

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 539.217.2:66.084

МОДЕЛИ ТРАДИЦИОННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ПОТЕНЦИАЛЬНО-ПОТОКОВЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ

В.И. Быков*, ведущий научный сотрудник, И.Е. Старостин, научный сотрудник
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119991 Россия

*Автор для переписки, e-mail: vbykov@mail.ru

В работе проводится сопоставление потенциально-потокowego метода моделирования химических превращений в закрытой химически реагирующей системе с методами традиционной химической кинетики. Накладываются ограничения симметричности на матрицу восприимчивостей, связанные с принципом независимости элементарных стадий.

Ключевые слова: математическое моделирование, химическая кинетика и термодинамика, потенциально-потоковой метод.

Введение

Химическая кинетика изучает механизмы химических превращений (уравнения химических реакций, протекающих в системе, стадии многостадийных реакций, в т.ч. и сопряженных, протекающих в рассматриваемой химически реагирующей системе). Также задачами химической кинетики являются определение скоростей этих отдельных стадий – для этого используются законы химической кинетики (закон действующих масс, кинетика Марселино-де-Донде, и т.д.) [1–5]. Следует также отметить, что протекание одной стадии не может вызвать сродство другой стадии – в этом заключается принцип независимости стадий [1–4]. Однако на практике в подавляющем большинстве случаев невозможно выявить все стадии химических превращений, и тем более, измерить константы скоростей отдельных стадий [5].

Вышеописанную проблему помогает решить потенциально-потоковой метод моделирования неравновесных процессов, разработанный в публикациях [6, 7]. Он дает возможность построения математической модели химически реагирующей системы, не вдаваясь в детальный механизм химических превращений [8, 9]. В соответствии с этим методом химически-реагирующая система декомпозируется на простые подсистемы. Простые подсистемы химически-реагирующей системы представляют собой совокупность некоторых химических стадий, протекающих в рассматриваемой системе [9]. В этих простых подсистемах протекает либо одна реакция (одно- или многостадийная), либо сопряженные между собой реакции, либо реакции в рассматриваемой простой подсистеме неизвестны [9]. Зная матрицы коэффициентов образумостей независимых реагентов и коэффициенты реагиремостей в простых подсистемах, нетрудно в соответствии с [9] построить математическую модель динамики химических превращений в рассматриваемой химически-реагирующей системе. Такой подход позволяет не

выявлять детальные стадии химических превращений, а декомпонировать систему на простые подсистемы, скорости химических превращений в которых определяются из экспериментальных данных [9]. Это определяет перспективность предлагаемого подхода.

Целью настоящей работы является установление связи потенциально-потокowych уравнений химических превращений [9] с традиционной химической кинетикой.

Простые подсистемы с сопряженными химическими реакциями

Рассмотрим сначала простые подсистемы, в которых известны протекающие в них химические реакции (одно- или многостадийные). Пусть в рассматриваемой простой подсистеме протекают химические реакции (не обязательно одностадийные), описываемые стехиометрическими уравнениями:

$$\sum_{i=1}^N v_{i,j}^{o(s)} B_i \rightarrow \sum_{i=1}^N v_{i,j}^{(s)} B_i, \quad j = 1, k, s = 1, n_p, \quad (1)$$

где B_i , $i = 1, N$ – реагенты, участвующие в химических превращениях; $v_{i,j}^{o(s)}$, $j = 1, k, s = 1, n_p$, $i = 1, N$ – стехиометрические коэффициенты исходных реагентов j -й реакции в s -й простой подсистеме; $v_{i,j}^{(s)}$, $j = 1, k, s = 1, n_p$, $i = 1, N$ – стехиометрические коэффициенты продуктов j -й реакции в s -й простой подсистеме; причем $v_{i,j}^{(s)} v_{i,j}^{o(s)} = 0$, $j = 1, k, s = 1, n_p$, $i = 1, N$.

Пусть число элементарных стадий химических реакций, протекающих в рассматриваемой s -й подсистеме, равно K_S . Пусть эти элементарные стадии описываются стехиометрическими уравнениями:

$$\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{o(s)} B_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{o*(s)} R_i^* \rightarrow \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(s)} B_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(s)} R_i^*, \quad p = 1, K_S, s = 1, n_p, \quad (2)$$

где R_i^* , $i = 1, N^*$ – нестабильные частицы, образующиеся в результате элементарных стадий (для них выполняется условие квазистационарности [2, 3]), N^* – число нестабильных частиц в системе; $\bar{v}_{i,p}^{\circ(S)}$, $i = 1, N$, $p = 1, K_S$, $s = 1, n$ – стехиометрические коэффициенты исходных стабильных реагентов элементарной стадии; $\bar{v}_{i,p}^{(S)}$, $i = 1, N$, $p = 1, K_S$, $s = 1, n_p$ – стехиометрические коэффициенты стабильных продуктов реакции элементарной стадии;

$\bar{v}_{i,p}^{\circ*(S)}$, $i = 1, N^*$, $p = 1, K_S$, $s = 1, n_p$ – стехиометрические коэффициенты исходных нестабильных реагентов элементарной стадии;

$\bar{v}_{i,p}^{*(S)}$, $i = 1, N^*$, $p = 1, K_S$, $s = 1, n_p$ – стехиометрические коэффициенты нестабильных продуктов реакции элементарной стадии; причем

$$\bar{v}_{i,p}^{*(S)} \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S)} = 0, \quad p = 1, K_S, \quad s = 1, n_p, \quad i = 1, N^*.$$

Химические реакции (1), протекающие в рассматриваемой простой подсистеме, являются линейной комбинацией элементарных стадий (2). Введя коэффициенты разложения

$q_{j,p}^{(S)}$, $j = 1, m_S$, $p = 1, K_S$, $s = 1, n_p$, получим:

$$\begin{aligned} v_{i,j}^{(S)} - v_{i,j}^{\circ(S)} &= \sum_{p=1}^{K_S} q_{j,p}^{(S)} (\bar{v}_{i,p}^{(S)} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S)}), \quad i = \\ &= 1, N, \quad \sum_{p=1}^{K_S} q_{j,p}^{(S)} (\bar{v}_{i,p}^{*(S)} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S)}) = 0, \quad i = 1, N^*, \end{aligned} \quad (3)$$

$$j = 1, m_S, \quad s = 1, n_p.$$

Рассмотрим скорости химических превращений. Согласно стехиометрии уравнений стадий (2) скорости химических превращений

стабильных реагентов $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S)}$, $i = 1, N$, $s = 1, n_p$

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S)} = \sum_{p=1}^{K_S} (\bar{v}_{i,p}^{(S)} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S)}) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S)}}{dt}, \quad (4)$$

$$i = 1, N, \quad s = 1, n_p.$$

где $\bar{\xi}_p^{(S)}$, $p = 1, K_S$, $s = 1, n$ – мера стадии (2); согласно условию квазистационарности [1–5] и стехиометрии уравнений стадий (2) получим:

$$\sum_{p=1}^{K_S} (\bar{v}_{i,p}^{*(S)} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S)}) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S)}}{dt} = 0, \quad i = 1, N^*, \quad (5)$$

$$s = 1, n_p.$$

Согласно стехиометрии (1) скорости химических превращений стабильных реагентов:

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S)} = \sum_{j=1}^{m_S} (v_{i,j}^{(S)} - v_{i,j}^{\circ(S)}) \frac{d\xi_j^{(S)}}{dt}, \quad (6)$$

$$i = 1, N, \quad s = 1, n_p.$$

Стадии (2) рассматриваемой химически реагирующей подсистемы могут быть как линейно-независимыми, так и линейно-зависимыми (т.е. сопряженные реакции осуществляются несколькими путями, также могут существовать стадии, линейная комбинация которых дает только некоторые из реакций (1), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме). В последнем случае можно выбрать совокупности линейно-независимых стадий. Некоторые совокупности линейно-независимых стадий могут быть обусловлены наличием катализаторов [1–5]. Обязательное условие для этих линейно-независимых групп в (2) – линейная комбинация стадий, входящих в любую из таких групп, дает реакции (1) (или часть этих реакций). Для этих групп стадий выполняется соотношение (3). С учетом квазистационарности нестабильных реагентов стадии, содержащие общие нестабильные реагенты, (одни из путей реакций) обязательно линейно-независимые [1–5].

Пусть число вышеописанных совокупностей линейно-независимых стадий равно $n_{\bar{S}}$, а число стадий в каждой совокупности – $K_{\bar{S}}$, $\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}$, $s = 1, n$. В этом случае, обозначив стехиометрические коэффициенты (2) каждой совокупности стадий как $\bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})}$, $\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})}$, $i = 1, N$, $p = 1, K_{\bar{S}}$, $\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}$, $s = 1, n_p$, для которых выполняются условия, аналогичные (3),

$$\begin{aligned} \tilde{v}_{i,j}^{(S)} - \tilde{v}_{i,j}^{\circ(S)} &= \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(\bar{S})} (\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})}), \\ i = 1, N, \quad j = 1, m_{\bar{S}}, \quad \bar{s} = 1, n_{\bar{S}}, \quad s = 1, n_p, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(\bar{S})} (\bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})}) = 0, \quad i = 1, N^*,$$

$$j = 1, m_{\bar{S}}, \quad \bar{s} = 1, n_{\bar{S}}, \quad s = 1, n_p, \quad m_{\bar{S}} \leq m_S,$$

$$\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}, \quad s = 1, n_p,$$

где $\tilde{v}_{i,j}^{(S)}$, $\tilde{v}_{i,j}^{\circ(S)}$, $i = 1, N$, $j = 1, m_{\bar{S}}$, $\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}$, $s = 1, n_p$ – стехиометрические коэффициенты

$v_{i,j}^{(S)}$, $v_{i,j}^{\circ(S)}$, $i = 1, N$, $j = 1, m_S$, $\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}$, $s = 1, n_p$

реакций (1), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, стадии которых входят в рассматриваемую \bar{s} -ю подгруппу;

$q_{j,p}^{(\bar{S})}$, $j = 1, m_S$, $p = 1, K_S$, $\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}$, $s = 1, n_p$ – коэффициенты разложения, а $m_{\bar{S}}$, $\bar{s} = 1, n_{\bar{S}}$, $s = 1, n_p$ –

число реакций (1), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, стадии которых входят в рассматриваемую \bar{s} -ю подгруппу, получим скорость изменения чисел молей реагентов, обусловленных химическими превра-

щениями в каждой совокупности стадий аналогично (4):

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S,\bar{S})} = \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt}, \quad (8)$$

$i = 1, N, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$

отсюда согласно (4):

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S)} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_S} \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S,\bar{S})}, \quad i = 1, N, s = 1, n_p. \quad (9)$$

Аналогично (5) для каждой совокупности стадий условие квазистационарности

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = 0, \quad i = 1, N^*, \quad (10)$$

$\bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$

Каждая совокупность линейно-независимых стадий дает свой вклад в скорость протекания многостадийных реакций (1), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме. Поэтому, скорость протекания каждой многостадийной реакции (1) в рассматриваемой простой подсистеме равняется сумме скоростей

$\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_S, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$ каждой совокупности стадий:

$$\frac{d\xi_j^{(S)}}{dt} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_S} \frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, \quad j = 1, m_S, s = 1, n_p \quad (11)$$

Некоторые из скоростей

$\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_S, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$ равны нулю,

так как соответствующие реакции (1), протекающие в рассматриваемой подсистеме не содержат стадий из \bar{s} -й группы. Число скоростей

$\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_S, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$ не равных нулю,

в силу сказанного выше равно $m_{\bar{S}}^{\bar{S}}$. Обозначив

скорости $\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_S, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$ не равные

нулю, как $\frac{d\tilde{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$ и

введя матрицу $\tilde{\alpha}^{(S,\bar{S})}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$ для которой:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_S}^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix} = \tilde{\alpha}^{(S,\bar{S})} \begin{pmatrix} \frac{d\tilde{\xi}_1^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\tilde{\xi}_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$\bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$

причем, строки матрицы $\tilde{\alpha}^{(S,\bar{S})}$, соответствующие

ющие тождественно равным нулю $\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}$,

являются нулевыми, а строки матрицы $\tilde{\alpha}^{(S,\bar{S})}$,

соответствующие ненулевым скоростям $\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}$,

содержат элементы, индекс которых не равен

j , равные нулю, и элементы, индекс которых

равен j , равные единице, получим согласно

(11) и (12):

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_S}^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_S} \tilde{\alpha}^{(S,\bar{S})} \begin{pmatrix} \frac{d\tilde{\xi}_1^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\tilde{\xi}_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix}, \quad s = 1, n_p. \quad (13)$$

Связь между скоростями:

$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S,\bar{S})}, i = 1, N, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$ и

$\frac{d\xi_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, j = 1, m_S, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$ аналогичная [9],

$$\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^{(S,\bar{S})} = \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}} \left(\tilde{v}_{i,j}^{(S)} - \tilde{v}_{i,j}^{\circ(S)}\right) \frac{d\tilde{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, \quad i =$$

$1, N, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$

Согласно (8) и (14)

$$\sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}} \left(\tilde{v}_{i,j}^{(S)} - \tilde{v}_{i,j}^{\circ(S)}\right) \frac{d\tilde{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} = \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt},$$

$i = 1, N, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$

отсюда, согласно (7):

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})}\right) \times \left(\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \frac{d\tilde{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}\right) =$$

$= 0, i = 1, N, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$

Согласно (10)

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})}\right) \frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}} 0 \frac{d\tilde{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt},$$

$i = 1, N^*, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$

заменив правую часть (10), равную нулю, алгебраической суммой с нулевыми коэффициентами; отсюда, согласно (7) получим:

$$\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} \left(\bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})}\right) \left(\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \frac{d\tilde{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}\right) = 0, \quad (16)$$

$i = 1, N^*, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$

Уравнение (16) является следствием условий квазистационарности нестабильных

реагентов. Перепишем (15) и (16) в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \bar{v}_{1,1}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \bar{v}_{N,1}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,1}^{\circ(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{\circ(S,\bar{S})} \\ \bar{v}_{1,1}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{\circ*(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{1,K_{\bar{S}}}^{\circ*(S,\bar{S})} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \bar{v}_{N,1}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,1}^{\circ*(S,\bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{N,K_{\bar{S}}}^{\circ*(S,\bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d\bar{\xi}_1^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,1}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\bar{\xi}_{K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})}}{dt} - \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,K_{\bar{S}}}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt} \end{pmatrix} = 0, \quad \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p \quad (17)$$

Отсюда, в силу максимального ранга матрицы $\left\| \bar{v}_{i,j}^{(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,j}^{\circ(S,\bar{S})} \right\|$, вытекающего из линейной независимости стадий \bar{s} -й подгруппы, получим согласно (17):

$$\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = \sum_{j=1}^{m_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \frac{d\bar{\xi}_j^{(S,\bar{S})}}{dt}, \quad (18)$$

$$p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$$

Уравнение (18) дает связь между скоростями отдельных стадий и составляющими скоростей реакций (1).

Рассмотрим химические средства реакций (1) и их элементарных стадий (2). Получим связь между этими химическими средствами.

Химические средства реакций (1), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, стадии которых входят в рассматриваемую \bar{s} -ю подгруппу, согласно [1–5, 9]:

$$X_{\bar{\xi}_j}^{(S)} = \sum_{i=1}^N \left(\bar{v}_{i,j}^{\circ(S)} - \bar{v}_{i,j}^{(S)} \right) \mu_i, \quad (19)$$

$$j = 1, m_{\bar{S}}, s = 1, n_p,$$

где μ_i – химический потенциал i -го стабильного реагента; химические средства стадий реакций (2) \bar{s} -й подгруппы аналогично (19):

$$\bar{X}_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} = \sum_{i=1}^N \left(\bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \right) \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \left(\bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} \right) \mu_i^*, \quad (20)$$

$$p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$$

где μ_i^* , $i = 1, N^*$ – химические потенциалы нестабильных реагентов. Согласно (19):

$$\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = K_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \left(e^{a_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \frac{\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})} \mu_i^*}{RT}} - e^{-a_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \frac{\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} \mu_i^*}{RT}} \right) \begin{matrix} p = 1, K_{\bar{S}} \\ \bar{s} = 1, n_S, \\ s = 1, n_p, \end{matrix} \quad (23)$$

$$K_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} = K_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \left(x_1 \dots x_N, x_1^* \dots x_{N^*}^* \right), a_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} = a_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \left(x_1 \dots x_N, x_1^* \dots x_{N^*}^* \right)$$

$$X_{\bar{\xi}_j}^{(S)} = \sum_{i=1}^N \left(\bar{v}_{i,j}^{\circ(S)} - \bar{v}_{i,j}^{(S)} \right) \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} 0 \cdot \mu_i^*,$$

$$j = 1, m_{\bar{S}}, s = 1, n_p,$$

отсюда согласно (7) получим:

$$X_{\bar{\xi}_j}^{(S)} = \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \left(\sum_{i=1}^N \left(\bar{v}_{i,p}^{\circ(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{(S,\bar{S})} \right) \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \left(\bar{v}_{i,p}^{\circ*(S,\bar{S})} - \bar{v}_{i,p}^{*(S,\bar{S})} \right) \mu_i^* \right),$$

$$j = 1, m_{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$$

отсюда согласно (20) получим:

$$X_{\bar{\xi}_j}^{(S)} = \sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}} q_{j,p}^{(S,\bar{S})} \bar{X}_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}, \quad j = 1, m_{\bar{S}}, \quad (21)$$

$$\bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$$

Уравнение (21) дает связь между химическими средствами реакций (1) и стадий (2).

Протекание каждой стадии в силу принципа несопряженности (независимости) элементарных стадий может быть вызвано средством только этой стадии [2, 3]. Отсюда, в соответствие с потенциально-потокковым методом [6–9]:

$$\frac{d\bar{\xi}_p^{(S,\bar{S})}}{dt} = D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})} \bar{X}_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}, \quad p = 1, K_{\bar{S}}, \quad (22)$$

$$\bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p,$$

где $D_{\bar{\xi}_p}^{(S,\bar{S})}$, $p = 1, K_{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n$ – коэффициенты реактуемости стадий. Рассмотрим связь коэффициентов реактуемости стадий с моделями химической кинетики. В общем случае в соответствие с кинетикой Марселино-де-Донде, являющейся обобщением закона действующих масс на случай неидеальной системы [2, 4], скорость элементарной стадии [2, 4]:

Согласно (22), (23), (20) получим:

$$D_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} = K_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} \frac{e^{\frac{a_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(S, \bar{S})} \mu_i^*}{RT}} - e^{\frac{a_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(S, \bar{S})} \mu_i^*}{RT}}}{\sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i + \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(S, \bar{S})} \mu_i^* - \sum_{i=1}^N \bar{v}_{i,p}^{(S, \bar{S})} \mu_i - \sum_{i=1}^{N^*} \bar{v}_{i,p}^{*(S, \bar{S})} \mu_i^*}}, \quad p = 1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p, \quad (24)$$

$$K_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} = K_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} (x_1 \dots x_N, x_1^* \dots x_{N^*}^*) a_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} = a_{\xi_p}^{(S, \bar{S})} (x_1 \dots x_N, x_1^* \dots x_{N^*}^*)$$

Из уравнения (24) видна положительность коэффициентов реактуемостей стадий:

$$D_{\xi_p}^{(S, \bar{S})}, \quad p = 1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$$

Также из уравнений (23) и (24) видно, что в случае одной одностадийной химической реакции коэффициент реактуемости этой реакции сводится к (24), благодаря чему потенциально-потокковые уравнения для простой подсистемы сводятся к уравнениям традиционной хими-

ческой кинетики – закону действующих масс или уравнению кинетики Марселино-де-Донде.

Согласно (18), (21), (22) получим:

$$X_{\xi_j}^{(S)} = \sum_{l=1}^{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}} \left(\sum_{p=1}^{K_{\bar{S}}^{\bar{S}}} \frac{1}{D_{\xi_p}^{(S, \bar{S})}} q_{j,p}^{(S, \bar{S})} q_{l,p}^{(S, \bar{S})} \right) \frac{d \tilde{\xi}_l^{(S, \bar{S})}}{dt}, \quad j = 1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$$

Перепишем полученное выражение в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(S)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}}^{(S)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\xi_1}^{(S, \bar{S})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\xi_{K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})}}^{(S, \bar{S})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{d \tilde{\xi}_1^{(S, \bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d \tilde{\xi}_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})}}{dt} \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Рассмотрим матрицу $\|q_{i,j}^{(S, \bar{S})}\|, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$. Для этого перепишем выражение (7) в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \bar{v}_{1,1}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{o(S, \bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{o(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \bar{v}_{N,1}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{N,1}^{o(S, \bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} - \bar{v}_{N, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{o(S, \bar{S})} \\ \bar{v}_{1,1}^{*(S, \bar{S})} - \bar{v}_{1,1}^{o*(S, \bar{S})} & \dots & \bar{v}_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{*(S, \bar{S})} - \bar{v}_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{o*(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \bar{v}_{N,1}^{*(S, \bar{S})} - \bar{v}_{N,1}^{o*(S, \bar{S})} & \dots & \bar{v}_{N, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{*(S, \bar{S})} - \bar{v}_{N, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{o*(S, \bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu_{1,1}^{(S)} - \nu_{1,1}^{o(S)} & \dots & \nu_{1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S)} - \nu_{1, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{o(S)} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \nu_{N,1}^{(S)} - \nu_{N,1}^{o(S)} & \dots & \nu_{N, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S)} - \nu_{N, m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{o(S)} \\ 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix},$$

$$\bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p.$$

Отсюда, из полученного выражения в силу линейной независимости столбцов матрицы в правой части следует линейная независимость столбцов транспонированной матрицы $\|q_{i,j}^{(S, \bar{S})}\|, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$.

Отсюда, строки матрицы $\|q_{i,j}^{(S, \bar{S})}\|, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$ линейно-независимые. Отсюда следует невырожденность матрицы:

$$\begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\xi_1}^{(S, \bar{S})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\xi_{K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})}}^{(S, \bar{S})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix}, \quad \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p, \quad (26)$$

а также ее симметричность и положительная определенность (в силу положительности $D_{\xi_p}^{(S, \bar{S})}, p = 1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}, \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$); отсюда согласно (25):

$$\begin{pmatrix} \frac{d \tilde{\xi}_1^{(S, \bar{S})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d \tilde{\xi}_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})}}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{\xi_1}^{(S, \bar{S})}} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{1}{D_{\xi_{K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})}}^{(S, \bar{S})}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{1,1}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, 1}^{(S, \bar{S})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{1, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} & \dots & q_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}, K_{\bar{S}}^{\bar{S}}}^{(S, \bar{S})} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} X_{\xi_1}^{(S)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_{\bar{S}}^{\bar{S}}}}^{(S)} \end{pmatrix}, \quad \bar{s} = 1, n_S, s = 1, n_p$$

Обозначив:

$$\tilde{R}^{(s,\bar{s})} = \left(\begin{array}{ccc} q_{1,1}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{1,K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{m_{\bar{s}},1}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{m_{\bar{s}},K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} 1 & \dots & 0 \\ D_{\xi_1}^{(s,\bar{s})} & \dots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 \\ & & D_{\xi_{K_{\bar{s}}}}^{(s,\bar{s})} \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} q_{1,1}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{m_{\bar{s}},1}^{(s,\bar{s})} \\ \vdots & \dots & \vdots \\ q_{1,K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} & \dots & q_{m_{\bar{s}},K_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})} \end{array} \right)^{-1} \quad \begin{array}{l} \bar{s} = 1, n_s, \\ s = 1, n_p \end{array} \quad (27)$$

получим окончательно:

$$\left(\begin{array}{c} \frac{d\xi_1^{(s,\bar{s})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})}}{dt} \end{array} \right) = \tilde{R}^{(s,\bar{s})} \left(\begin{array}{c} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_{\bar{s}}}}^{(s)} \end{array} \right) \quad \begin{array}{l} \bar{s} = 1, n_s, \\ s = 1, n_p. \end{array} \quad (28)$$

Так как матрица (26) симметрична и положительно определена, то и согласно (27) матрица $\tilde{R}^{(s,\bar{s})}$ также симметричная и положительно определенная.

Химические средства реакций (1), протекающих в рассматриваемой простой подсистеме, согласно [1–5, 9]

$$X_{\xi_j}^{(s)} = \sum_{i=1}^N (v_{i,j}^{(s)} - v_{i,j}^{(s)}) \mu_i, \quad j = 1, m_{\bar{s}}, \quad s = 1, n_p;$$

отсюда, используя матрицы $\tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})}, \bar{s} = 1, n_s, s = 1, n_p$, получим согласно (19) связь между химическими средствами простой подсистемы и средств химических превращений отдельных путей химических превращений:

$$\left(\begin{array}{c} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_{\bar{s}}}}^{(s)} \end{array} \right) = \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})T} \left(\begin{array}{c} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_s}}^{(s)} \end{array} \right) \quad \begin{array}{l} \bar{s} = 1, n_s, \\ s = 1, n_p \end{array}$$

Согласно полученному уравнению связи между химическими средствами простой подсистемы и средств химических превращений отдельных путей химических превращений, а также (13), (28):

$$\left(\begin{array}{c} \frac{d\xi_1^{(s,\bar{s})}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\xi_{m_{\bar{s}}}^{(s,\bar{s})}}{dt} \end{array} \right) = \left(\sum_{\bar{s}=1}^{n_s} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})} \tilde{R}^{(s,\bar{s})} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})T} \right) \left(\begin{array}{c} X_{\xi_1}^{(s)} \\ \vdots \\ X_{\xi_{m_s}}^{(s)} \end{array} \right), \quad s = 1, n_p;$$

отсюда матрица коэффициентов реактуемостей в s -й простой подсистеме:

$$R^{(s)} = \sum_{\bar{s}=1}^{n_s} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})} \tilde{R}^{(s,\bar{s})} \tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})T}, \quad s = 1, n_p. \quad (29)$$

Из (29) в силу симметричности и положительной определенности матриц $\tilde{R}^{(s,\bar{s})}$ следует в силу вышеописанных свойств матриц $\tilde{\alpha}^{(s,\bar{s})}$ симметричность и положительная определен-

ность матрицы коэффициентов реактуемостей $R^{(s)}$ простых подсистем.

Таким образом, матрица коэффициентов реактуемостей в рассматриваемой s -й простой подсистеме рассматриваемой системы обладает следующими свойствами:

а) симметричность,

б) матрица коэффициентов реактуемостей в s -й простой подсистеме равна сумме симметричных и неотрицательно определенных матриц, хотя бы одна из которых положительно определена, обусловленных различными механизмами протекания сопряженных реакций.

Простые подсистемы с неизвестными реакциями

Теперь перейдем к рассмотрению простых подсистем, в которых неизвестны протекающие в них реакции. Так как в этих системах протекают химические реакции, (о которых мы не знаем), то аналогично [9] получим:

$$A^{(s)} = \sum_{\tilde{s}=1}^{\tilde{n}_p^{(s)}} \left\| \tilde{v}^{(s,\tilde{s})} - \tilde{v}^{(s,\tilde{s})} \right\| \left\| \tilde{R}^{(s,\tilde{s})} \right\| \left\| \tilde{v}^{(s,\tilde{s})} - \tilde{v}^{(s,\tilde{s})} \right\|^T \quad (30)$$

, $s = n_p + 1, n$,

где $\tilde{R}^{(s,\tilde{s})}, \tilde{s} = 1, \tilde{n}_p^{(s)}$ – матрицы коэффициентов реактуемостей «простых подсистем, из которых состоит рассматриваемая простая подсистема» (мы не можем декомпонировать эту простую подсистему, так как мы не знаем протекающих в ней реакций), причем $\tilde{n}_p^{(s)}$ – число этих «простых подсистем», а $\left\| \tilde{v}^{(s,\tilde{s})} - \tilde{v}^{(s,\tilde{s})} \right\|, \tilde{s} = 1, \tilde{n}_p^{(s)}, s = n_p + 1, n$ – стехиометрические матрицы этих «простых подсистем». Из уравнения (30) нетрудно видеть, что матрица коэффициентов образумостей независимых реагентов в s -й простой подсистеме также симметрична и положительно определена в силу доказанной выше симметричности и положительной определенности матрицы реактуемостей «простых подсистем», для которых известны протекающие в них реакции. Также из уравнений (30) видно, что матрица коэффициентов образумостей независимых реагентов в s -й простой подсистеме также представима в виде суммы матриц,

обусловленных различными механизмами химических превращений в s -й простой подсистеме.

Заключение

Итак, анализ связи матриц коэффициентов реагируемостей простых подсистем и матрица коэффициентов образуемостей независимых реагентов простых подсистем химически реагирующей системы с химической кинетикой показал, что матрицы коэффициентов реагируемостей и матрицы коэффициентов образуемостей независимых реагентов простых подсистем обладают следующими свойствами:

- а) симметричность;
- б) матрица коэффициентов реагируемостей в s -й простой подсистеме равна сумме симметричных и неотрицательно определенных матриц, хотя бы одна из которых положительно определена, обусловленных различными механизмами химических превращений.

Также свойством этих матриц простых

подсистем, как и матриц восприимчивостей, является положительная определенность этих матриц [5–8]. Симметричность этих положительно-определенных матриц следует из принципа независимости стадий кинетического механизма химических превращений. При таких ограничениях матрица соответствует общим особенностям кинетического механизма химических превращений.

Таким образом, в работе показано, что при сопоставлении потенциально-потокowego метода моделирования химических превращений в закрытой химически реагирующей системе с традиционной химической кинетикой эти два метода эквивалентны. Предлагаемый потенциально-потоковой метод предпочтителен при отсутствии детального механизма сложной химически реагирующей системы. Если полной кинетической информации нет, то предпочтительнее пользоваться предлагаемым потенциально-потокowym методом, согласованным с неравновесной термодинамикой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 410 с.
2. Димитров В.И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 320 с.
3. Красноперов Л.Н. Химическая кинетика. Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1988. 92 с.
4. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. Серия Синэргетика: от прошлого к будущему / Предисл. и послесл. Г.Г. Малинецкого. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: КомКнига, 2006. 320 с.
5. Пармон В.Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков: учебн. пособие. Новосибирск: НГУ, 2004. 290 с.
6. Старостин И.Е. Потенциально-потокowe (квазиградиентные) имитационные математические модели неравновесных процессов // Материалы XIII Всерос. семинара «Моделирование неравновесных систем». Красноярск: Изд-во СФУ, 2010. С. 187–192.
7. Халютин С.П., Старостин И.Е. Потенциально-потоковой метод моделирования неравновесных процессов // Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. Пенза: Издательство ПГУ, 2012. Т. 2. С. 25–35.
8. Быков В.И., Старостин И.Е. Квазиградиентные модели динамики закрытых химических систем // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 1. С. 38–42.
9. Быков В.И., Старостин И.Е. Квазиградиентные модели динамики сложных химических превращений в закрытых системах // В кн.: Сложные системы. М.: Издательство МГУ, 2012. С. 59–77.

TRADITIONAL MODELS CHEMICAL KINETICS AND POTENTIALLY STREAMING EQUATION FOR A CLOSED SYSTEM

V.I. Bykov[®], I.E. Starostin

N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia

[®] *Corresponding author e-mail: vbykov@mail.ru*

The paper analyzes the communication matrix coefficients reagiruemostey simple subsystems and the coefficient matrix formed independent subsystems simple reagents chemically reacting systems with chemical kinetics. He showed that the coefficient matrix and the matrix of coefficients reagiruemostey formed independent reagents simple subsystems have the following items supplied: symmetry; reagiruemostey coefficient matrix in the second subsystem is the sum of simple and symmetric nonnegative definite matrices, at least one of which is positive definite, due to different mechanisms of chemical reactions. Also property of these matrices simple subsystems as matrices susceptibility is positive definiteness of these matrices. The symmetry of these positive-definite matrices follows from the principle of independence stages kinetic mechanism of chemical transformations. Under such constraints matrix corresponds to the general features of the kinetic mechanism of chemical transformations. The paper shows that when comparing potentially streaming method of modeling chemical reactions in a closed system of chemically reacting with traditional chemical kinetics of these two methods are equivalent. Proposed potentially streaming method is preferred in the absence of the detailed mechanism of complex chemically reacting systems. If the total kinetic information is not available, it is preferable to use the proposed potentially streaming method agreed with the non-equilibrium thermodynamics.

Keywords: *mathematical modeling, chemical kinetics and thermodynamics, potential streaming method.*