиградиентной (2) и градиентной (3) моделям.

ций. Естественно, в целом сопряженные реакции уменьшают свободную энергию. Квазиградиентная модель позволяет анализировать степень сопряженности этих реакций.

Предлагаемый подход носит достаточно общий характер. Он может быть распространен на неидеальные и распределенные системы. При некоторой модификации подход может быть реализован и для систем с памятью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.
3. Parmon V.N. Thermodynamics of non-equilibrium processes for chemists with a particular application to catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2010. 320 p.
4. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Навецня В.Ю. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 449.
5. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Там же. 2006. Т. 80. № 7. С. 1194.
6. Бахарева И.Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во СГУ, 1976. 142 с.
7. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: КомКнига, 2007. 328 с.

8. Горбань А.Н. Обход равновесия. Уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
9. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
10. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы. Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. Новосибирск: Наука, 2001. 296 с.
11. Уэй Дж., Претер Ч. // Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. 1965. С. 68.
12. Трусов Б.Г. // Вестн. МГТУ им. Баумана. Сер. Естественные науки. 2005. № 3. С. 26.
13. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 136 с.
14. Халютин С.П., Старостин И.Е. // Изв. вузов. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2011. Т. 4. С. 20.
15. Быков В.И., Старостин И.Е. // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 25.
16. Быков В.И., Старостин И.Е. // Сложные системы. М.: Изд-во МГУ. 2012. Т. 1. № 2. С. 25.
17. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.