

Модель пространства состояний в химии

С. А. Паничев, Г. Н. Шигабаева, Н. В. Чупаева

СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПАНИЧЕВ — кандидат химических наук, доцент кафедры органической и экологической химии Тюменского государственного университета. Область научных интересов: органический катализ, кинетика сложных реакций, математическое моделирование, методология естествознания.

625003 Тюмень, ул. Семакова, 10, Тюменский государственный университет, Химический факультет, тел. (3452)24-33-09, E-mail lpanicheva@tsu.tmn.ru

ГУЛЬНАРА НУРЧАЛЛАЕВНА ШИГАБАЕВА — кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры органической и экологической химии Тюменского государственного университета. Область научных интересов: органический катализ, кинетика сложных реакций, применение математических методов в естественных науках.

НАТАЛЬЯ ВИКТОРОВНА ЧУПАЕВА — младший научный сотрудник Тюменского нефтегазового университета. Область научных интересов: термодинамические и кинетические аспекты сложных каталитических реакций.

Одно из перспективных направлений развития современной химии — внедрение математических структурных моделей. В статье представлены возможные направления в использовании модели линейного пространства для решения ряда химических задач, таких как обработка и обобщение экспериментальных данных, введение и обоснование новых теоретических понятий, установление взаимосвязей между различными разделами химии и др. Результаты описания кинетики химических реакций, полученные на основе данной модели демонстрируют ее высокую общность, глубину и практическую эффективность.

Введение

Математические средства являются неотъемлемой частью теоретико-понятийного аппарата любой естественной науки. В настоящее время большинством химиков математика используется преимущественно как практический инструмент (вычисления по формулам, статистическая обработка, численное моделирование и т.д.). Однако математика способна на большее: она может дать естественным наукам незаменимые средства для адекватного выражения и логической обработки научных понятий и их взаимосвязей.

Среди таких средств наиболее полезными являются математические структурные модели: линейные пространства, группы, графы и т.д. Полезность таких моделей обусловлена их высокой степенью структурированности. Например, группы имеют развитое внутреннее строение (подгруппы, классы смежности и классы эквивалентности, неприводимые представления и т.д.), благодаря чему они могут эффективно использоваться для логической организации разнообразной химической информации.

Математические структуры — наиболее эффективное средство для компактного представления химической информации, ее глубокого осмысления и перевода этой информации на уровень систематического научного знания. Широкое внедрение в химию математических структурных моделей является одним из наиболее пер-

спективных путей развития теоретической химии и совершенствования научного химического языка как системы химических понятий.

Данная работа посвящена анализу возможностей использования модели линейного (векторного) пространства (ЛП) в теоретической химии. Эта математическая модель наиболее разработана и широко применяется в естественных науках. Конкретными примерами ее могут служить конфигурационное (x_i, y_i, z_i) и фазовое (p_i, q_i) пространства в классической механике, пространство состояний (бра- и кет-векторов или волновых функций) в квантовой механике, различные пространства состояний в термодинамике (pV , ST и др.).

Использование модели ЛП позволяет ставить и эффективно решать ряд принципиально важных задач: систематизировать допустимые состояния и устанавливать взаимные отношения между ними в виде уравнений состояния, описывать процессы эволюции посредством операторов и уравнений эволюции, вводить наглядные геометрические образы — траектории, поверхности, многообразия и т.д. Особая роль модели ЛП заключается в том, что на ее основе можно вводить новые понятия, позволяющие раскрывать и описывать механизм и закономерности тех или иных процессов. Наглядными примерами тому могут служить важнейшие понятия механики точки — импульс и момент импульса, которые выводятся из однородности и изотропности конфигурационного пространства материальной точки, или понятие энтропии, которое вытекает из взаимной дополняемости S - и T -подпространств. Разумеется, эти понятия могут быть получены и другими путями (что подтверждается историей развития механики и термодинамики), но вывод некоторой совокупности понятий в рамках единой глобальной модели сводит все эти понятия в систему, позволяет сразу проследить все их взаимосвязи, строго и объективно определить смысл и значение каждого понятия, установить способы их численного выражения и экспериментального измерения, предотвращает возможность появления разнообразных ошибок и спекулятивных построений.

Модель линейного пространства применяется для решения химических проблем уже в течение достаточно долгого времени [1—8]. Отметим, что направленность работ, выполняемых с использованием данной модели в химии, сводится преимущественно к обоснованию и построению эффективных вычислительных алгоритмов. Другими словами, модель ЛП рассматривается как абстрактная математическая конструкция без ее адаптации к существующей системе химических понятий и теоретических представлений. В ряде случаев рассматриваются только некоторые отдельные элементы или аспекты модели даже без явной ее формулировки, в результате чего конкретные результаты оказываются не связанными в единую картину. Указанные особенности не позволяют получить полное представление об универсальности и возможностях модели ЛП. Именно поэтому данная статья имеет обзорный методологический характер, а ее основная цель — обратить внимание на возможность и необходимость более систематического и собственно химического подхода к использованию данной (и других) математических моделей в химии. Для иллюстрации общих методологических выводов и заключений использованы как известные литературные данные [1—10], так и новые результаты, полученные нами (см. разделы «Операторы эволюции» и «Векторные поля») [11, 12].

Модель линейного пространства

Линейное пространство представляет собой структурированное множество элементов, называемых векторами (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , ...), на котором определены операции сложения векторов и умножения вектора на число. Совместное применение этих операций позволяет строить из векторов линейные комбинации:

$$\alpha \mathbf{a} + \beta \mathbf{b} + \gamma \mathbf{c} + \dots = \mathbf{d}$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , ..., \mathbf{d} — векторы, α , β , γ , ... — числовые коэффициенты.

В частности, любой вектор данного ЛП можно представить единообразно в форме линейной комбинации, например для вектора \mathbf{a} имеем:

$$\mathbf{a} = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 + \dots + a_r \mathbf{e}_r$$

где $\{\mathbf{e}_i\}$ — векторы, образующие специальный базисный набор (базис); $\{a_i\}$ — координаты вектора в выбранном базисе $\{\mathbf{e}_i\}$.

Если выбранный базис фиксирован, то все векторы данного ЛП однозначно определяются упорядоченными наборами своих чисел-координат:

$$\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_r)_{\{\mathbf{e}_i\}}$$

$$\mathbf{b} = (b_1, b_2, \dots, b_r)_{\{\mathbf{e}_i\}}, \mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_r)_{\{\mathbf{e}_i\}}$$

Соответственно, упорядоченный набор чисел (a_1, a_2, \dots, a_r) , независимо от происхождения или физического смысла этих чисел, во многих случаях может интерпретироваться как вектор, принадлежащий некоторому ЛП. Так, в классической механике состояние материальной точки определяется тремя числами (x, y, z) — расстояниями в декартовых координатных плоскостях, в квантовой механике состояние $|\psi\rangle$

выражается набором чисел (C_1, C_2, \dots) , которые представляют собой амплитуды вероятностей переходов системы из данного состояния в базисные состояния, связанные с измерительным прибором: $|\psi\rangle \rightarrow |1\rangle$, $|\psi\rangle \rightarrow |2\rangle$ и т.д.

Пространство составов в химии

Возможность применения модели ЛП в химии обусловлена одним из основных постулатов этой науки: свойства химической системы закономерно связаны с ее составом. Поэтому при решении ряда химических проблем состояние системы достаточно определить через вектор состава: $\mathbf{n} \sim (n_1, n_2, \dots, n_r)_{\{\mathbf{e}_i\}}$, где $\{n_i\}$ — числа (количества) базисных объектов $\{\mathbf{e}_i\}$. В качестве базисных объектов в химии обычно принимаются химические элементы или индивидуальные химические вещества. В первом случае вектор состава (элементного) дает химическую формулу соединения или атомный состав соответствующей молекулы. Например:

$$|H_2O\rangle = 2|H\rangle + 1|O\rangle, |CCl_4\rangle = 1|C\rangle + 4|Cl\rangle$$

(здесь числа $\{n_i\}$ выражают мольные соотношения).

Во втором случае вектор состава дает химический состав смеси, раствора или иной композиции, т. е. указание веществ, входящих в систему, и их количественные пропорции. Например:

$$|\text{соляная кислота (конц.)}\rangle = 0,37|HCl\rangle + 0,63|H_2O\rangle$$

(здесь числа $\{n_i\}$ выражают массовые доли).

Располагая некоторым базисным набором химических элементов или индивидуальных веществ, можно построить ЛП, элементы которого (т.е. векторы состава) будут изображать все в принципе возможные состояния системы, различающиеся элементарным или химическим составом. Такое ЛП целесообразно обозначить термином «пространство составов» (ПС). Например, располагая двумя чистыми веществами (A и B), всегда можно приготовить бесконечно много смесей (S), причем каждой конкретной смеси будет соответствовать вектор или изображающая точка двумерного ПС ($r = 2$), которое можно наглядно описать посредством обычной плоскости (рис. 1). Заметим, что реально достижимые составы системы соответствуют только некоторой подобласти бесконечного ПС из-за очевидного условия: $n_i \geq 0$. Это, однако, не только не ограничивает применимости модели, но, напротив, позволяет использовать для промежуточных вычислений некоторые «мнимые химические объекты», нереализуемые практически, но легко представимые математически.

Любой процесс, сопровождающийся изменением

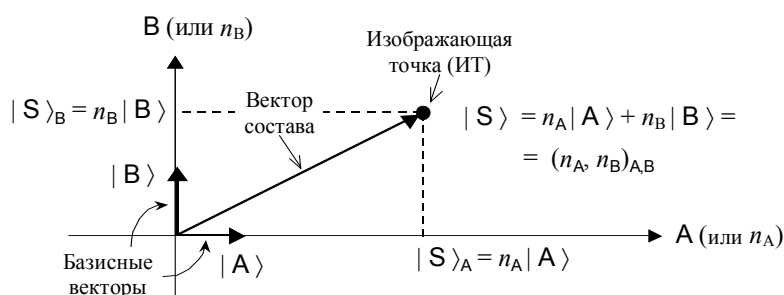


Рис. 1. Пример двумерного пространства составов

состава системы, представляется посредством «движения» вектора состава, которое может быть описано стандартными средствами (например, как последовательность поворотов и растяжений). Такие процессы можно подразделить на два типа: 1) ввод или вывод веществ через границы открытой системы, 2) химические превращения внутри закрытой системы. С химической точки зрения наибольший интерес представляют процессы второго типа. Поэтому в дальнейшем будут рассмотрены только закрытые системы, характеризуемые их химическим составом. Ясно, что для закрытых систем модель пространства элементарных составов практически бесполезна, так как любым состоянием соответствует одна и та же фиксированная точка. Однако в применении к открытым системам эта модель становится весьма содержательной.

Химические превращения в закрытых системах

Модель пространства составов позволяет детально описывать протекание любых химических процессов. При этом используется обычный векторный формализм. Пусть известны два состояния — начальное и конечное. В ПС обоим состояниям соответствуют векторы \mathbf{n}_0 и \mathbf{n}_1 или их изображающие точки. В этом случае химическому превращению естественно сопоставить вектор сдвига $\Delta \mathbf{n}_{0 \rightarrow 1}$, соединяющий изображающие точки, поскольку выполняется простое правило: $\mathbf{n}_0 + \Delta \mathbf{n}_{0 \rightarrow 1} = \mathbf{n}_1$ (рис. 2). При этом проекции вектора сдвига на координатные оси будут показывать изменения количества химических веществ (числа молей) в данном превращении, так как каждая конкретная проекция относится к определенному веществу, а разные проекции — к разным веществам. (В модели ЛП параллельные векторы одинаковой длины не различаются между собой и поэтому все векторы данного ЛП удобно считать выходящими из единственной точки — начала координат.) Если химический процесс не заканчивается в состоянии \mathbf{n}_1 и проходит состояния $\mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_k$, то соответственно им можно сопоставить свои векторы сдвигов $\Delta \mathbf{n}_{1 \rightarrow 2}, \Delta \mathbf{n}_{2 \rightarrow 3}, \dots, \Delta \mathbf{n}_{(k-1) \rightarrow k}$. Суммарный вектор сдвига, соединяющий изображающие точки начального и конечного состояний $\mathbf{n}_0 + \Delta \mathbf{n}_{0 \rightarrow k} = \mathbf{n}_k$, можно получить простым векторным сложением:

$$\Delta \mathbf{n}_{0 \rightarrow k} = \Delta \mathbf{n}_{1 \rightarrow 2} + \Delta \mathbf{n}_{2 \rightarrow 3} + \dots + \Delta \mathbf{n}_{(k-1) \rightarrow k}$$

Таким образом, последовательность сдвигов образует в ПС некоторую ломаную линию. Простейшим случаем сдвига является элементарное превращение на

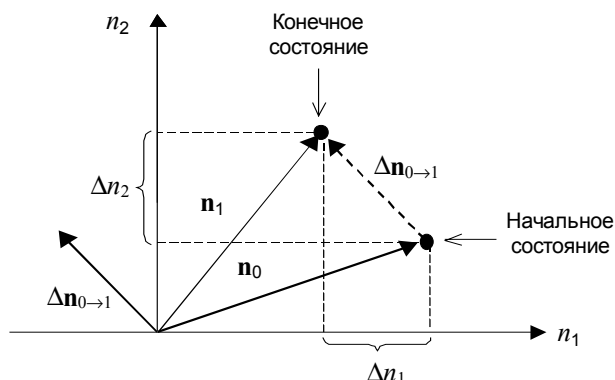
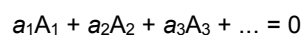


Рис. 2. Изображение химического превращения вектором сдвига в двумерном пространстве составов

атомно-молекулярном уровне. Очевидно, что любое макроскопическое превращение можно представить в виде последовательности микросдвигов. Ломаная линия, составленная из векторов микросдвигов, будет практически неотличима от обычной непрерывной гладкой кривой. Такую кривую, очерчиваемую в ПС концом вектора состава (годограф) или изображающей точкой, удобно по аналогии с механикой назвать траекторией превращения.

В общем случае траектория химического превращения имеет сложную криволинейную форму, которая зависит от ряда факторов. Для иллюстрации рассмотрим простой пример. Пусть в системе протекает химическое превращение $A \rightarrow B \rightarrow C$. В этой системе имеются три вещества, но для полной характеристики ее химического состава достаточно значений только двух параметров, например числа молей n_A и n_C (число молей n_B определяется из законов сохранения). Таким образом, трехмерное пространство состояний данной системы можно адекватно изобразить в виде проекции на двумерную плоскость (рис. 3). В зависимости от количества промежуточного вещества B , накапливающегося в ходе превращения, траектория может иметь различный вид (некоторые возможные варианты 1—5 показаны на рис. 3).

Рассмотрим особый случай. Пусть в закрытой системе протекает единственная реакция, описываемая определенным стехиометрическим уравнением:



(для исходных веществ $a_i < 0$, для продуктов $a_i > 0$). Это уравнение показывает соотношения между изменениями количеств реагентов в ходе реакции

$$\Delta n_1 : \Delta n_2 : \Delta n_3 : \dots = a_1 : a_2 : a_3 : \dots$$

Следовательно, стехиометрические коэффициенты (a_i) пропорциональны проекциям вектора сдвига на координатные оси ПС, т.е. координатам этого вектора. Поскольку стехиометрические коэффициенты не зависят от величины сдвига (глубины протекания реакции), то вся траектория в этом случае будет представлять собой отрезок прямой. Таким образом, каждая индивидуальная химическая реакция, описываемая определенным стехиометрическим уравнением, изображается в ПС прямолинейной траекторией. Ясно, что каждая из прямолинейных траекторий может служить в качестве координатной оси в ПС, такие оси обычно называются химическими переменными (ξ).

Таким образом, уже простейший вариант использо-

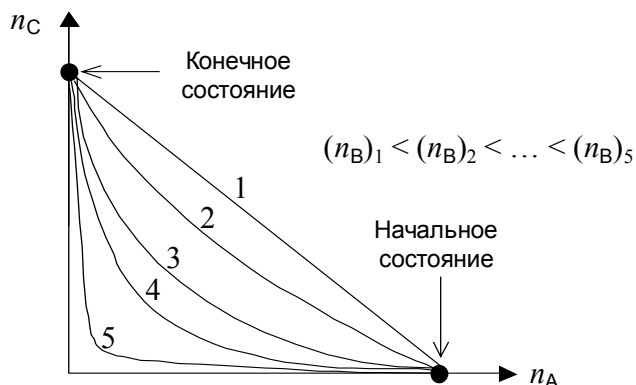


Рис. 3. Возможные траектории химического превращения в двумерном пространстве составов

вания модели ЛП приводит к важным в химическом отношении результатам. Во-первых, появляется возможность введения некоторых новых понятий, дополняющих известные характеристики химических объектов и процессов: «вектор состава», «вектор сдвига», «траектория превращения». Важно подчеркнуть, что смысл вводимых таким путем понятий строго определен, поскольку они имеют общую основу в виде глобальной модели ЛП. Кроме того, все эти понятия однозначно выражаются набором чисел, конкретные оценки которых могут быть получены из эксперимента.

Во-вторых, ряду важных классических химических понятий можно дать новую интерпретацию и новые простые определения с точки зрения математического оперирования этими понятиями:

- химические элементы — базисные объекты, необходимые и достаточные для описания любых веществ посредством их элементного состава;
- химические вещества — базисные объекты, необходимые и достаточные для описания любых смесей и композиций посредством их химического состава;
- химическая реакция — химическое превращение, характеризующееся прямолинейной траекторией в пространстве составов; прямолинейность траектории химической реакции в сравнении с криволинейной траекторией химического процесса в общем случае ясно демонстрирует, что химическая реакция представляет собой простейший (в некотором отношении) химический процесс;
- химическая переменная — одна из координатных осей в пространстве составов, измеряющая глубину протекания индивидуальной реакции;
- стехиометрические коэффициенты реакции — координаты соответствующего вектора сдвига в ПС; векторный характер сдвига позволяет приписать любой химической реакции определенную ориентацию в пространстве составов, задаваемую стехиометрическими коэффициентами.

В-третьих, мы можем по-новому интерпретировать некоторые известные факты. Например, закон эквивалентов можно рассматривать как простое следствие прямолинейности траекторий индивидуальных реакций и констатировать его неприменимость к тем химическим превращениям, которым соответствуют криволинейные траектории. В рамках модели ПС можно получить неочевидные (и даже внешне абсурдные) выводы. Например, поскольку химические системы и химические превращения описываются векторами одного и того же линейного пространства, эти два вида объектов должны быть в некотором отношении эквивалентны друг другу. Это несколько парадоксальное для здравого смысла заключение в действительности имеет большое значение. В ряде ситуаций бывает удобно и полезно трактовать химические реакции как «мнимые химические системы» (среди координат любого вектора сдвига есть отрицательные, но реально приготовить систему с отрицательным количеством хотя бы одного компонента невозможно), а химические системы — как «мнимые реакции» (невозможно практически осуществить реакцию, в которой изменения количеств всех реагентов были бы положительны).

В-четвертых, введение модели ЛП в химию дает новые операционные средства, расширяющие возможности теоретического описания систем и процессов. Так, траектория превращения может быть получена на основе некоторых теоретических соображений и построена

по экспериментальным точкам. Это дает возможность проверки адекватности использованных теоретических предположений. Кроме того, всякой траектории, поскольку она рассматривается как математическая кривая, можно приписать совокупность количественных характеристик: длину, кривизну, кручение, перегибы, экстремумы, асимптоты, эволюту и эвольвенту и т.д. Индивидуальность траекторий позволяет использовать перечисленные характеристики и параметры для целей сравнения индивидуальных реакций и классификации химических превращений.

В-пятых, свойства линейного пространства позволяют оптимизировать описание сложных систем. Так, в любом ЛП существует бесконечно много эквивалентных базисов, что дает возможность выйти за рамки стандартного представления о сложных химических системах как совокупности индивидуальных химических веществ (A_i). В модели ЛП в качестве базисных объектов — «обобщенных химических веществ» — можно использовать любые линейно независимые комбинации типа $S = \sum(\alpha_i A_i)$. Использование таких «псевдовеществ» в ряде случаев приводит к очень существенному упрощению описания химических равновесий [9] и кинетики реакций в многокомпонентных системах [10]. Это направление применения модели ЛП в химии обычно называют лампинг-анализом (от *lump* — смешивать в кучу, брать в целом).

Химические инварианты

Выше отмечалась возможность использования прямолинейных траекторий химических реакций в качестве координатных осей в пространстве составов. Такие оси удобны в том отношении, что любой вектор сдвига может быть представлен как сумма проекций на эти оси. Данное положение означает, что любое химическое превращение может рассматриваться как суперпозиция нескольких химических реакций, а его вектор сдвига может быть задан двумя координатными наборами:

$$\Delta n = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_r)$$

«вещественное» представление

$$\Delta n = (\Delta \xi_1, \Delta \xi_2, \dots, \Delta \xi_m)$$

«реакционное» представление

Если для заданной системы найти совокупность линейно независимых химических переменных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m$, то они образуют базис некоторого подпространства в ПС (поскольку, как правило, $m < r$), которое обычно называют реакционным. В результате пространство составов расщепляется на два взаимно дополнительных подпространства. Реакционное подпространство включает в себя: 1) все состояния, в которые система переходит из некоторого начального состояния за счет химических реакций, 2) все направления (сдвиги), по которым изображающая точка может перемещаться вследствие протекания в системе химических реакций. В частности, все возможные траектории химических превращений лежат внутри реакционного подпространства. Второе подпространство включает в себя такие направления, в которых изображающая точка не может перемещаться за счет химических превращений (но может перемещаться за счет ввода или вывода веществ через границы открытой системы). Поэтому положение изображающей точки начального состояния системы относительно этого подпространства фиксировано. По этой

причине данное подпространство часто называют инвариантным.

Для иллюстрации двух подпространств в ПС химической системы рассмотрим такой пример. Пусть в двухкомпонентной системе протекает единственная реакция, описываемая уравнением: $aA = bB$. Тогда изображающая точка будет перемещаться из своего начального положения вдоль прямой с угловым коэффициентом $-b/a$ (рис. 4). В данном случае реакционное подпространство одномерно и совпадает с осью единственной химической переменной ξ . Дополнительным к реакционному подпространству является одномерное инвариантное подпространство, задаваемое осью η , перпендикулярной к оси ξ . Очевидно, что проекция произвольного вектора состава (\mathbf{n}), изображающего текущее состояние, на эту ось (\mathbf{n}_η) не может изменяться в ходе реакции ($\mathbf{n}_\eta = \text{const}$). Это условие эквивалентно заданию алгебраического уравнения прямой ξ , которое в данном случае имеет вид:

$$n_A = -(a/b)n_B + [n_A^\circ + (a/b)n_B^\circ]$$

Простым преобразованием это уравнение можно привести к форме линейной комбинации, построенной из текущих координат вектора состава:

$$\text{Inv} \equiv bn_A + an_B = bn_A^\circ + an_B^\circ = \text{const}$$

Алгебраические конструкции типа $\text{Inv} = bn_A + an_B$, представляющие собой комбинации изменяющихся в ходе реакции величин (n_A и n_B), но имеющие постоянное числовое значение, называются химическими инвариантами. Алгебраические выражения инвариантов легко находятся с помощью простых и общих алгоритмов линейной алгебры для систем любой сложности (см., например [1, 7]). В химическом плане каждый инвариант выражает характерный для данной системы вариант универсального закона сохранения числа атомов каждого сорта. В математическом отношении инвариант выражает линейную связь ($\text{Inv} = \alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \dots + \alpha_r n_r = \text{const}$) и поэтому определяет в ПС подпространство с размерностью меньшей на единицу — гиперплоскость. В силу отмеченного выше закона сохранения траектория реакции должна полностью лежать в каждой из этих гиперобластей, поэтому реакционное подпространство представляет собой их пересечение.

Рассмотрим два примера. В качестве первого возьмем систему, в которой протекает реакция синтеза аммиака $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$. В данной системе имеются два сорта атомов — водород и азот, поэтому можно написать два уравнения, выражающие количества атомов

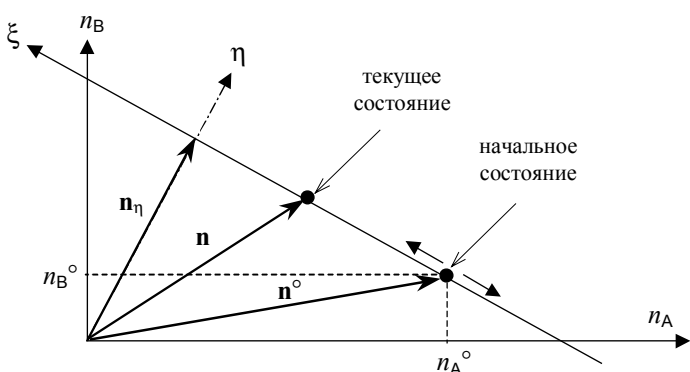


Рис. 4. Реакционное и инвариантное подпространства в двумерном пространстве составов

через количества содержащих их молекул:

$$n(\text{H}) = \text{Inv}_1 = 2n(\text{H}_2) + 3n(\text{NH}_3)$$

$$n(\text{N}) = \text{Inv}_2 = 2n(\text{N}_2) + n(\text{NH}_3)$$

Пространство составов этой системы трехмерно, а каждому инварианту соответствует двумерная плоскость. Эти двумерные плоскости пересекаются по прямой ξ , представляющей собой единственную траекторию иллюстрируемой реакции. В действительности инвариантов бесконечно много, так как любая линейная комбинация двух постоянных величин:

$\text{Inv}_i = \mu_{i1} \cdot \text{Inv}_1 + \mu_{i2} \cdot \text{Inv}_2$ также является постоянной. Другими словами, в данном случае множество инвариантов представляет собой двумерное линейное пространство (характеризуемое двумерным набором неопределенных множителей μ_{i1} и μ_{i2}), которое можно изобразить перпендикулярной к прямой ξ плоскостью и которое эквивалентно введенному выше инвариантному подпространству ПС.

Второй пример — трехкомпонентная система, в которой может протекать процесс изомеризации согласно стехиометрической схеме $A = B = C$. В данном случае атомный состав всех молекул-реагентов одинаков, поэтому уравнение закона сохранения для любого сорта атомов (k) будет иметь один и тот же вид: $\text{Inv}_k = \text{Inv} = (n_A + n_B + n_C)$. Ясно, что k двумерных плоскостей, задаваемых уравнениями инвариантов, будут совпадать друг с другом, а следовательно и с реакционным подпространством. Любая из возможных траекторий химического превращения будет лежать именно в этой плоскости. Полную совокупность инвариантов для данной системы можно получить с использованием только одного неопределенного коэффициента $\text{Inv}_i = \mu_i \cdot \text{Inv}$. Очевидно, что эта совокупность представляет собой одномерное линейное пространство, которое можно изобразить в виде прямой, перпендикулярной к плоскости реакционного подпространства, и которое соответствует одномерному инвариантному подпространству.

Углубление в анализ модели ЛП открывает новые, дополнительные возможности и направления в применении этой модели в химии.

Во-первых, несмотря на то, что абстрактная математическая структура всех ПС одинакова, безотносительно к химической природе составляющих систему веществ, способ расщепления ПС на два подпространства — реакционное и инвариантное определяется способностью входящих в систему веществ химически взаимодействовать между собой, и в результате появляется возможность объективного описания некоторых аспектов реакционной способности химических веществ.

Во-вторых, введение новой характеристики химической системы — совокупности химических инвариантов $\{\text{Inv}_i\}$ дает удобный способ классификации химических систем по типам возможных химических превращений в них. Химические инварианты благодаря своему постоянству могут применяться для решения ряда задач. Например, систематические отклонения инвариантов от постоянных значений свидетельствуют о протекании в системе побочных неучтенных реакций, а полностью случайные отклонения — о правильности выбранной стехиометрии. В последнем случае дисперсии инвариантов мо-

гут служить надежным показателем точности экспериментальных средств наблюдения за ходом реакции.

Система инвариантов является глобальной и взаимосвязанной характеристикой химической системы в целом, и поэтому позволяет получить о ней более адекватное представление, чем перечень конкретных реакций.

Операторы эволюции

Методика описания химических реакций на базе универсальной модели ЛП может быть представлена вытекающим из нее рядом более частных моделей, важной из которых является оператор. В абстрактном векторном пространстве операторы используются двояким образом: 1) оператор сдвига F_{ab} переводит вектор-образ (a) в вектор-образ (b), 2) оператор преобразования координат $G_{ee'}$ устанавливает соответствие между координатами одного и того же вектора в двух разных базисах:

$$b = F \cdot a; (a)_e = G \cdot (a)_{e'}$$

В химии могут применяться оба типа операторов. Рассмотрим систему с единственной реакцией и последовательность ее состояний, для которых значения химической переменной отличаются на единицу. Все эти состояния можно получить последовательным применением оператора сдвига $F_{\Delta\xi}$:

$$n_{\xi=0} \xrightarrow{F_{\Delta\xi}} n_{\xi=1} \xrightarrow{F_{\Delta\xi}} n_{\xi=2} \xrightarrow{F_{\Delta\xi}} \dots$$

Ясно, что действие этого оператора сводится к приращению к вектору-прообразу одного и того же вектора сдвига $\Delta\xi$, в результате чего конец вектора состава постепенно перемещается вдоль прямолинейной траектории (оси ξ) реакции. Легко видеть, что каждому направлению (оси) в пространстве составов можно сопоставить такой оператор сдвига. Величину сдвига $\Delta\xi$ можно выбрать любой, в том числе и бесконечно малой: $\Delta\xi = d\xi$. Операторы бесконечно малых сдвигов, часто называемые инфинитезимальными, играют важную роль в модели ЛП. В частности, в механике операторы (F_{dx} , F_{dy} , F_{dz}) порождают такие важные величины как компоненты импульса (p_x , p_y , p_z).

Примером оператора второго типа служит стехиометрическая матрица. Как указывалось выше вектор сдвига Δ в химической системе можно задать двумя наборами координат:

$$(\Delta)_n = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_r)$$

«вещественное» представление

$$(\Delta)_\xi = (\Delta\xi_1, \Delta\xi_2, \dots, \Delta\xi_m)$$

«реакционное» представление

Поскольку речь идет об одном и том же векторе, эти два набора чисел однозначно взаимосвязаны, что можно выразить операторным или матричным равенством:

$$(\Delta)_n = R \cdot (\Delta)_\xi \leftrightarrow \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \dots \\ R_{21} & R_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta\xi_1 \\ \Delta\xi_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Из этого выражения видно, что каждый из элементарных сдвигов вдоль координатных осей (Δn_1 , Δn_2 ...) представляется в виде суперпозиции других сдвигов —

вдоль осей химических переменных ($\Delta\xi_1$, $\Delta\xi_2$, ...). Коэффициенты R_{ij} показывают вклад каждой j -ой реакции в суммарное изменение количества i -го вещества, т.е. представляют собой обычные стехиометрические коэффициенты реакции. Отметим, что матрица оператора R называется стехиометрической, поскольку каждый ее столбец состоит из стехиометрических коэффициентов одной из реакций.

На первый взгляд такой оператор не дает ничего нового, по сравнению с традиционным описанием стехиометрических соотношений. Тем не менее, он содержит дополнительную информацию, так как совокупность стехиометрических коэффициентов, составляющих матрицу оператора R , определенным образом упорядочена. Например, величина определителя этой матрицы ($\det R$) дает представление о взаимной ориентации осей химических переменных в ПС: максимальное значение определителя соответствует взаимно ортогональному расположению этих осей.

Рассмотрим более подробно один из типов оператора сдвига — оператор эволюции U_Δ , осуществляющий сдвиг вдоль оси времени:

$$n_{t=0} \xrightarrow{U_\Delta} n_{t=\Delta} \xrightarrow{U_\Delta} n_{t=2\Delta} \xrightarrow{U_\Delta} \dots$$

Если выбрать достаточно малый промежуток времени Δ , то таким способом можно построить траекторию химического превращения весьма точно. Таким образом, с помощью оператора эволюции можно описывать химические превращения во времени, и, следовательно, он заключает в себе (в свернутом виде) информацию о кинетике химического превращения.

Чтобы можно было применять оператор эволюции для описания химических реакций, необходимо знать его явный вид. Для этого обычно используют матричные представления: всякому оператору, действующему в линейном пространстве, можно сопоставить квадратную матрицу, осуществляющую преобразование координат вектора-прообраза в координаты вектора-образа. Соответственно, оператору эволюции, действующему в пространстве составов, можно сопоставить квадратную матрицу, которая преобразует друг в друга векторы состава:

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ \dots \\ n_r \end{pmatrix}_{t+\Delta} = \begin{pmatrix} U_{11} & \dots & U_{r1} \\ \dots & \dots & \dots \\ U_{1r} & \dots & U_{rr} \end{pmatrix}_\Delta \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ \dots \\ n_r \end{pmatrix}_t \quad (1)$$

Здесь следует подчеркнуть важный момент: матрица оператора эволюции может быть найдена посредством специальной статистической обработки экспериментальных кинетических данных.

В общем случае оператор эволюции сам может зависеть от времени. Тогда его матричные элементы будут функциями времени t , которые можно с достаточной (для химических целей) точностью аппроксимировать, например, полиномами от t . Существует, однако, обширный класс химических систем — линейные, для которых матричные элементы оператора эволюции являются просто числами [5]. В дальнейшем изложении подразумеваются только линейные системы, поскольку для них модель оператора эволюции приводит к простым и наглядным результатам (многие из этих результатов можно обобщить и на нелинейные системы).

Явный вид матричных элементов оператора эволюции можно выявить и теоретическим путем. Очевидно,

что при стремлении временного сдвига к нулю ($\Delta \rightarrow 0$) матрица оператора эволюции должна стремиться к единичной матрице $U_{ij} \rightarrow \delta_{ij}$, поскольку в этом случае никакого изменения вектора состояния не происходит. При бесконечно малом сдвиге ($\Delta = dt$) можно разложить матричные элементы U_{ij} по степеням dt и ограничиться линейным членом. Тогда получим:

$$U_{ij} = \delta_{ij} + (dU_{ij}/dt) \cdot dt$$

Подставив эти выражения в уравнение (1), после небольших преобразований получим систему линейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n_1 \\ \dots \\ n_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & \dots & K_{r1} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{1r} & \dots & K_{rr} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ \dots \\ n_r \end{pmatrix} \quad (2)$$

где $K_{ij} = dU_{ij} / dt$.

Эту систему можно записать в компактной операторной форме:

$$\frac{dn}{dt} = Kn \quad (2a)$$

Таким образом, в дополнение к интегральному оператору U может существовать дифференциальный оператор эволюции K . Переход к дифференциальной форме уравнения эволюции дает возможность ввести обобщенное понятие скорости процесса w :

$$w = \frac{dn}{dt} = Kn \quad (3)$$

Это понятие отличается от общепринятого понятия скорости химической реакции (V) тем, что относится к химическому процессу в целом, а не к отдельной химической реакции. Скорость химической реакции в математическом отношении представляет собой скалярную величину и имеет единственное числовое значение ($V_n = \pm dn/dt$, $V_c = \pm dc/dt$ или $V_\xi = d\xi/dt$, в зависимости от принятого определения). Скорость химического превращения — это вектор, который задается набором нескольких чисел-координат:

$w = (V_{n1}, \dots, V_{nr}) = (V_{\xi1}, \dots, V_{\xi r})$ и может быть охарактеризован модулем $|w|$ и направлением (ориентацией) в ПС. Это дает определенные операционные преимущества при описании и исследовании сложных химических процессов. Вместе с тем, векторное представление скорости в химии позволяет лучше согласовать его с аналогичным понятием скорости в механике.

При условии постоянного объема химической системы ($V = \text{const}$) входящие в уравнения (2) количества веществ (число молей) можно заменить на молярные концентрации ($c = n / V$):

$$\frac{dc}{dt} = Kc \quad (2-б)$$

В таком виде уравнение (3) становится по форме похожим на обычные уравнения химической кинетики, т.е. выражает скорость превращения через текущие концентрации реагентов. Однако смысл уравнения (2-б) несколько иной. В формальной кинетике скорость реакции определяется через произведение константы скорости и концентрационной функции:

$$V_c = \pm dc/dt = k \cdot \varphi(c_1, c_2, \dots) \quad (4)$$

При этом явный вид функции $\varphi(c_1, c_2, \dots)$ выводится на основе дополнительных, обычно физических, предположений (например, из теории столкновений частиц или из формы выражения для константы равновесия). В рамках модели ЛП форма кинетического уравнения (2-б) определяется без каких-либо дополнительных предположений. Кроме того, если кинетическое уравнение в формальной кинетике представляет собой в сущности лишь формулу для расчета конкретных числовых значений скорости, то уравнение (2-б) имеет более богатое содержание, поскольку выражает закономерную связь между векторной скоростью превращения (dc/dt) и текущим состоянием системы (вектором c). Это позволяет рассматривать кинетические уравнения типа (2-б) как разновидность уравнений состояния, а скорость превращения — как параметр состояния.

Еще одно преимущество операторного формализма связано с тем, что матрицы операторов, являясь сложными объектами, обладают рядом специфических характеристик.

Во-первых, это характеристики-числа, которые по определенным правилам вычисляются через матричные элементы. Примерами могут служить определитель (Det), след (Sp) и др.

Во-вторых, это спектральные характеристики, включающие собственные векторы и собственные значения. Ясно, что все эти характеристики операторов эволюции можно автоматически перенести на описываемые ими химические процессы. Рассмотрим возможные направления в применении спектральных характеристик оператора эволюции.

Собственные векторы оператора F , действующего в линейном пространстве, можно определить с помощью «уравнения на собственные значения»: $Ff = ff$. Запись этого уравнения означает, что действие оператора F на собственный вектор f сводится к умножению этого вектора на некоторое число f , которое и является собственным значением, ассоциированным с данным собственным вектором. На самом деле каждый собственный вектор — это лишь конкретный представитель некоторого одномерного подпространства (ось, луч), поскольку умножение его на произвольный числовой множитель μ не нарушает равенства в «уравнении на собственные значения»: $F(\mu f) = f(\mu f)$. Поэтому правильнее говорить о собственных подпространствах оператора. Любой вектор, принадлежащий собственному подпространству, при действии оператора эволюции остается внутри этого подпространства. За исключением некоторых особых случаев, число собственных подпространств оператора эволюции равно размерности ПС.

Таким образом, с каждым оператором эволюции можно связать набор собственных векторов и собственных значений ($Uu_i = \lambda u_i$ и $Ku_i = \lambda u_i$). Заметим, что собственные векторы операторов U и K совпадают, тогда как наборы собственных значений различны, поскольку матричные элементы интегрального оператора U_Δ зависят от выбранной величины сдвига Δ :

$$\Delta = \exp(\Delta \cdot \lambda) \text{ или } \lambda = (1/\Delta) \ln \Delta.$$

Подставив выражение $Ku_i = \lambda u_i$ в (2-а), получим обычное дифференциальное уравнение: $du_i/dt = \lambda_i u_i$, все решения которого будут иметь следующий стандартный вид:

$$u_i = u_{i0} \cdot \exp(\lambda_i t) = (u_{10}, u_{20}, \dots, u_{r0}) \cdot \exp(\lambda_i t) \quad (5)$$

Такая форма отражает то обстоятельство, что в ходе эволюции системы (химического превращения) собст-

венные векторы оператора эволюции могут изменять только свою длину, тогда как их ориентация в пространстве составов полностью сохраняется.

Уравнение (5) можно записать также в форме стандартного релаксационного уравнения, если заменить собственные значения обратными им величинами $\tau_i = -1/\lambda_i$, которые представляют собой времена релаксации:

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{u}_{i0} \cdot \exp(\lambda_i t) = \mathbf{u}_{i0} \cdot \exp(-t/\tau_i) \quad (5-a)$$

Это означает, что длина (модуль) любого собственного вектора оператора эволюции изменяется по простому релаксационному закону.

Отсюда ясно, что всякому собственному вектору соответствует координатная ось в ПС (прямолинейная траектория), поэтому временную эволюцию любого собственного вектора можно рассматривать как особую разновидность химической реакции. Здесь можно отметить тесную аналогию с рядом механических задач, две из которых хорошо известны большинству химиков. Это задачи о многомерном гармоническом осцилляторе и о стационарных состояниях атома водорода (подчеркнем, что обе задачи относятся к тому же типу линейных систем). Операторная форма уравнений эволюции в этих задачах имеет вид:

$$\frac{d^2 \mathbf{q}}{dt^2} = \Omega^2 \mathbf{q} \quad (\mathbf{q} \text{ — вектор смещений})$$

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H\psi \quad (\psi \text{ — волновая функция})$$

Собственные векторы оператора эволюции осциллятора Ω^2 представляют собой нормальные колебания, а собственные векторы гамильтониана H — стационарные состояния атома, т.е. атомные орбитали. По аналогии с механикой химические превращения, прямолинейные траектории которых задаются собственными векторами оператора эволюции, целесообразно назвать нормальными реакциями.

Аналогия с механикой простирается весьма далеко. Отметим наиболее существенные аспекты. Во-первых, эволюция во времени собственных векторов всех трех операторов (K , Ω^2 , H) описывается однотипными уравнениями:

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_j^0 \cdot \exp(\lambda_j t), \quad \mathbf{Q}_j = \mathbf{Q}_j^0 \cdot \exp(i\omega_j t)$$

$$\text{и } \psi_j = \psi_j^0 \cdot \exp[i(E_j/\hbar)t]$$

Во всех трех случаях скорость эволюции определяется единственным параметром — временем релаксации $\tau = -1/\lambda$ для нормальных реакций, собственной частотой ω для нормальных колебаний, энергией E для АО. Все эти три параметра (τ , ω , E) не зависят от начальных условий, а определяются внутренним устройством, природой системы. Так, собственные частоты осциллятора можно рассчитать, зная соответствующие массы и коэффициенты элементов осциллятора. Это позволяет надеяться на то, что существует принципиальная возможность априорного расчета времен релаксации

химической системы на основе свойств входящих в нее веществ.

Во-вторых, все три типа собственных векторов можно охарактеризовать ориентацией в пространстве состояний, которое задается набором чисел-координат относительно некоторого базиса. Так, валентное нормальное колебание можно задать линейной комбинацией изменений длин связей: $\mathbf{Q} = \sum C_i \Delta l_i$. В механических задачах такой набор координат (чисел C_i) часто рассматривается как особая характеристика, называемая пространственной формой. В качестве примера на рис. 5 приведены формы валентных нормальных колебаний молекулы воды. Располагая координатами вектора $\mathbf{u}_i^0 = (u_{i1}^0, u_{i2}^0, \dots, u_{ir}^0)$, соответствующей нормальной реакции также можно приписать пространственную форму, которую удобно изображать графически (см. рис. 5). Видно, что форма представленной реакции характеризуется определенной узловой структурой, которая может давать важную информацию, аналогично узловой структуре нормальных колебаний и АО. Так, хорошо известно существование связи между числом узлов нормальных колебаний и АО и их энергиями. Соответственно, число узлов нормальной реакции может быть определенным образом связано с ее скоростью (или временем релаксации).

Благодаря наличию единственного частотного параметра (для химической реакции, осциллятора и атома водорода соответственно τ , ω , E/\hbar), форма собственных векторов (\mathbf{u}_j^0 , \mathbf{Q}_j^0 и ψ_j^0) во всех трех случаях сохраняется во времени. В частности, благодаря именно этому обстоятельству орбитали и нормальные колебания могут эффективно описываться с помощью неприводимых представлений точечных групп симметрии, а их формы могут находиться априорно на основании анализа симметрии системы. Так, форма шаровых АО атома водорода (s , p , d , f и т.д.) полностью определена точечной группой симметрии сферического атома (шара). Не исключено, что и для химических систем удастся найти аналогичный способ описания и анализа форм нор-

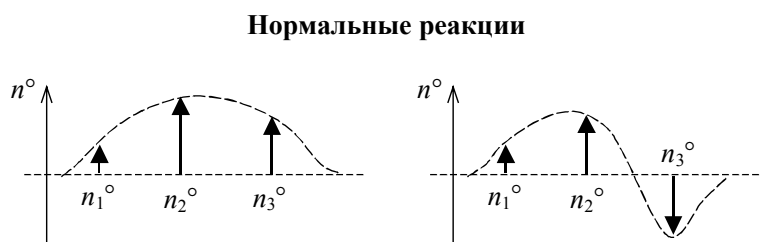
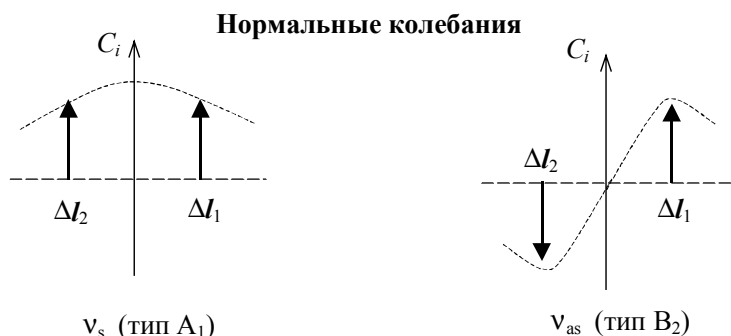


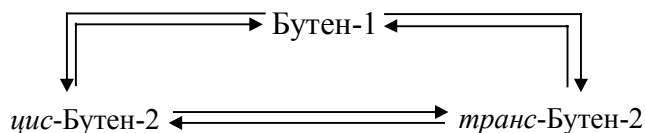
Рис. 5. Примеры форм нормальных колебаний (молекула воды) в базисе «валентных смещений» и нормальных реакций (трехкомпонентная система) в «вещественном» базисе

мальных колебаний, основанный на теории групп симметрии.

В-третьих, собственные векторы оператора образуют специальный базис в пространстве состояний, удобный для представления произвольных состояний в виде линейных комбинаций. Так, любое колебание многомерного осциллятора может быть представлено как суперпозиция нормальных колебаний. В результате сам осциллятор может рассматриваться как совокупность нескольких подсистем — одномерных «нормальных осцилляторов», каждый из которых движется самостоятельно и независимо от остальных. Аналогично, произвольное химическое превращение в системе может быть представлено суперпозицией нормальных реакций, в результате чего сама химическая система может рассматриваться как совокупность подсистем — «элементарных релаксаторов», каждый из которых эволюционирует по направлению к равновесному состоянию самостоятельно и независимо от остальных. Другими словами, состав химической системы можно определить не только через список веществ и их количества, но и через список элементарных релаксаторов и степени их возбуждения (отклонения от равновесия).

Рассмотренная аналогия между химическими и механическими процессами эволюции отнюдь не случайна и полностью обусловлена использованием одной и той же математической модели — векторного пространства для описания как химических, так и механических (квантомеханических) состояний. Этот вывод, как и описанные выше результаты, разумеется, справедлив только для линейных задач (реакции первого порядка, гармонические колебания и т.д.). Но надо иметь в виду, что такие линейные модели составляют во многих случаях основу для описания более сложных систем. Так, в химии точная, но неудобная табличная форма хартри-фоковских АО многоэлектронных атомов обычно заменяется более наглядными аппроксимациями (слейтеровские АО и др.), которые строятся на основе именно водородоподобных АО. Поэтому модели нормальных колебаний или АО атома водорода, несмотря на их идеальность, играют важную роль, что дает основание надеяться на полезность и перспективность модели оператора эволюции в описании химических превращений.

Возможности операторного формализма в химии покажем на примере процесса изомеризации бутенов [11]. Нами были обработаны совокупности экспериментальных данных для системы, в которой с участием различных гетерогенных катализаторов протекает газофазный процесс изомеризации бутенов:



Данная система относится к линейному типу. Пространство составов трехмерно и оно распадается на двумерное реакционное и одномерное инвариантное подпространство. Оператор эволюции имеет три собственных вектора, два из которых принадлежат реакционному подпространству и один — инвариантному. Соответственно, система может быть представлена в виде совокупности трех независимых элементарных релаксаторов, каждому из которых соответствует свое время релаксации.

Времена релаксации. Из трех времен релаксации для данного процесса одно — τ_1 , ассоциированное с собственным вектором, принадлежащим инвариантному подпространству, бесконечно велико (данный вектор, естественно, не изменяется в ходе реакции). Два других времени релаксации зависят от температуры, причем эта зависимость хорошо описывается уравнениями аррениусовского типа: $\tau = \tau^0 \exp(E_a/RT)$. Отношение двух времен релаксации τ_2/τ_3 от температуры практически не зависит, но зависит от типа используемого катализатора:

Катализатор	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)/\text{SiO}_2$	$\text{MgSO}_4/\text{SiO}_2$	KY-23	Al_2O_3
τ_2 / τ_3	1,3	4,35	18,5	1,8

Из этих данных ясно видны характерные различия в значениях отношения τ_2/τ_3 . Так, для обоих катализаторов на основе алюминия это отношение практически одинаково, для магниевого катализатора оно существенно выше. Катионит KY-23 в этом плане резко отличается от других катализаторов: в его присутствии две кинетические подсистемы — элементарные релаксаторы сильно различаются по скорости релаксации. Различия в скоростях может свидетельствовать и о различиях в микроскопическом механизме химического превращения. Особое положение катионита KY-23 в ряду катализаторов обусловлено его принципиальными структурными отличиями: это полимерная система и она более восприимчива к воздействию внешних факторов, чем минеральные каркасы оксидов алюминия и кремния.

Коэффициенты формы элементарных релаксаторов. Координаты (коэффициенты формы) элементарных релаксаторов $\mathbf{R}_i = (R_{i1}, R_{i2}, R_{i3})$ для процесса изомеризации бутенов с участием различных катализаторов, выраженные в относительных единицах, приведены на рис. 6. Анализ приведенных данных показывает высокую чувствительность коэффициентов формы и узловой структуры элементарных релаксаторов к химической природе катализатора. Исключением является только первый релаксатор \mathbf{R}_1 , поскольку его форма отвечает равновесному составу системы. В соответствии с требованиями термодинамики катализатор не может оказывать существенного влияния на равновесный состав. Наблюдаемые на рис. 6-А небольшие различия обусловлены, вероятно, экспериментальными погрешностями, либо различиями в адсорбционной способности твердых катализаторов.

Из рис. 6-Б видно, что для второго релаксатора узловая структура не зависит от химической природы катализатора, но наблюдаются существенные различия в относительной величине коэффициентов формы. Для третьего релаксатора (рис. 6-В) имеют место различия в узловой структуре. Во всех случаях первый коэффициент R_{31} положителен, второй R_{32} — отрицателен. Для катализаторов на основе алюминия форма релаксатора содержит два узла, тогда как для двух остальных катализаторов — один узел. Это может свидетельствовать в пользу того, что механизм действия катализаторов на основе алюминия принципиально отличается от механизма действия магниевого катализатора и полимерного катионообменника. Высокая чувствительность формы релаксаторов к типу катализатора позволяет надеяться на возможность использования ее для анализа и исследования некоторых тонких эффектов каталитического действия, связанных с химической природой катализа-

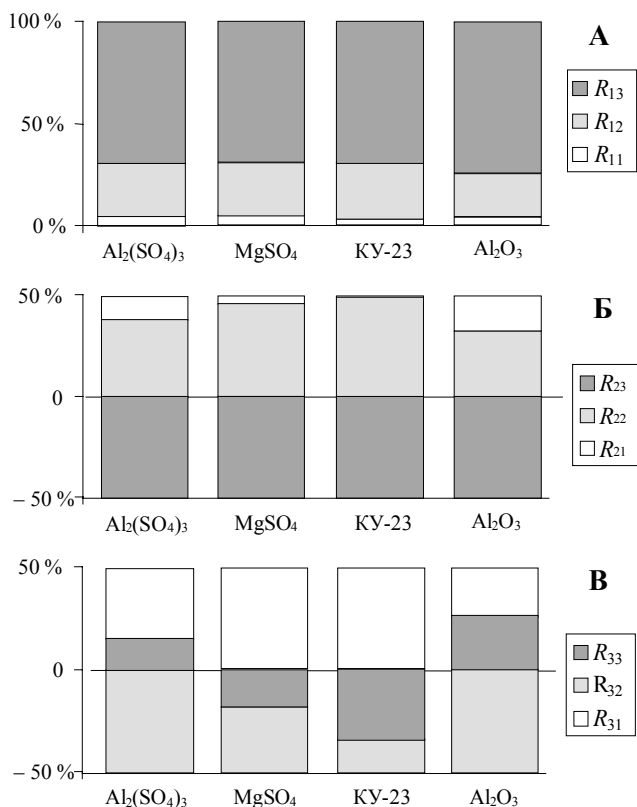


Рис.6. Коэффициенты формы элементарных релаксаторов для реакции изомеризации бутенов с участием различных гетерогенных катализаторов. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

тора, его пористой структурой и механизмом каталитической реакции.

В заключение данного раздела отметим, что между механическими и химическими задачами есть не только аналогии, но и глубокое различие: механическая эволюция описывается дифференциальными уравнениями второго порядка, а химическая релаксация — уравнениями первого порядка. В результате собственные векторы операторов Ω^2 и H выражаются через периодические функции времени (комплексные экспоненты), а собственные векторы оператора K — через монотонные функции времени (действительные экспоненты).

Траекторно-изохронные карты

Модель линейного пространства обладает важной особенностью, а именно, глобальностью. Простой иллюстрацией этого может служить операторный формализм, естественно возникающий в рамках модели ЛП. Например, сравнивая уравнения (2-б) и (4), можно заключить, что оператор K исполняет роль, аналогичную роли формально кинетической константы скорости k . Однако вектор скорости w характеризует химическое превращение в целом, а не какую-либо отдельную реакцию. Следовательно, оператор K соединяет в себе все отдельные константы скорости, автоматически учитывая имеющиеся между ними взаимосвязи, т.е. представляет собой глобальную характеристику химического процесса в целом.

Можно выделить и менее очевидные, но и более важные аспекты глобального характера модели ЛП. Обычный подход к исследованию химических превращений сводится к заданию начального состояния системы и более или менее детальному прослеживанию

изменений химического состава во времени. Анализ и обобщение получаемых таким путем результатов приводит к установлению важных закономерностей, таких как кинетическое уравнение, зависимости скорости реакции от природы растворителя, катализатора, температуры и других факторов, тип механизма и т.д.

При переходе к модели пространства составов становится понятно, что все такие закономерности неизбежно имеют «одномерный» характер, поскольку относятся к одной конкретной траектории и описывают некоторые эффекты при движении изображающей точки вдоль данной траектории. Модель ПС включает в себя все доступные для данной системы состояния. Поэтому она позволяет рассматривать сразу все возможные траектории в их совокупности. Для конкретности изложения снова обратимся к системе, в которой протекает процесс изомеризации бутенов. Пространство составов этой системы трехмерно, и каждый вектор состава задается тремя координатами (n_1, n_2, n_3). Помимо очевидного ограничения $n_i \geq 0$, в данной системе имеется еще одно, связанное с ее стехиометрией: $n_1 + n_2 + n_3 = n_1^{\circ} + n_2^{\circ} + n_3^{\circ} = \text{const}$. Это один из примеров химического инварианта. В дальнейшем для определенности будем считать, что $\text{const} = 1$. Уравнение $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ описывает в модели пространства составов плоскость, отсекающую на осях координат отрезки единичной длины.

Совокупность доступных состояний (составов) системы представляет собой некоторый симплекс — правильный треугольник, который поэтому удобнее рассматривать на плоскости. Вид такого симплекса для системы бутенов представлен на рис. 7. Перемещение изображающей точки в ходе химического превращения даст плоскую траекторию, целиком лежащую внутри симплекса. Поскольку любая точка симплекса может быть выбрана как начальная, внутри симплекса получится совокупность траекторий, выходящих из разных точек, но заканчивающихся в одной, соответствующей равновесному составу. Типичный вид такой совокупности траекторий представлен на рис. 8. На этом же рисунке указаны оси трех химических переменных ξ_{12} , ξ_{13} и ξ_{23} и двух нормальных реакций η_2 и η_3 . (Третья нормальная реакция — мнимая, так как ее траектория η_1 лежит в инвариантном подпространстве, пересекая плоскость симплекса в точке равновесия.) Отметим важную особенность — разные траектории нигде не пересекаются. Другими словами, через каждую точку внутри симплекса проходит только одна траектория, что требует принцип причинности: воспроизведение начального состава влечет за собой однозначное воспроизведение траектории.

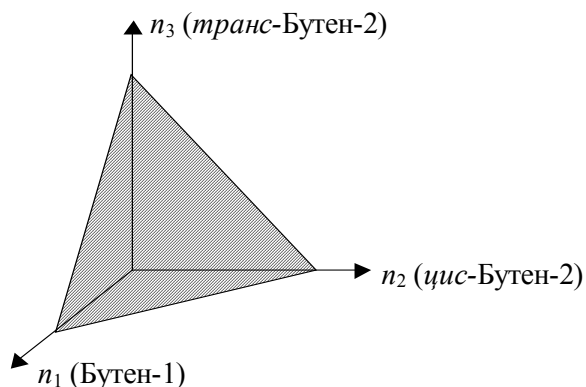


Рис. 7. Симплекс реакционного подпространства для системы, в которой протекает процесс изомеризации бутенов

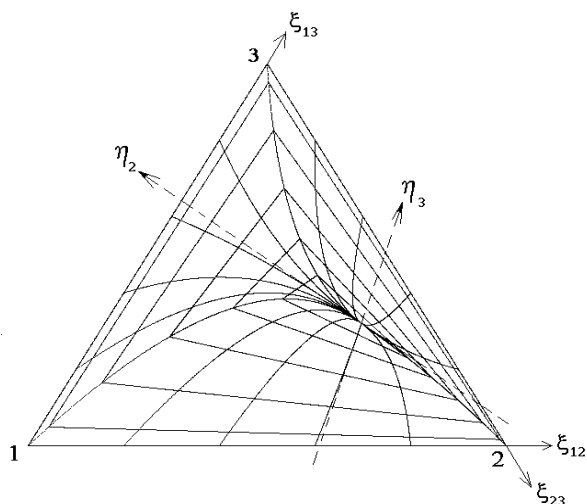


Рис. 8. Совокупность траекторий в симплексе — траекторно-изохронная карта для системы, в которой протекает процесс изомеризации бутенов (времени, соответствующие приведенным изохронам, относятся как 1:4:9:16:25).

Построение по данным работы [5]. ξ_{12} , ξ_{13} , ξ_{23} — оси химических переменных, η_2 , η_3 — оси нормальных реакций

Рассмотрим в качестве начальных состояний ($t = 0$) все точки, образующие границу симплекса. На каждой траектории отметим точку, соответствующую некоторому заданному моменту времени $t = t'$, одинаковому для всех траекторий. Ясно, что такие точки всех траекторий образуют замкнутый контур, напоминающий по форме контур симплекса. Такой геометрический объект можно назвать *изохроной*, поскольку он характеризуется единственным параметром — t' . Очевидно, что изохрон можно построить сколько угодно (некоторые из них приведены на рис. 8). Совокупность изохрон можно рассматривать как последовательную эволюцию контура симплекса, который с течением времени, постепенно изменяя свою форму и ориентацию, стягивается к изображающей точке равновесного состояния. Эта эволюция описывается операторным уравнением: $d\{\mathbf{n}\}/dt = K\{\mathbf{n}\}$, где символом $\{\mathbf{n}\}$ обозначена совокупность векторов состава по границе симплекса.

Подобно траекториям, разные изохроны не пересекаются. Поэтому совокупности траекторий и изохрон образуют специфическую координатную сетку, которая позволяет задавать положение любой точки в симплексе двумя числами: номером траектории (k) и временным параметром (t'). По этой причине такую совокупность целесообразно назвать *траекторно-изохронной картой* системы. Ясно, что карта дает не только детальное, но и целостное представление о реакционной способности химической системы. На такой карте можно исследовать закономерности не только «вдоль», но и «поперек» траекторий, и даже вдоль бесконечного числа комбинационных направлений. Это заметно расширяет традиционную методологию исследования химических процессов. Можно ввести новые характеристики реакции, изучаемые в зависимости от времени («вдоль» траектории): длину траектории, кривизну траектории, положение центра радиуса кривизны и т.д. Кроме того, можно ввести совершенно новые характеристики системы в целом, которые не имеют смысла по отношению к отдельным реакциям (траекториям): площади, длины сторон и внутренние углы изохрон, углы поворота сто-

рон изохроны относительно симплекса и т.д. Задачи, включающие эти характеристики, могут привести к неожиданным результатам. Так, нами показано (методом компьютерного моделирования), что форма изохроны зависит от кинетических порядков протекающих в системе реакций [11]. Если все реакции имеют первый порядок, стороны изохроны представляют собой отрезки прямых и описываются линейными уравнениями. Если хотя бы одна из реакций имеет второй порядок, стороны изохрон криволинейны и точно описываются кривыми второго порядка — эллипсами и гиперболами (коэффициенты корреляции не ниже 0,999). Поскольку, с одной стороны, изохрону легко построить на основании экспериментальных данных, а с другой стороны, в большинстве случаев отличить прямую от кривой не представляет труда, использование изохрон приводит к простому способу оценки кинетических порядков реакций.

Векторные поля

Располагая оператором эволюции K , каждой точке симплекса можно сопоставить вектор скорости $\mathbf{w}_i = K\mathbf{n}_i$. Это дает возможность построить над симплексом векторное поле, которое удобно выразить в ортогональной декартовой системе координат $\mathbf{w} = \mathbf{w}(x, y)$.

Поскольку в рамках модели пространства составов каждое состояние системы характеризуется вполне определенным химическим составом, ему можно приписать набор термодинамических характеристик, из которых наиболее полезной (в химическом аспекте) является энергия Гиббса. Она может быть элементарно рассчитана по уравнению $G = \sum (\mu_i \cdot n_i)$, где n_i — числа молей веществ-компонентов, μ_i — их химические потенциалы. Выполнив такой расчет для всех точек симплекса, получим потенциальное поле свободной энергии, которое можно описать функцией типа $G = G(x, y)$ или геометрически в виде поверхности потенциальной энергии (ППЭ), обладающей единственным минимумом над равновесной точкой. Эту поверхность удобно описывать стандартным набором линий уровня (эквипотенциальных кривых) и ортогональных к ним векторных линий, покрывающих весь симплекс. В математическом отношении совокупность векторных линий и линий уровня аналогична совокупности кинетических характеристик — траекторий и изохрон, и образует термодинамическую карту системы. Пример такой карты для реакционной системы бутенов приведен на рис. 9. Термодинамические карты можно рассмотреть и с дифференциальной точки зрения, а именно, в каждой точке симплекса можно определить вектор химического сродства ($\mathbf{A} = -\text{grad } G$), который всегда направлен по касательной к векторной линии, и соответственно ортогонально к линии уровня.

Таким образом, получаем два векторных поля — поле скоростей $\mathbf{w} = \mathbf{w}(x, y)$ и поле химического сродства $\mathbf{A} = \mathbf{A}(x, y)$, определенные над одним и тем же симплексом. Оперирование векторными полями открывает некоторые перспективы. Во-первых, можно попытаться установить явную математическую форму связи между скоростями и силами: $\mathbf{w}(x, y) = \mathcal{R}\mathbf{A}(x, y)$, где \mathcal{R} — некоторый тензор, и тем самым внести вклад в старую, но до сих пор нерешенную проблему создания химической динамики. Во-вторых, можно ввести новые типы параметров, характеризующих как термодинамические свойства системы, так и ее кинетическое поведение.

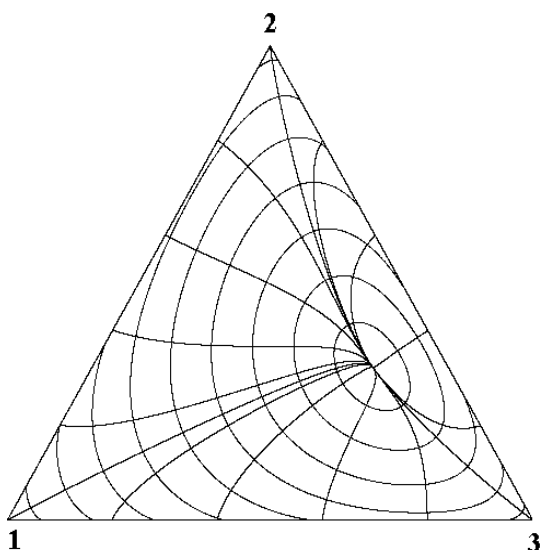


Рис. 9. Термодинамическая карта для системы с реакциями изомеризации бутенов:

1 — бутен-1; 2 — цис-бутен-2; 3 — транс-бутен-2, 230 °С. Построена по данным работы [5]

1. Дифференциальные величины дивергенции (Div) и ротора (Rot), определенные в каждой точке симплекса. Дивергенция образует скалярное поле над симплексом, а ротор — векторное поле (для систем данного типа вектор ротора направлен всегда перпендикулярно плоскости симплекса).

2. Интегральные величины потока (Pot) и циркуляции (Cir) векторов \mathbf{w} и \mathbf{A} относительно некоторого замкнутого контура (в качестве таких контуров естественно взять изохроны и линии уровня).

Определения и методы вычисления этих величин можно найти в математической литературе. Величины потоков, циркуляций, дивергенции и ротора были рассчитаны нами численными методами. В ряде случаев (для процессов изомеризации бутенов) удалось найти простые соотношения, связывающие эти величины с химическим составом и кинетическими характеристиками системы [12].

Дивергенция. Для поля химического сродства получено выражение:

$$\text{Div}(\mathbf{A}) = -RT(1/x_1 + 1/x_2 + 1/x_3)$$

где x_i — мольные доли бутенов.

Характерно, что в этой формуле наблюдается определенная симметрия относительно всех веществ-компонентов независимо от их природы и реакционной способности. Отсюда следует, что само поле дивергенции обладает симметрией относительно симплекса и, кроме того, не зависит от положения равновесной точки. Таким образом, дивергенция силового поля является скорее характеристикой стехиометрии системы, а не ее термодинамики.

Для поля скоростей получено соотношение:

$$\begin{aligned} \text{Div}(\mathbf{w}) &= (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) = \text{Sp}(\mathbf{K}) = \\ &= -(k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{32} + k_{31} + k_{13}) \end{aligned}$$

где λ_i — собственные значения оператора \mathbf{K} ; $\text{Sp}(\mathbf{K})$ — след матрицы оператора эволюции; k_{ij} — формально кинетические константы скоростей реакций изомеризации бутенов.

Ротор. Поле химического сродства является потенциальным в соответствии с его определением

$\mathbf{A} = -\text{grad } G$, поэтому $\text{Rot}(\mathbf{A}) = 0$ в любой точке симплекса и для любых систем.

Для поля скоростей ротор описывается выражением:

$$\text{Rot}(\mathbf{w}) = (1/\sqrt{3}) [(k_{21} - k_{12}) + (k_{32} - k_{23}) + (k_{13} - k_{31})]$$

Ненулевое значение ротора поля скоростей говорит о том, что это поле не является потенциальным и его нельзя рассматривать как градиент некоторого потенциала. Отсюда следует принципиальный вывод: скорость реакции не определяется однозначно какой-либо потенциальной силой, типом химического сродства, а должна зависеть от некоторых других факторов. Здесь уместно провести аналогию с электромагнетизмом: форма траектории движения электрически заряженных частиц определяется совокупным действием потенциальных кулоновских и вихревых магнитных сил.

Исследование нелинейных систем (перезтерификация диэтилоксалата спиртами) показало [12], что зависимость дивергенции и ротора поля скоростей от текущих концентраций реагентов характеризуется порядком меньшим на единицу, чем порядок кинетических уравнений. Так, для линейной системы эта зависимость отсутствует, а для системы с реакциями второго порядка зависимость имеет линейный характер по всем концентрациям.

Исследование интегральных характеристик векторного поля скоростей показало, что поток и циркуляция вектора скорости по контуру — изохроны, они закономерно изменяются во времени. В случае линейных систем (изомеризация бутенов) эта закономерность точно описывается стандартным релаксационным уравнением типа:

$$\text{Pot}(t) = \text{Pot}(0) \cdot \exp(-t/\tau) \text{ и } \text{Cir}(t) = \text{Cir}(0) \cdot \exp(-t/\tau)$$

Характерно, что в качестве времени релаксации в обоих случаях выступает величина, обратная дивергенции поля скоростей: $\tau = -1/\text{Div}(\mathbf{w})$.

Наличие таких зависимостей позволяет использовать интегральные полевые величины — потоки и циркуляции в качестве кинетических параметров глобального типа, характеризующих целый класс реакций. Дифференциальные полевые величины — дивергенция и ротор должны иметь несколько иной смысл, поскольку они не зависят от времени (для линейных систем). Отношение между этими двумя группами параметров такое же, как связь между скоростью реакции (которая изменяется в зависимости от времени и состава) и константой скорости (которая в идеале не должна зависеть ни от времени, ни от состава) в формально кинетической модели.

Характерной особенностью глобальных параметров является их небольшое число. Как интегральных, так и дифференциальных характеристик только две, тогда как формально кинетическая модель, например, системы с изомеризацией бутенов, включает в себя не менее шести элементарных реакций и для ее описания требуется, соответственно, задание как минимум шести скоростей и шести констант скоростей.

Таким образом, модель линейного пространства дает основу для введения в химию более частных моделей векторных полей (скоростей и химического сродства) и новых кинетических параметров глобального типа, которые могут оказаться полезными при решении многочисленных проблем, сопряженных с исследованием реакционной и каталитической способности химических веществ [13].

* * *

Структурные математические модели, подобные модели линейного пространства, могут широко применяться для эффективного решения задач во всех основных областях химии — стехиометрии, термодинамике, кинетике, катализе, исследовании химического строения и т.д. Особенно важная роль таких моделей — введение новых понятий, обогащающих химический язык и расширяющих операционные возможности химиков. Благодаря своей универсальности структурные математические модели устанавливают тесные связи между различными естественнонаучными дисциплинами, обеспечивая единство естествознания в целом. Внедрение в химию таких моделей, обладающих высокой степенью общности и структурированности представляется одним из наиболее перспективных направлений развития этой науки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976, 360 с.
2. Килерман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979, 352 с.
3. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980, 352 с.
4. Темкин М.И. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970.
5. Уэй Д., Претер Ч. В кн.: Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965, с. 68—288.
6. Соколов В.И. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, № 6, с. 971.
7. Бугаевский А.А. В кн.: Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982, с. 3—10.
8. Яблонский Г.С., Сливак С.И. Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977.
9. Лебедева С.Л., Островский Н.М., Сливак С.И. Кинетика и катализ, 1993, т. 34, № 1, с. 171—175.
10. Лебедева С.Л., Сливак С.И., Яблонский Г.С. Там же, 1993, т. 34, № 6, с. 1102—1107.
11. Шигабаева Г.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. Тюмень, ТюмГУ, 1998.
12. Паничев С.А., Дьячков С.А., Шигабаева Г.Н., Чупаева Н.В. Вестник ТюмГУ, 1998, № 2, с. 104—111.
13. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. Кинетика и катализ, 1993, т. 34, № 3, с. 445—462.