

Введение Одной из актуальных проблем химической кинетики является идентификация механизмов (стадийных схем) и кинетических моделей реакций по экспериментальным данным [1, 2]. Известно [2], что нелинейные многостадийные механизмы способны описывать реакции, характеризующиеся как простым (монотонным), так и сложным (множественность стационарных состояний, автоколебания) кинетическим поведением. В работе [3] нами введено понятие «полный кинетический портрет», основанное на анализе и построении кинетических зависимостей для обратимой реакции не только при положительных, но и при отрицательных значениях ее скорости на плоскости скорость-параметр. Анализ и построение таких кинетических портретов позволяет осуществить более глубокую проверку правильности выбора предполагаемой стадийной схемы реакции. В частности в [3] рассмотрены полные кинетические портреты обратимых реакций, протекающих по нелинейным двух-, трех- и четырехстадийным схемам с высокой (до трех) молекулярностью стадий, характеризующихся множественностью стационарных состояний как при положительных, так и отрицательных значениях скорости. Однако на практике для описания кинетических закономерностей реакций, как правило, используются механизмы, содержащие линейные и бимолекулярные стадии. Для механизмов большинства химических реакций основой является линейная двухстадийная схема [4, 5]. В связи с этим представляет интерес исследовать особенности кинетического поведения линейной двухстадийной реакции при различных преобразованиях ее кинетической модели. Результаты и их обсуждение Вначале рассмотрим в общем виде химическую реакцию, протекающую через стадии $\sum b_{ik} A_k + \sum a_{ij} X_j = \sum a_{-ij} X_j + \sum b_{-ik} A_k$; $i=1, \dots, s$; $j=1, \dots, M$; $k=1, \dots, N$, (1) где $b_{\pm ik} \geq 0$, $a_{\pm ij} \geq 0$ - стехиометрические коэффициенты основных A_k и промежуточных веществ X_j в стадии i . Динамика изменений концентраций промежуточных веществ для данной реакции, как правило, описывается полиномиальными зависимостями $r=(r_j)$, построенными на основе некоторого кинетического закона, например, закона действующих масс (ЗДМ) вида $x_j \dot{\varphi} = r_j(x_1, x_2, \dots, x_k)$, $x_j(t_0) = x_{j0}$, $j=1, \dots, N$, (2) где x_j , x_{j0} текущие и начальные безразмерные концентрации промежуточных веществ, $r_j \propto \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i})$ - скорости накопления промежуточных веществ, $r_{\pm i} = w_{\pm i} \prod_j x_j^{a_{\pm ij}}$ - скорости стадий, $w_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{b_{\pm ik}}$ и $k_{\pm i}$ - частоты и константы скоростей стадий. Перейдем к новым переменным $x = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ с помощью преобразования $x_j = f_j(x)$. (3) Тогда система уравнений (2) относительно новой переменной x примет вид $x_j \dot{\varphi} = r_j(f_1(x_1), f_2(x_2), \dots, f_k(x_k)) / f_j \varphi(x) \propto r_j(x_1, x_2, \dots, x_k)$, $j=1, \dots, k$. (4) Преобразованные зависимости $r=(r_j)$ соответствуют некоторому новому кинетическому закону. Сравним стационарные и нестационарные свойства преобразованной системы (4) со свойствами исходной системы (2) и попытаемся найти соответствующую ей другую стадийную схему $\sum b_{ik} A_k + \sum a_{ij} X_j = \sum a_{-ij} X_j + \sum b_{-ik} A_k$; $i=1, \dots, s$; $j=1, \dots, M$; $k=1, \dots, N$, (5) где $b_{\pm ik} \geq 0$, $a_{\pm ij} \geq 0$ - новые

стехиометрические коэффициенты соответствующих веществ. Проведем такой анализ для линейной двухстадийной каталитической реакции 1) $A_1 + X_1 = X_2$, 2) $X_2 = X_1 + A_2$, (6) где X_1 и X_2 – свободные и занятые промежуточным веществом центры поверхности катализатора. Ее динамика в изотермической системе описывается уравнением $\dot{x} = m - (m+n)x \approx r(x)$, (7) где x – концентрация промежуточного вещества X_2 , $m \approx w_1 + w_2$, $n \approx w_1 + w_2$, $w_1, w_2 > 0$, $w_1, w_2 \geq 0$. При этом реакция характеризуется единственным положительным (физическим) стационарным состоянием $0 < x^* = m / (m+n)$. (8) Поскольку $(\dot{x})x = -(m+n)x$, то это стационарное состояние является устойчивым. Движение к нему происходит по экспоненциальному закону $x(t) = x^* + (x_0 - x^*)\exp(-(m+n)(t-t_0))$. (9) Линейное преобразование. Выберем в качестве $f(x)$ в выражении (3) линейную функцию $x = f(x) = bx + c$, $b \neq 0$, c – любое. (10) Для этого преобразования уравнение (4) применительно к (7) сохраняет линейную форму $\dot{x} = [m - (m+n)c] / b - (m+n)x \approx r(x)$, (11) но координаты стационарного состояния сдвигаются в новое положение $x^* = [m - (m+n)c] / [b(m+n)]$, (12) которое может быть и нулевым (граничным) при $c = m / (m+n) = x^*$ и отрицательным (нефизическим) при $c > m / (m+n)$, $b > 0$ или $c < m / (m+n)$, $b < 0$. Устойчивость стационарного состояния сохраняется, так как $(\dot{x})x = -(m+n)x$. Движение к стационарному состоянию остается монотонным и экспоненциальным $x(t) = x^* + (x_0 - x^*)\exp(-(m+n)(t-t_0))$, (13) но отличается предэкспонентой (характеризующей вертикальную деформацию) и координатами стационарного состояния. Линейное и нелинейное времена релаксации [6, 7] для исходной и преобразованной систем одинаковы и равны соответственно $t_{\text{лин}} = 1 / (m+n)$, (14) $t_{\text{нелин}} = -1 / (m+n) \ln[(x - x^*) / (x_0 - x^*)] \gg -\ln e / (m+n) > t_{\text{лин}}$, (15) где e – малая окрестность стационарного состояния, например если $e = 0,001 \gg e^{-7}$, то $t_{\text{нелин}} \gg 7 / (m+n) = 7 t_{\text{лин}}$. Отметим также, что обратным к (10) линейным преобразованием $x = f^{-1}(x) = (x - c) / b$ (16) можно вернуть сдвинутое стационарное состояние в исходное положение $x^* b = x^* = [m - (m+n)x] = r(x)$. Соответственно, нефизические стационарные состояния могут быть преобразованы в физические и обратно. Попробуем теперь сконструировать новую схему, соответствующую уравнению (11). Во-первых, учитывая, что это уравнение линейное – будем использовать только линейные стадии. Например, учитывая, что коэффициент при x не изменился, по сравнению со «старым» x , стадии расходования вещества X_2 , соответствующие частотам w_1, w_2 , можно оставить прежними 1) $X_1 \rightarrow X_2$, 2) $X_2 \rightarrow X_1$. (17) При этом, для стадий образования теоретически возможны два варианта (не считая тривиального нулевого): положительный и отрицательный – соответствуют возможным знакам значений стационарных состояний. Их можно изобразить, например, следующими стадиями 3) $\dots \rightarrow X_2$, 4) $X_2 \rightarrow \dots$. (18) Вместо многоточий могут быть: только свободные центры катализатора (тогда новая схема совпадет с исходной) 3ф) $X_1 \rightarrow X_2$, 4ф) $X_2 \rightarrow X_1$ (19) или свободные центры и основные вещества 5) $A + X_1 \rightarrow X_2$, 6) $X_2 \rightarrow X_1 + B$. (20) Таким образом, линейное

преобразование координат может сдвинуть стационарное состояние в любую сторону – в том числе, в отрицательную область. Схема (6) после преобразования сохраняет свои стационарные (количество стационарных состояний, но не их значения) и нестационарные (времена релаксации) свойства. В этом смысле она инвариантна относительно линейного преобразования. Квадратичное преобразование. Выберем далее в качестве функции $f(x)$ в выражении (3) автономное нелинейное преобразование - квадратичную деформацию со сдвигом $x = f(x) = ax^2 + bx + c$, (21) где a, b, c - параметры (не равные нулю одновременно). Для этого преобразования уравнение (4) применительно к (7) примет вид неправильной дробно-рациональной функции, в числителе которой находится полином второй степени, а в знаменателе – линейное выражение $x\dot{x} = [-(m+n)ax^2 - (m+n)bx + m - (m+n)c] / (2ax + b)$. (22) В стационарном состоянии уравнение (22) может иметь два, один или ноль (комплексных) корней $x^* = [(m+n)b \pm D^{1/2}] / [-2(m+n)a]$ (23) в зависимости от знака дискриминанта $D = (m+n)^2 b^2 + 4(m+n)a[m - (m+n)c]$. При заданных начальных условиях общее решение уравнения (22) в квадратурах не известно. В точке $x = -b/2a$ производная не существует (обращается в бесконечность) – этот случай не рассматриваем. Общее решение может быть представлено в виде неявного соотношения $x(t) = t + \frac{1}{(m+n)} \ln(-2max - mb + max^2 + mbx + mc + nax^2 + nbx + nc) + \frac{2}{F1} \arctg((F2/F1)b - 2/F1 \arctg(F2/F1)) / (m+n)nb + 4/F1 \arctg(F2/F1) a / (m+n)m - 2/F1 \arctg(F2/F1) / (m+n)mb + C1 = 0$, (24) где $F1^0 = (4m^2ca + 8mcna + 4n^2ca - n^2b^2 - 2nb^2m - 4m^2a^2 - m^2b^2)^{1/2}$, $F2^0 = 2a(m+n)x + nb - 2ma + mb$, $C1 = \text{const}$. В частных случаях можно получить и явные соотношения. Например, при $a=0, b=1, c=0$ получим тождественное преобразование и (22) совпадает с (7). При $a=0, b \neq 0, c \neq 0$ получим линейное преобразование и (22) совпадает с (11) и т.д. Классификация типовых случаев приведена в табл. 1. При квадратичных преобразованиях динамические характеристики могут изменяться в любую сторону в любое число раз. Времена релаксации для модели 8 можно оценить так $t_{\text{лин}} \gg |a|/(m+n)$, (25) $t_{\text{нелин}} \gg kt_{\text{лин}}$, (26) где $k > 1$ – константа. Как видно из этих соотношений, при $|a| > 1$ времена релаксации увеличиваются, при $-1 < |a| < 1$ – уменьшаются. Таблица 1 - Частные случаи уравнения (22) Модель a b c Уравнение $x\dot{x} =$ Устойчивые стационарные состояния x^* 1 0 1 0 $m - (m+n)x$ Одно 2 1 1 0 $[m - (m+n)(x^2 + x)] / (2x + 1)$ Два 3 1 1 $x\dot{x} = -(m+n)(x^2 + x) / (2x + 1)$ Два 0 и -1 4 1 2 1 $[m - (m+n)(x+1)^2] / (2(x+1))$ Два 5 1 4 4 $[m - (m+n)(x+2)^2] / (2(x+2))$ Два 6 1 6 9 $[m - (m+n)(x+3)^2] / (2(x+3))$ Два 7 1 1 1 $[m - (m+n)(x^2 + x + 1)] / (2x + 1)$ Два при $m > 3n$. Одно при $m = 3n$. Нет при $m < 3n$. 8 1 0 0 0 $[m - (m+n)x^2] / (2ax)$ Два $\pm [m / (m+n)]^{1/2}$ 9 1 0 0 $x\dot{x} = -(m+n)x/2$ Одно 0 На рис. 1 показан стационарный портрет и бифуркация рождения-гибели двух вещественных стационарных состояний из комплексных. При полном отсутствии стационарных состояний возникают бесконечно-медленные релаксации - квазихаотическое поведение [8, 9], рис. 2. Рис. 1 - Модель 7. Зависимость $x(m)$, при $m \geq 3n$ рождаются два вещественных корня

Рис. 2 - Модель 7. Зависимость $x(t)$, нет стационарных состояний (квазихаос) при $m=3n-0.013n$. Отметим также, что обратными к (21) преобразованиями $x = f^{-1}(x) = -b \pm [b^2 - 4a(c-x)]^{1/2} / (2a)$ (27) можно вернуть стационарные состояния в исходное состояние. Это значит, что нефизические стационарные состояния могут быть преобразованы в физические и влиять на свойства системы. Таким образом квадратичное преобразование, по сравнению с линейным, обладает более разнообразными свойствами. Оно может изменить (увеличить или уменьшить) число стационарных состояний и времена релаксации. В этом смысле исходная линейная схема (6) не инвариантна относительно квадратичного преобразования. Сконструировать схему, соответствующую уравнению (22), нельзя, т.к. она имеет дробно-рациональный вид, т.е. соответствует кинетическому закону, отличному от ЗДМ. Сохранить возможность интерпретации модели в виде стадийной схемы можно, например, с помощью функций, производная от которых имеет полином в знаменателе - $\ln x \dot{x} = 1/x$ при $x > 0$, $(x-k)\dot{x} = -kx - k - 1$, $\arctg(x/a)\dot{x} = a/(a^2 + x^2)$ или разложением неполиномиальной функции в степенной ряд. Степенное преобразование. Пусть преобразование $f(x)$ в выражении (3) задано степенной функцией с отрицательным показателем (гипербола) $x = f(x) = ax - k + b$, $a \neq 0$, b - любое, $k > 0$ - целое. (28) Тогда $f\dot{x}(x) = -akx - k - 1$ и (4) применительно к (7) примет полиномиальный вид $x\dot{x} = x [a(m+n) + [b(m+n) - m]x^k] / (ak)$. (29) В стационарном состоянии $x\dot{x} = 0$ и (29) имеет один нулевой $x \neq 0$ и k ненулевых корней при $b \neq m/(m+n)$ $x \neq = [a(m+n)/[m - b(m+n)]]^{1/k} \equiv S1/k$. (30) Из (30) следует, что среди ненулевых корней только два могут быть вещественными $x \neq = \pm S1/k$ при $S > 0$ и четном k или $x \neq = S1/k$ при $S > 0$ и нечетном k или $x \neq = - S1/k$ при $S < 0$ и нечетном k . При $S < 0$ и четном k существуют только комплексные ненулевые корни $x \neq = \pm iS1/k$ (i - мнимая единица), т.е. существует только один нулевой корень. При $b = m/(m+n)$ ненулевые корни сливаются с нулевым (вырожденный случай). Устойчивость стационарных состояний определяется знаком выражения $(x\dot{x})'x = [a(m+n) + [b(m+n) - m] (k+1)x^k] / (ak)$ (31) в соответствующем состоянии. Для нулевого корня $(x\dot{x})'x = (m+n)/k > 0$ и он всегда неустойчив. Для ненулевых корней $(x\dot{x})'x = -(m+n) < 0$ и они - устойчивы. Т.е. устойчивых стационарных состояний всего два, но только одно из них - положительное (физическое). Общее решение уравнения (29) запишется $x(t) = [(-\exp((m+n)t)bm - \exp((m+n)t)bn + \exp((m+n)t)m + C1am + C1an] / [a(m+n)] - 1/k \exp((m+n)t/k]$. (32) Классификация типовых частных случаев уравнения (29) приведена в табл. 2. Графические иллюстрации для некоторых моделей табл. 2 приведены на рис. 3-4. Таблица 2 - Частные случаи уравнения (29) Модель a b k Уравнение $x\dot{x} =$ Стационарные состояния $x \neq$ 10 1 0 1 $x[(m+n) - mx]$ 0 и $(m+n)/m$ xv 11 1 0 2 $x[(m+n) - mx^2]/2$ 0 и $\pm[(m+n)/m]^{1/2}$ 12 1 0 3 $x[(m+n) - mx^3]/3$ 0, $[(m+n)/m]^{1/3}$ и два комплексных 13 1 0 4 $x[(m+n) - mx^4]/4$ 0, $\pm[(m+n)/m]^{1/4}$ и два комплексных $\pm i[(m+n)/m]^{1/4}$ 14 1 0 5 $x[(m+n) - mx^5]/5$ 0, $[(m+n)/m]^{1/5}$ и четыре комплексных 15 $\neq 0$ $m/(m+n) > 0$ $x(m+n)/k$ 0 (неуст) и других нет 16 -1 0 2

$x[(m+n)+mx^2]/2$ 0 и два комплексных $\pm i[(m+n)/m]^{1/2}$ После степенного преобразования релаксационные характеристики также могут измениться. Например, для модели 15 время релаксации $t_{\text{лин}} \gg k/(m+n)$ больше линейного времени релаксации для исходной двухстадийной реакции в k раз. Отметим, что дополнительной линейной заменой вида (10) можно сдвинуть отрицательные стационарные состояния в положительную область и сжать до интервала $[0,1]$. Так, модель 13 после преобразования $x \rightarrow 3(y-1/2)$ примет вид $y' = (y-1/2)[(m+n)-81m(y-1/2)^4]/4$. Тогда при $m \geq 0,5$ все стационарные состояния становятся физическими и попадают в интервал $[0,1]$. Рис. 3 - Модель 13. Зависимость $x(m)$, два устойчивых состояния при любых m Рис. 4 - Модель 16. Зависимость $x(m)$: два устойчивых состояния при $m=0$, одно неустойчивое состояние при $m>0$ Если правую часть уравнения (29) связать со стадиями образования и расходования промежуточного вещества X_2 , то это уравнение можно рассматривать как модель исходной реакции, протекающей по кинетическому закону, отличному от ЗДМ. Тогда при $a>0, b=0, b=m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x , а его расходование отсутствует, что соответствует стадии $kX_1+X_2 \rightarrow (k+1)X_2$ При $a>0, b>m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x и x^{k+1} , а расходование отсутствует, что соответствует стадиям $kX_1+X_2 \rightarrow (k+1)X_2, X_1+(k+1)X_2 \rightarrow (k+2)X_2$ и т.д. При $a=0, b=m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x^{k+1} , а расходование пропорционально x , что соответствует стадиям $X_2 \rightarrow X_1, X_1+(k+1)X_2 \rightarrow (k+2)X_2, 2X_1+(k+1)X_2 \rightarrow (k+3)X_2$ и т.д. Обратными к (28) преобразованиями $x = f^{-1}(x) = [a/(x-b)]^{1/k}$ (33) можно вернуть стационарные состояния в исходные положения $ax \rightarrow [a/(x-b)]^{-(1/k+1)} = x \rightarrow n-(m+n)x$. При этом можно «избавиться» не только от отрицательных, но и комплексных стационарных состояний. Например, модель 16, имеющая один действительный и два комплексных корня, после замены $x \rightarrow (-1/x)^{1/2}$ примет вид $x' = 1/2(-1/x) - 1/2x - 2x^2 = (-1/x)^{1/2} [(m+n)-m/x]/2$. Отсюда получим исходное уравнение $x' = (-1/x)x^2[(m+n)-m/x] = m-(m+n)x$, которое имеет один действительный корень. Попробуем сконструировать новую схему, соответствующую уравнению (29) с учетом сдвига и сжатия $x \rightarrow 3(x-1/2)$. Как показано выше, в ее основе может быть автокатализ ($k>0$) 1) $k X_1 + X_2 = (k+1) X_2$, 2) $X_2 = X_1$. (34) Например, это может быть схема 1) $A_1 + k X_1 + X_2 = (k+1) X_2$, 2) $X_2 = X_1 + A_2$. (35) Таким образом, степенное гиперболическое преобразование координат сохраняет полиномиальную форму кинетического закона. Линейная двухстадийная схема после такого преобразования может быть интерпретирована как автокаталитическая со всеми ее нелинейными свойствами (множественность стационарных состояний, неустойчивость, изменение времени релаксации). Пример. Исследуем подробнее схему (35). Ее динамика описывается уравнением $x' = kw_1x(1-x)^k - kw_{-1}x^{k+1} - w_2x + w_{-2}(1-x)$, (36) Эта модель при $w_{-2}=0$ всегда имеет одно нулевое стационарное состояние и допускает еще k ненулевых стационарных состояний, которые выписываются явно только при $k \leq 4$. При $k=1$

существует единственный ненулевой корень 0