ЛИТЕРАТУРА

1. **Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова.** Докл. АН СССР, 1953, **92**, 2, 353.
2. **М. Г. Слинько, В. С. Бесков, А. Н. Дубяга.** Докл. АН СССР, 1972, **204**, 5, 1177.
3. **В. В. Барелко, Ю. Е. Володин.** Докл. АН СССР, 1973, **211**, 5, 1373.
4. **С. А. Жуков, В. В. Барелко.**— В кн.: Кинетика-2 (материалы конф.). Т. 1. Новосибирск, 1975, с. 29.
5. **J. Horiuti.** Anals of the N.— Y. Acad. of Sciences. Vol. 213, 1973.
6. **R. A. Schmitz.** A review— Advances in Chem. Ser., 1975, 148, 156.
7. **M. Scheintuch, R. A. Schmitz.** Catal Rev.— Sci. Eng., 1977, 15, 1, 107.
8. **В. Главачек.** Неединственные и автоколебательные режимы в каталитических химических процессах. Препринт ИТМО АН СССР, Минск, 1977.
9. **М. Г. Слинько, Г. С. Яблонский.**— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Вып. 17. М.: Наука, 1978, с. 154.
10. **В. В. Барелко, А. Г. Мержанов.**— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Вып. 17. М.: Наука, 1978, с. 182.
11. **Г. С. Яблонский, В. И. Быков.**— В кн.: Механизм и кинетика каталитических процессов. Новосибирск, 1977, с. 83.
12. **М. Г. Слинько.** Химическая промышленность, 1979, 11, 21.
13. **М. Г. Слинько В. И. Быков и др.** Докл. АН СССР, 1976, **226**, 4, 876.
14. **В. И. Быков, Г. С. Яблонский.** Кинетика и катализ, 1977, 18, 5, 1305.
15. **В. И. Быков, Г. С. Яблонский, В. И. Елохин.** Кинетика и катализ, 1979, **20**, 4, 1029.
16. **V. I. Bykov, V. I. Elokhin, G. S. Yablonskii.** Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1976, 4, 2, 191.
17. **V. I. Bykov, G. S. Yablonskii, I. V. Kuznetzova.** Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1979, **10**, 4, 307.
18. **В. И. Быков, Т. А. Акрамов, Г. С. Яблонский.**— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск, 1975, с. 199.
19. **А. И. Вольперт, А. Н. Иванова, Е. А. Полецкий.**— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск, 1975, с. 151.
20. **А. Н. Иванова.** Кинетика и катализ. 1979, **20**, 4, 1019.
21. **А. Н. Иванова, Б. Л. Тарнопольский.** Кинетика и катализ, 1979, **20**, 6, 1541.
22. **M. Kubiček.** ACM Trans. of Math. Sofrware, 1976, **2**, 1, 98.
23. **Н. К. Балабаев, Л. В. Луневская.** Движение по кривой в n-мерном пространстве. Препринт НИ ВЦ АН СССР. Пущино, 1978.
24. **K. Hirai, N. Sawai.** IEEE Trans. Automat. Control., 1978, **23**. 5, 896.
25. **Я. Б. Зельдович.** ЖТФ, 1941, 6, 493.
26. **Л. А. Айзенберг, А. П. Южаков.** Интегральные представления и вычеты в многомерном комплексном анализе. Новосибирск: Наука, 1979.
27. **Б. Л. Ван-дер-Варден.** Современная алгебра. Ч. 2. М.— Л.: Гостехиздат, 1947.
28. **Л. А. Айзенберг.** Об одной формуле обобщенного многомерного логарифмического вычета и ее применении к решению систем нелинейных уравнений. Препринт. ИФ СО АН СССР, Красноярск, 1976.
29. **Л. А. Айзенберг.** Докл. АН СССР, 1977, **234**, 3, 505.
30. **Л. А. Айзенберг, В. И. Быков, А. М. Кытманов.**— В кн.: Математические методы в химии. Т. 1. Ярославль: НИИМСК, 1979.
31. **Л. А. Айзенберг, А. К. Цих.** Сиб. мат. журн. 1979, **20**, 4, 699.
32. **А. Г. Курош.** Курс высшей алгебры. М.: Физматгиз, 1962.
33. **А. П. Южаков, А. К. Цих.** Сиб. мат. журн., 1978, 19, 3, 693.
34. **Л. А. Айзенберг, В. А. Болотов, А. К. Цих.** Докл. АН СССР, 1980, 252, **1**, 11.
35. **В. П. Гердт, О. В. Тарасов, Д. В. Ширков.** УФН, 1980, **130**, 1, 113.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВСЕХ СТАЦИОНАРНЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ИСКЛЮЧЕНИЯ. II. ПРИМЕНЕНИЯ

Л. А. Айзенберг, В. И. Быков, А. М. Кытманов, Г. С. Яблонский

(Красноярск)

В первой части работы [1] описана общая схема применения модифицированного метода исключения для определения всех стационарных решений уравнений химической кинетики. В данной работе по возможности подробно иллюстрируется применение предлагаемого алгоритма на примерах нелинейных систем алгебраических уравнений, соответствующих различным модельным механизмам каталитического окисления водорода. Отдельные такие механизмы рассматривались в работах [2—5].

Рассмотрим следующую, достаточно общую схему окисления H_2 на катализаторе Z:

1) $O_2 + 2Z \rightleftharpoons 2ZO$,
2) $H_2 + 2Z \rightleftharpoons 2ZH$,
3) $H_2 + ZO \rightleftharpoons Z + H_2O$,
4) $ZO + ZH \rightleftharpoons ZOH$,
5) $ZOH + ZH \rightarrow 2Z + H_2O$,
6) $H_2 + 2ZOH \rightarrow 2Z + 2H_2O$.

Этот механизм является трехмаршрутным. Он включает в себя частные механизмы: а) образованный совокупностями стадий 4), 5); б) образованный стадиями 2), 4), 6).

Эти механизмы, предложенные в [5], рассматриваются там как альтернативные. По сравнению с [5] в нашем механизме есть модификация: учитывается возможная адсорбция продукта на катализаторе. На роль этой адсорбции указывается в ряде работ последнего времени (см. например, [6]). Предполагается обратимость стадии 3), мономолекулярной по поверхности веществам. Механизму 1) — 6) в предположении постоянства парциальных давлений веществ в газовой фазе отвечают следующие уравнения стационарности по промежуточным веществам:

$$\begin{gathered}
2k_1 z^2 - 2k_{-1}x^2 - k_4 xy + k_{-4}zu - k_3 x + k_{-3}z = 0, \\
2k_2 z^2 - 2k_{-2}y^2 - k_4 xy + k_{-4}zu - k_5 yu = 0, \\
k_4 xy - k_{-4}zu - k_5 yu - 2k_6 u^2 = 0, \\
x + y + z + u = 1,
\end{gathered} \tag{1}$$

где x, y, z, u — концентрации промежуточных веществ ZO, ZH, Z, ZOH соответственно; парциальные давления O_2, H_2, H_2O входят как сомножители в соответствующие константы скоростей стадий k_i. (1) представляет собой систему четырех алгебраических уравнений, первые три из которых нелинейны, каждое второй степени. Поэтому (1), вообще говоря, может иметь до 8 решений (по теореме Безу, утверждающей, что число решений алгебраической системы, если оно конечно, не превосходит произведения степеней уравнений этой системы).

Будем рассматривать лишь положительные решения (x, y, z, u), т. е. $x, y, z, u > 0$. Если все $k_i > 0$, то (1) корней с нулевыми координатами не имеет. Линейное уравнение в (1) отвечает закону сохранения. Если таких линейно-независимых соотношений несколько, то область определения решений будет не симплексом, как в рассматриваемом случае, а некоторым многогранником (подробнее см. [7]). Знание законов сохранения позволяет исключить часть переменных. Далее исследуется система независимых существенно нелинейных уравнений. Таковых в системе (1) три. Достаточно общая процедура решения системы двух алгебраических уравнений, основанная на классическом методе результатов, описана в [8]. Однако применение такого подхода для систем трех уравнений становится неоправданно громоздким. Здесь более эффективен предлагаемый модифицированный метод исключения, основанный на теории многомерного логарифмического вычета [9].

Исключая $u = 1 - x - y - z$ и делая замену $z = ty$, систему (1) запишем в виде

$$\begin{aligned}
f_1 &= a_1x^2 + a_2xy + a_3y^2 + a_4x + a_5y + a_6 = 0, \\
f_2 &= b_1x^2 + b_2xy + b_3y^2 + b_4x + b_5y + b_6 = 0, \\
f_3 &= c_1x + c_2y + c_3 = 0,
\end{aligned} \tag{2}$$

где

$a_1 = 2k_{-1}$; $a_2 = k_4 + k_{-4}t$; $a_3 = (k_{-4} - 2k_1)t^2 + k_{-4}t$; $a_4 = k_3$; $a_5 = -(k_3 + k_{-4})t$; $a_6 = 0$; $b_1 = k_6$; $b_2 = 2k_6t + 2k_6 - k_5$; $b_3 = (k_6 - k_2)t^2 + (2k_6 - k_5)t + k_6 + k_{-2} - k_5$; $b_4 = 2k_6$; $b_5 = -2k_6t + k_5 - 2k_6$; $b_6 = k_6$; $c_1 = k_5 - k_4 - k_{-4}t$; $c_2 =$

$= (2k_2 - k_{-4})t^2 + (k_5 - k_{-4})t + k_5 - 2k_{-2}$; $c_3 = k_{-4}t - k_5$. К системе (2) будем применять метод, изложенный в [1]. Рассмотрим первые два уравнения из (2):

$$f_1(x, y) = 0, \quad f_2(x, y) = 0, \tag{3}$$

где t входит как параметр в коэффициенты полиномов f_1, f_2, $\deg f_1 = \deg f_2 = 2$. Для (2) в обозначениях работы [1]

$$P_1 = a_1x^2 + a_2xy + a_3y^2, \quad P_2 = b_1x^2 + b_2xy + b_3y^2,$$
$$Q_1 = a_4x + a_5y + a_6, \qquad Q_2 = b_4x + b_5y + b_6.$$

Решая уравнения $a_{11}P_1 + a_{21}P_2 = x_3$, $a_{12}P_1 + a_{22}P_2 = y^3$, имеем

$$a_{11} = \left(\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 & 0 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} x - b_3 \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix} x\right) \Big/ R,$$

$$a_{21} = \left(\begin{vmatrix} a_2 & a_3 & 0 \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} x + a_3 \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix} y\right) \Big/ R, \qquad R = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & d_3 \end{vmatrix}$$

$$a_{12} = \left(b_1 \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} x + \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ 0 & b_1 & b_2 \end{vmatrix} y\right) \Big/ R,$$

$$a_{22} = \left(-a \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} x + \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ 0 & a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} y\right) \Big/ R,$$

в нашем случае $R \not\equiv 0$. Далее находим якобиан системы (3)

$$\Delta_1 = \frac{D(f_1, f_2)}{D(x, y)} = 2x^2 \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} + 4xy \begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ b_1 & b_3 \end{vmatrix} + 2y^2 \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix} +$$
$$+ x\left(2\begin{vmatrix} a_1 & a_5 \\ b_1 & b_5 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} a_2 & a_4 \\ b_2 & b_4 \end{vmatrix}\right) + y\left(-2\begin{vmatrix} a_3 & a_4 \\ b_3 & b_4 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_2 & a_5 \\ b_2 & b_5 \end{vmatrix}\right) + \begin{vmatrix} a_4 & a_5 \\ b_4 & b_5 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \left(-x^2 \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} + xy \begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ b_1 & b_3 \end{vmatrix} - y^2 \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix}\right) \Big/ R,$$

$$R_1 = a_{11}Q_1 + a_{21}Q_2 = \frac{1}{R}\left\{x^2 \begin{vmatrix} a_4 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ b_4 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} + xy\left(\begin{vmatrix} a_5 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ b_5 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} +\right.\right.$$
$$\left.\left. + \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_3 & a_4 \\ b_3 & b_4 \end{vmatrix}\right) + y^2 \begin{vmatrix} a_3 & a_5 \\ b_3 & b_5 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix} + x \begin{vmatrix} a_6 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 \\ b_6 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} + y \begin{vmatrix} a_3 & a_6 \\ b_3 & b_6 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_2 & a_3 \\ b_2 & b_3 \end{vmatrix}\right\},$$

$$R_2 = a_{22}Q_1 + a_{22}Q_2 = \frac{1}{R}\left\{-x^2 \begin{vmatrix} a_1 & a_4 \\ b_1 & b_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix} + xy\left(\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_4 \\ b_1 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_4 \end{vmatrix} -\right.\right.$$
$$\left.\left. - \begin{vmatrix} a_1 & a_5 \\ b_1 & b_5 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{vmatrix}\right) + y^2 \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_5 \\ b_1 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_5 \end{vmatrix} - x \begin{vmatrix} a_1 & a_6 \\ b_1 & b_6 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_3 \end{vmatrix} + y \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_6 \\ b_1 & b_2 & b_3 & 0 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_6 \end{vmatrix}\right\}.$$

Затем нужно вычислить степенные суммы S_j $(j = 1, 2, 3, 4)$ по формуле

$$S = \mathfrak{M}\left(f_3^j \Delta_1 \Delta_2 \sum_{\alpha_1+\alpha_2 \leqslant j} (-1)^{\alpha_1+\alpha_2} R_1^{\alpha_1} R_2^{\alpha_2} x^{-3\alpha_1} y^{-3\alpha_2} \right),$$

где линейный функционал $\mathfrak{M}$ на мономах $x^{3\alpha_1+2} y^{3\alpha_2+2} x^{-3\alpha_1} y^{-3\alpha_2}$ равен единице, а на остальных мономах равен нулю. Далее, пользуясь рекуррентными формулами Ньютона (см. [10], с. 331), находим

$$b(t) = 6S_4 - 8S_1S_3 + 6S_1^2S_2 - 3S_2^2 - S_1^4.$$

Не слишком громоздкие выражения получаются при $k_6 = 0$, т. е. при отсутствии в схеме 1)—6) стадии 6). В этом случае $b(t)$ с точностью до ненулевого множителя равен $t^2P(t)$, где

$$P(t) = p_0t^6 + p_1t^5 + \ldots + p_5t + p_6, \tag{4}$$

$$p_0 = k_2^2k_{-4}^2(2k_{-1} + k_3),$$

$$p_1 = k_2k_{-4}(4k_2k_5k_{-1} + 2k_2k_3k_5 + k_2k_3k_4),$$

$$p_2 = 2k_2^2k_5^2k_{-1} + k_2^2k_3k_5^2 + k_2^2k_3k_4k_5 + k_2k_3k_4k_5k_{-4} -$$
$$- 4k_2k_{-1}k_{-2}k_{-4}^2 - 2k_2k_3k_{-2}k_{-4}^2 - k_2k_4k_5k_{-3}k_{-4},$$

$$p_3 = k_2k_3k_4k_5^2 + k_2k_3k_4k_5k_{-4} - 8k_2k_5k_{-1}k_{-2}k_{-4} - 4k_2k_3k_5k_{-2}k_{-4} -$$
$$- 2k_2k_3k_4k_{-2}k_{-4} - k_2k_4k_5^2k_{-3} - k_2k_4^2k_5k_{-3},$$

$$p_4 = k_2k_4^2k_5^2 + k_2k_3k_4k_5^2 + k_3k_{-2}^2k_{-4}^2 + k_4k_5k_{-2}k_{-3}k_{-4} + 2k_{-1}k_{-2}^2k_{-4}^2 -$$
$$- 2k_1k_4^2k_5^2 - 4k_2k_5^2k_{-1}k_{-2} - k_3k_4k_5k_{-2}k_{-4} - 2k_2k_3k_4k_5k_{-2} -$$
$$- 2k_2k_3k_5^2k_{-2} - k_4^2k_5^2k_{-3},$$

$$p_5 = 4k_5k_{-1}k_{-2}^2k_{-4} + 2k_3k_5k_{-2}^2k_{-4} + k_3k_4k_{-2}^2k_{-4} + k_4^2k_5k_{-2}k_{-3} + k_4k_5^2k_{-2}k_{-3} -$$
$$- k_3k_4k_5^2k_{-2} - k_3k_4k_5k_{-2}k_{-4} - k_4^2k_5^2k_{-3},$$

$$p_6 = k_{-2}k_5(2k_{-1}k_{-2}k_5 + k_3k_4k_{-2} + k_3k_5k_{-2} - k_4^2k_5 - k_3k_4k_5).$$

Если $t = 0$, т. е. $z = 0$, то из (1) при $k_6 = 0$ получаем два простых корня: $r_1 = (0, 0, 0, 1)$ и $r_2 = (-k_3/(2k_{-1}), 0, 0, [(2k_{-1} + k_3)/(2k_{-1})]$. Корень r_1 лежит на границе симплекса реакции S, а r_2 вне его. Для того чтобы найти остальные шесть корней системы (1), нужно решить уравнение $P(t) = 0$, а затем для определения других координат применить метод, описанный в [1].

Обсудим сначала вопрос о числе положительных корней системы (1). Для этого потребуются теоремы Декарта и Бюдана — Фурье (см. [10], с. 255). Напомним их. Теорема Декарта: число положительных корней многочлена $f(x)$ с действительными коэффициентами, засчитываемых каждый столько раз, какова его кратность, равно числу перемен знака в системе коэффициентов этого многочлена (причем равные нулю коэффициенты не учитываются) или меньше этого числа на четное число. Если же все корни многочлена действительны, то число положительных корней равно числу перемен знака в системе его коэффициентов. Теорема Бюдана — Фурье говорит о числе корней $f(x)$ на отрезке (a, b), она формулируется аналогично, только вместо системы коэффициентов $f(x)$ нужно рассмотреть системы $f(a), f^{(1)}(a), \ldots, f^{(n)}(a)$ и $f(b), f^{(1)}(b), \ldots, f^{(n)}(b)$, подсчитать числа перемены знака в них и вычесть эти числа друг из друга. Точное же число корней многочлена $f(x)$ на (a, b) можно подсчитать по методу Штурма (см. [10], с. 248).

В рассматриваемом случае нетрудно показать, что корню t уравнения $P(t) = 0$ соответствует положительное решение системы (1) тогда, когда $t \geqslant t_0$, где t_0 — положительный корень уравнения

$$Q(t) = k_2k_{-4}t^3 + k_2k_5t^2 - k_{-2}k_{-4}t - k_{-2}k_5 = 0, \tag{5}$$

которое имеет один положительный корень $t_0 = (k_{-2}/k_2)^{1/2}$. Уравнение (5) можно получить, рассматривая систему (1) при $k_6 = 0$. Значит, число положительных решений (1) с учетом их кратностей равно числу нулей многочлена $P(t)$, лежащих правее t_0. Легко показать, что $P(t_0) < 0$. Следовательно, $P(t)$ имеет на интервале (t_0, ∞) нечетное число корней, в частности их не меньше одного. Всего же таких корней не более трех, так как в ряду чисел $P(t_0)$, $P'(t_0)$, ..., $P^{\mathrm{VI}}(t_0)$ не более трех перемен знака.

Покажем сначала, что при $k_{-3} = 0$ система (1) имеет не более одного положительного корня. Имеем

$$P(t_0) < 0,$$

$$P'(t_0) = k_3k_{-2}k_{-4} + k_3k_5k_{-2} + t_0(k_3k_{-2}k_{-4} + k_2k_3k_5 - 2k_1k_4k_5 + k_2k_4k_5),$$

$$p''(t_0) = 8k_{-1}k_{-2}^2k_{-4}^2 + 4k_3k_{-2}^2k_{-4}^2 + 8k_2k_5^2k_{-1}k_{-2} + 4k_2k_3k_5^2k_{-2} +$$
$$+ 4k_2k_3k_4k_5k_{-2} + 5k_3k_4k_5k_{-2}k_{-4} + k_2k_3k_4k_5^2 + k_2k_4^2k_5^2 - 2k_1k_4^2k_5^2 +$$
$$+ t_0(16k_2k_5k_{-1}k_{-2}k_{-4} + 8k_2k_3k_5k_{-2}k_{-4} + 4k_2k_3k_4k_{-2}k_{-4} + 3k_2k_3k_4k_5^2 +$$
$$+ 3k_2k_3k_4k_5k_{-4}),$$

$$P^{\mathrm{III}}(t_0) > 0, \quad P^{\mathrm{IV}}(t_0) > 0, \quad P^{\mathrm{V}}(t_0) > 0, \quad P^{\mathrm{VI}}(t_0) > 0,$$

где равенство понимается с точностью до положительного множителя. Если $P'(t_0) > 0$, то и $P''(t_0) > 0$, так как $P''(t_0) > k_4k_5P'(t_0)$. Так что в этом ряду всегда одна перемена знака.

Теперь покажем, что уравнение $P(t) = 0$ может иметь три различных положительных корня на интервале (t_0, ∞). Пусть $k_{-1} = k_{-2} = k_{-4} = 0$, тогда $t_0 = 0$ и $P(t) = tR(t)$, где $R(t) = k_2^2k_3(k_4 + k_5)t^3 + k_2k_4(k_3k_5 - k_5k_{-3} - k_4k_{-3})t^2 + k_4k_5(k_2k_3 + k_2k_4 - 2k_1k_4 - k_4k_{-3})t - k_4^2k_5k_{-3}$. Решению $t = 0$ соответствуют граничные корни (0, 0, 0, 1) и (0, 1, 0, 0). Многочлен $R(t)$ имеет три положительных корня, когда в ряду его коэффициентов три перемены знака и все его корни действительны. Для того чтобы все корни многочлена $f(x)$ степени n были простыми и действительными, необходимо и достаточно, чтобы была положительно определенной квадратичная форма, соответствующая матрице

$$\begin{pmatrix} n & \sigma_1 & \dots & \sigma_n \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \dots & \sigma_{n+1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \sigma_n & \sigma_{n+1} & \dots & \sigma_{2n-2} \end{pmatrix},$$

где σ_j — степенные суммы корней многочлена $f(x)$ (см. [11], с. 494). В нашем случае $n = 3$, суммы σ_j легко подсчитать по формулам Ньютона, а необходимые и достаточные условия наличия у многочлена $R(t)$ трех различных положительных корней примут вид

$$\begin{gathered} k_3k_5 - k_5k_{-3} - k_4k_{-3} < 0, \\ k_2k_4 - 2k_1k_4 + k_2k_3 - k_4k_{-3} > 0, \\ A_1^2 - 3A_0A_2 > 0, \\ A_1^2A_2^2 + 18A_0A_1A_2A_3 - 4A_0A_2^3 - 27A_0^2A_3^2 - 4A_1^3A_3 > 0, \end{gathered} \tag{6}$$

где A_i — коэффициенты многочлена $R(t)$ при степенях t^i. Некоторые решения системы неравенств (6) можно найти следующим образом. Рассмотрим уравнения

$$A_1 = -A_2, \quad A_0 = -A_3, \quad A_1 = -\alpha A_0, \quad \alpha \geqslant 4. \tag{7}$$

Тогда каждое решение системы (7) удовлетворяет (6). В частности, можно взять $k_1 = 0{,}444$, $k_2 = 3{,}91$, $k_3 = 1$, $k_4 = 25$, $k_5 = 1$, $k_{-3} \simeq 0{,}636$. В этом случае $R(t)$ имеет три положительных корня и соответственно система (1) — три положительных решения:

$$
\begin{aligned}
&x^{(1)} = 0{,}0112, \quad y^{(1)} = 0{,}5177, \quad z^{(1)} = 0{,}1922, \quad u^{(1)} = 0{,}2788,\\
&x^{(2)} = 0{,}0287, \quad y^{(2)} = 0{,}1118, \quad z^{(2)} = 0{,}1431, \quad u^{(2)} = 0{,}7164,\\
&x^{(3)} = 0{,}0332, \quad y^{(3)} = 0{,}0426, \quad z^{(3)} = 0{,}0951, \quad u^{(3)} = 0{,}8301.
\end{aligned} \tag{8}
$$

Кроме того, система (1) имеет еще граничные решения $x = y = z = 0$, $u = 1$ кратности 2 и $x = z = u = 0$, $y = 1$. При k_{-i}, $k_6 > 0$, вообще говоря, последние корни могут дать внутри S еще два решения.

Таким образом, данный пример показывает, что обратимость стадии выделения продукта может явиться причиной появления множественности стационарных состояний. Так, в рассмотренном случае при $k_{-3} = 0$ внутреннее состояние всегда одно, при $k_{-3} \neq 0$ возможны три таких состояния (8).

Отдельно рассмотрим случай $k_3 = k_{-3} = 0$ (отсутствует стадия 3) в рассмотренной схеме. Покажем, что система (1) имеет единственное положительное решение. Специфика (1) в данном случае состоит в том, что первые три уравнения в (1) являются однородными по переменным x, y, z, u. Поэтому для анализа числа положительных решений достаточно рассмотреть только эти уравнения, положив, например, $u = 1$. Тогда вместо (1) рассмотрим систему

$$
\begin{aligned}
(2k_1 - k_2)z^2 - 2k_{-1}x^2 + k_{-2}y^2 - k_6 &= 0,\\
k_2z^2 - k_{-2}y^2 - k_5y - k_6 &= 0,\\
k_4xy - k_{-4}z - k_5y - 2k_6 &= 0.
\end{aligned} \tag{9}
$$

Выражая z из третьего уравнения системы (9) через x, y и подставляя его в первые два, легко показать, что полученные уравнения задают в положительной четверти плоскости (x, y) две монотонные кривые — вырастающую и убывающую. Значит, их пересечение единственно, а потому система (9) имеет не более одного положительного решения.

Представляется, что полученный результат имеет более общий характер, а именно: однородные схемы превращений (все стадии детального механизма имеют один и тот же кинетический порядок) допускают не более одного внутреннего стационарного состояния (граничных стационарных состояний может быть и несколько).

Проанализируем два частных механизма, обсуждаемых в литературе [5]:

1) $O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO$,	1) $O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO$,
2) $H_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZH$,	2) $H_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZH$,
3) $H_2 + ZO \rightarrow Z + H_2O$,	3) $H_2 + ZO \rightarrow Z + H_2O$,
4) $ZO + ZH \rightarrow ZOH + Z$,	4) $ZO + ZH \rightarrow ZOH + Z$,
5) $ZH + ZOH \rightarrow 2Z + H_2O$,	6) $H_2 + 2ZOH \rightarrow 2Z + 2H_2O$.

(Здесь нумерация стадий соответствует выбранной в настоящей работе схеме). Единственность внутреннего стационарного состояния кинетической модели, отвечающей первому механизму, показана выше в несколько более общем случае. Покажем справедливость этого вывода и для второго механизма. Ему соответствует стационарная кинетическая модель (1), где $k_{-1} = k_{-3} = k_{-4} = k_5 = 0$. В этом частном случае исключение переменных удается провести элементарным образом, а именно: из первых трех уравнений (1) легко записать:

$$
\begin{aligned}
x &= 2k_1k_{-2}y^2/[k_2k_3 + k_4(k_2 - k_1)y],\\
z^2 &= x(k_3 + k_4y)/(2k_1),\\
u^2 &= k_4xy/(2k_6).
\end{aligned}
$$

Здесь граничных стационарных состояний нет, значит, существуют лишь положительные решения, тогда должно быть $k_2k_3 + k_4(k_2 - k_1)y > 0$. При этом условии легко показать, что $\frac{dx}{dy}, \frac{dz}{dy}, \frac{du}{dy} > 0$, т. е. внутреннее стационарное состояние единственно.

Наряду с 1)—6) введем в рассмотрение еще одну стадию:

$$7)\ ZO + 2ZH \to 3Z + H_2O.$$

Совокупность стадий 1)—7) является в рамках нынешних представлений достаточно полным механизмом каталитического окисления водорода. Стадии 1)—3) и 7) представляют собой один из возможных частных механизмов. И здесь можно показать, что при $k_{-3} = 0$, несмотря на значительную нелинейность схемы, существует не более одного положительного стационарного состояния. Множественность стационарных состояний обеспечивается лишь обратимостью стадии 3). Аналогична роль обратимости стадии 3) и в более общей ситуации 1)—7). Для простоты рассмотрим случай необратимых стадий 1)—7). Ему соответствует система уравнений

$$\begin{aligned} &2k_1z^2 - k_4xy - k_3x - k_7xy^2 = 0,\\ &2k_2z^2 - k_4xy - k_5yu - 2k_7xy^2 = 0,\\ &k_4xy - k_5yu - 2k_6u^2 = 0,\\ &x + y + z + u = 1. \end{aligned} \qquad (10)$$

Складывая третье уравнение (10) с первым и вторым, а затем вычитая из первого второе, деленное на 2, получим

$$(2k_1 - k_2)z^2 - k_3x - k_6u^2 = 0.$$

Значит, система (10) не имеет положительных корней при $2k_1 \leqslant k_2$. При $2k_1 > k_2$ кроме граничного решения $x = z = u = 0$, $y = 1$ может существовать положительное решение (10). После простых преобразований легко получить

$$\begin{aligned} &x = u\,(k_5y + 2k_6u)/(k_4y),\\ &2k_1k_4z^2 = u\,(k_5y + 2k_6u)\,(k_7y^2 + k_4y + k_3)/y,\\ &u = \frac{k_5y}{2k_6}\,\frac{k_7(2k_1 - k_2)\,y^2 + k_4(2k_1 - k_2)\,y - k_2k_3}{k_7(k_2 - 2k_1)\,y^2 + k_4(k_2 - k_1)\,y + k_2k_3}. \end{aligned} \qquad (11)$$

Функции x, z, u переменной y, определяемые выражениями (11), являются монотонно возрастающими в интересующей нас области изменения y (существование положительных решений x, z, u). С другой стороны, функция $z = 1 - x - y - u$ — убывает, следовательно, система (10) имеет не более одного положительного решения.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях источник множественности стационарных состояний есть обратимость стадии 3) — стадии образование продукта реакции (воды). Множественность стационарных состояний, в свою очередь, может стать причиной и сложного динамического поведения реакции. Обратимость, следовательно, предстает естественной «обратной связью» в данной сложной схеме превращений.

Рассмотренные выше примеры показывают, что для анализа числа возможных решений иногда и не обязательно проделывать всю описанную процедуру исключения. Для этого бывает достаточно некоторых косвенных соображений, например установления монотонности зависимости типа (11). Однако если возможна множественность стационарных состояний, то для их численного нахождения и тем более для параметрического анализа решений уже может оказаться эффективным построение результирующего многочлена одной переменной. Для случая системы трех уравнений, как показано в данной работе, его удается выписать «вручную» без использования ЭВМ. Привлекательность данного подхода состоит и в том, что для полученного результирующего многочлена с буквенными коэффициентами иногда удается провести и некоторое качественное исследование. Например, в данной работе выявлена специальная роль обратимости стадии образования воды в возникновении множественности стационарных состояний.

Поступила в редакцию 27/V 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. **Л. А. Айзенберг, В. И. Быков, А. М. Кытманов.** ФГВ, 1983, 19, 1.
2. **А. Н. Иванова.** Кинетика и катализ, 1979, 20, 4, 1019.
3. **А. Н. Иванова, Б. Л. Тарнопольский.** Кинетика и катализ, 1979, 20, 6, 1541.
4. **М. Г. Слинько, М. М. Слинько.** Усп. химии, 1980, 49, 4, 561.
5. **В. Л. Кучаев, М. И. Темкин.** Кинетика и катализ, 1972, 13, 4, 1024.
6. **Ph. Varghese, J. J. Carberry, E. E. Wolf.** J. of Catalysis, 1978, 55, 1, 76.
7. **А. Н. Горбань.**— В кн.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 10. № 4. Новосибирск, 1979, с. 41.
8. **Ю. Г. Зархин, В. Н. Коваленко.** Нахождение решений системы двух алгебраических уравнений. Препринт, НИ ВЦ АН СССР, Пущино, 1978.
9. **Л. А. Айзенберг, А. П. Южаков.** Интегральное представление и вычеты в многомерном комплексном анализе. Новосибирск: Наука, 1979.
10. **А. Г. Курош.** Курс высшей алгебры. М.: Физматгиз, 1962.
11. **Ф. Р. Гантмахер.** Теория матриц. М.: Наука, 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ CO_2-ЛАЗЕРА

В. И. Букатый, И. А. Суторихин, А. М. Шайдук

(Барнаул)

При изучении процессов горения твердых дисперсных систем обычно предполагается, что горящие частицы находятся в нагретой среде [1, 2]. Тепловой баланс частицы определяется скоростью горения, тепловым эффектом реакции и теплоотдачей во внешнюю среду. При этом величина коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$ берется из экспериментальных данных или вычисляется по формуле

$$\lambda = \lambda_0 (T/T_0)^{1/2}, \quad (1)$$

где λ_0 — коэффициент теплопроводности среды при температуре T_0; T — температура среды. Температура частицы в этом случае незначительно превышает температуру среды [3], и использование данной формулы допустимо. При воздействии на частицу мощного светового пучка появляется дополнительный источник тепла, обусловленный поглощением света частицей. Кроме того, при распространении мощного излучения через дисперсную среду концентрация частиц обычно такова, что температурные поля отдельных частиц не перекрываются и среда на большом расстоянии от частицы остается холодной. Эти обстоятельства приводят к очень большой (~ 3000 K) неоднородности температуры среды.

В работе [4] сделана попытка рассмотреть процесс горения отдельной частицы с учетом перечисленных особенностей, однако зависимость (1), используемая в [4], при высоких температурах становится неверной [5]. В данной работе теоретически и экспериментально исследуются особенности процесса горения отдельной частицы в поле мощного оптического излучения. Теория строится с учетом реальной зависимости коэффициентов переноса от температуры.

Вычисление скорости горения и величины потока энергии, отдаваемой частицей в среду за счет теплопроводности, будем вести на основе уравнений, обсуждаемых в [6]:

$$\frac{d}{dr}\left[r^2 \lambda(T) \frac{dT}{dr}\right] = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dr}\left[r^2 \frac{D(T)}{kT} \frac{dp}{dr}\right] = 0. \quad (3)$$