

## МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Н.И. Кольцов

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015  
E-mail: koltsovni@mail.ru

*В настоящее время хорошо исследованы закономерности возникновения критических явлений типа множественности стационарных состояний (м.с.с.) кинетической (нетепловой) природы в химических реакциях, протекающих в открытой системе по идеальному кинетическому закону действующих масс (ЗДМ). Под м.с.с. понимается возможность стационарного протекания реакции в нескольких различных устойчивых режимах при одних и тех же условиях ее проведения (концентрации реагентов, температура и др.). При этом необходимым условием существования нескольких стационарных состояний в открытой системе является наличие в механизме реакции нелинейных стадий – стадий взаимодействия различных реагентов. В связи с этим установилось устойчивое мнение: если для реакции, протекающей в открытой изотермической системе, экспериментально установлена м.с.с., то ее механизм содержит элементарные стадии, в которых взаимодействуют два или более различных реагента. В закрытой изотермической системе для реакций, протекающих по идеальному кинетическому закону ЗДМ, согласно многократно обоснованным и доказанным классическим представлениям, критические явления типа м.с.с. не реализуются. Закономерности протекания реакций с неидеальными кинетическими законами исследованы значительно меньше, несмотря на то, что эти законы больше соответствуют реальным процессам. В настоящее время не известно, возможны ли критические явления типа м.с.с. в химических реакциях, протекающих по неидеальным кинетическим законам с нарушением ЗДМ в закрытой изотермической системе. В связи с этим в данной работе исследована и показана возможность возникновения м.с.с. (множества равновесий) для химических реакций, протекающих в закрытой изотермической системе по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде, что проиллюстрировано на примере обратимой одностадийной реакции.*

**Ключевые слова:** химические реакции, неидеальная кинетика, множественность стационарных состояний, равновесия, закрытая изотермическая система

## MULTIPLE STATIONARY STATES OF CHEMICAL REACTIONS IN A CLOSED SYSTEM

N.I. Kol'tsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russian Federation, 428015  
E-mail: koltsovni@mail.ru

*At present the regularities of the occurrence critical phenomena such as the multiplicity of stationary states (m.s.s.) of kinetic (nonthermal) nature in chemical reactions occurring in an open system according to the ideal kinetic law of mass action (LMA) are well studied. Under m.s.s. the possibility of a stationary reaction proceeding in several different stable regimes under the same conditions of its implementation (concentrations of reagents, temperature, etc.) is understood. At the same time a necessary condition for the existence of several stationary states in an open system is the presence of nonlinear stages in the reaction mechanism - stages of interaction of various reagents. In this regard, a stable opinion has been established: if for a reaction occurring in an*

*open isothermal system the m.s.s. is experimentally established, then its mechanism contains elementary stages in which two or more different reagents interact. In a closed isothermal system for reactions proceeding according to the ideal kinetic law of LMA, according to repeatedly substantiated and proven classical concepts, critical phenomena of the m.s.s. are not implemented. The patterns of reactions with non-ideal kinetic laws have been studied much less, despite the fact that these laws are more consistent with real processes. At present it is not known whether critical phenomena of the m.s.s. type are possible in chemical reactions proceeding according to the nonideal kinetic laws with violation of the LMA in a closed isothermal system. In this regard, in this work, we have investigated and shown the possibility of the occurrence of m.s.s. (multitude of equilibria) for chemical reactions occurring in a closed isothermal system according to the non-ideal Marcelin-De Donde kinetic law, which is illustrated on the example of a reversible one-step reaction.*

**Key words:** chemical reactions, non-ideal kinetics, multiplicity of stationary states, equilibria, closed isothermal gradientless system

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Множественность стационарных состояний химических реакций в закрытой системе. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 1. С. 75–80. DOI: 10.6060/RCJ.2023671.11.

**For citation:**

Kol'tsov N.I. Multiple stationary states of chemical reactions in a closed system. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 1. P. 75–80. DOI: 10.6060/RCJ.2023671.11.

Закон действующих масс (ЗДМ) описывает протекание элементарных реакций в идеальных условиях, и выводятся из общих принципов термодинамики, которые обуславливают базовые свойства химических процессов, а также накладывают определенные ограничения на них [1–14]. Реальные химические процессы происходят с отклонениями от ЗДМ, которые могут учитываться с помощью различных поправок на неидеальность [15–24]. Такие поправки часто задаются через химические потенциалы реагентов и должны согласовываться с фундаментальными законами природы. Термодинамические ограничения на неидеальные кинетические законы (КЗ) исследовались А.Н. Горбанем, В.И. Быковым и Г.С. Яблонским [6–9]. Возможные последствия их нарушения рассматривались В.И. Быковым и А.Н. Ивановой [8, 22], которые показали, что химическая неидеальность без учета термодинамических ограничений может приводить к нарушению устойчивости стационарных режимов протекания реакции даже в квазистационарной (по основным веществам) открытой системе и, как следствие, возникновению «ложных» критических явлений кинетической (нетепловой) природы.

Простейшим критическим явлениям является множественность стационарных состояний (м.с.с.), которая означает наличие двух и более устойчивых с.с. и, как правило, хотя бы одного неустойчивого с.с. при одних и тех же условиях осуществления реакции. На графиках зависимостей «концентрация (скорость) – параметр» м.с.с. можно наблюдать в виде S-образных или более

сложных по форме гистерезисов различной формы (однократных, многократных, по часовой и против часовой стрелки, самопересечений, изломов, грибовидностей, изол и др.) [10, 23–25]. Различные критерии возникновения критических явлений типа м.с.с. для реакций, протекающих по идеальному КЗ (ЗДМ) можно найти в работах [3, 8–9, 11, 25–27]. Г. Николис и И. Пригожин [26, 27] обнаружили, что для дестабилизации термодинамической ветви в уравнении для скорости химической реакции должна иметься кубическая нелинейность вида  $2X + Y \leftrightarrow 3X$  (входит в модель «брюсселятор»). Простейшая изотермическая каталитическая реакция с ЗДМ, характеризующаяся м.с.с. в открытой квазистационарной системе, протекает по автокаталитической схеме 1)  $Z \leftrightarrow X$ , 2)  $X + 2Z \rightarrow 3Z$  («триггер»), здесь Z и X – интермединты. При использовании неидеальных КЗ условия возникновения м.с.с. должны быть дополнены термодинамическими ограничениями [6–9]. В [22–24] найдены простые двухстадийные каталитические реакции, протекающие по неидеальным КЗ и допускающие м.с.с. в открытой квазистационарной по основным веществам изотермической системе: 1)  $Z \rightarrow X$ , 2)  $3X \rightarrow 3Z$  [22]; 1)  $Z \leftrightarrow X$ , 2)  $X \leftrightarrow Z$  [23, 24]. Однако при идеальном кинетическом законе эти реакции не допускают м.с.с.

Закономерности возникновения критических явлений типа м.с.с. качественно различны для закрытой и открытой систем. Еще Я.Б. Зельдович отмечал, что в закрытой системе «Единственность

состояния химического равновесия смеси реагирующих газов интуитивно более или менее очевидна» [4]. Строгое обоснование единственности и устойчивости точки детального равновесия для реакций с ЗДМ в закрытой системе обосновано в работах [1–9, 25], из которых следует, что в закрытой изотермической системе м.с.с. не возможна при любом механизме протекания реакции с кинетическим законом ЗДМ. Целью данной работы является исследовать возможность возникновения м.с.с. кинетической (не тепловой) природы для химических реакций, протекающих в закрытой изотермической системе по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде, и показать, что такие критические явления могут существовать даже в простой обратимой одностадийной реакции.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через элементарные стадии

$$\sum a_{ij}A_j = \sum b_{ij}A_j, i = 1, \dots, s, \quad (1)$$

где  $A_j$  – реагенты;  $j = 1, \dots, n$  – номер реагента;  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты. Динамика такой реакции в закрытой изотермической системе при любом кинетическом законе (КЗ) описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ) [3, 8–9]:

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i, \quad (2)$$

где  $r_i(A_j) = r_{+i} - r_{-i}$  – скорости стадий, 1/с;  $A_j$  – концентрации реагентов, мол. доли. В стационарном состоянии (с.с.)  $A_{j\infty}$  справедливо равенство

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i^\infty = 0. \quad (3)$$

Неидеальный КЗ Марселина-Де Донде (МДД) имеет вид [15–24]:

$$r_i = r_i^0 [\exp(\sum_j a_{ij}\mu_j) - \exp(\sum_j b_{ij}\mu_j)], i = 1, \dots, s, \quad (4)$$

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + \ln f_j, j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

где  $r_i^0 > 0$  – кинетические множители, 1/с;  $\mu_j$  – химические (с точностью до множителя) потенциалы реагентов, б/р;  $\mu_{j0}$  – начальные потенциалы реагентов (далее опущены), б/р;  $f_j$  – функции поправок на неидеальность реагентов, б/р. В общем случае, для нелинейных по концентрациям функций поправок (5) соотношения (2) принимают вид

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij}) [k_{+i} \prod_j \exp(a_{ij}\mu_j) - k_{-i} \prod_j \exp(b_{ij}\mu_j)]. \quad (6)$$

$k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/RT)$  – константы скоростей прямых и обратных стадий, 1/с;  $k_{\pm i0}$  – предэкспоненты констант скоростей стадий, 1/с;  $E_{\pm i}$  – энергии активации стадий, б/р;  $T$  – относительная температура (отношение абсолютной температуры к некоторой базовой температуре), б/р. В идеальных

системах  $\ln f_j = 0$  и уравнения (2) выражают ЗДМ

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})(k_{+i} \prod_j A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod_j A_j^{b_{ij}}). \quad (7)$$

Достаточным условием возникновения м.с.с. для реакции, описываемой ОДУ (6), является реализуемость неустойчивых режимов, которые отвечают наличию в матрице Якоби для скоростей изменения концентраций реагентов, вычисленной в равновесиях (обозначим равновесные концентрации реагентов  $A_{k,eq}$ )

$$J \equiv (\partial A_j' / \partial A_k), j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n, \quad (8)$$

собственных чисел (с.ч.)  $\lambda$  с положительной действительной частью

$$\operatorname{Re} \lambda > 0. \quad (9)$$

Отметим, что условие (9) не является критерием, т.к. в многомерных динамических системах критические явления возможны и при одном устойчивом с.с., что обусловлено наличием скрытых аттракторов [28].

Пусть матрица поправок на неидеальность имеет диагональную структуру (все ее элементы вне главной диагонали равны нулю), а элементы главной диагонали описываются функциями

$$f_j = \ln (f_{j1}A_j^2 + f_{j2}A_j + f_{j3}), \quad (10)$$

где  $f_{j1}$ ,  $f_{j2}$ ,  $f_{j3}$  – параметры (константы) функций неидеальности. Тогда химические потенциалы (5) принимают вид

$$\begin{aligned} \mu_j &= \ln A (f_{j1}A_j^2 + f_{j2}A_j + f_{j3}) = \\ &= \ln (f_{j1}A_j^3 + f_{j2}A_j^2 + f_{j3}A_j). \end{aligned} \quad (11)$$

Соответственно матрица Якоби для химических потенциалов (5) тоже примет диагональный вид и будет состоять из элементов

$$\begin{aligned} M \equiv (m_{jj}) &= (\partial \mu_j / \partial A_j) = \\ &= (3f_{j1}A_j^2 + 2f_{j2}A_j + f_{j3}) / (f_{j1}A_j^3 + f_{j2}A_j^2 + f_{j3}A_j). \end{aligned} \quad (12)$$

Термодинамические ограничения на КЗ будут выполнены, если матрица поправок на неидеальность (10) симметрична, а матрица Якоби для химических потенциалов (12) положительно определена [6, 8]. Матрица поправок на неидеальность (10) симметрична по определению, т.к. все ее недиагональные элементы равны нулю. Положительная определенность матрицы (12) означает, что все угловые миноры в ее левом верхнем углу – положительны (критерий Сильвестра [29]), т.е. выполняются неравенства

$$\begin{aligned} \partial \mu_1 / \partial A_1 &> 0, \partial \mu_1 / \partial A_1 \partial \mu_2 / \partial A_2 > 0, \\ \partial \mu_1 / \partial A_1 \partial \mu_2 / \partial A_2 \partial \mu_3 / \partial A_3 &> 0, \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Покажем, что условия (9) и (13) могут совместно выполняться для обратимой одностадийной реакции, протекающей в закрытой изотермической системе по неидеальному КЗ МДД.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим одностадийную реакцию



где  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  – реагенты. Запишем для нее уравнения (2) в закрытой системе

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = r_{+1} - r_{-1}, \quad (1.2)$$

где  $A, B$  – концентрации реагентов;  $r_{+1}, r_{-1}$  – скорости прямой и обратной стадий реакции (1.1). В системе (1.2) при любом КЗ выполняется линейный стехиометрический закон сохранения числа атомов

$$A + B = 1. \quad (1.3)$$

При выполнении идеального ЗДМ (7) система (1.2) с учетом закона сохранения (1.3) эквивалентна одному линейному ОДУ

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}(1 - A) = -(k_{+1} + k_{-1})A + k_{-1}. \quad (1.4)$$

В этом случае реакция (1.1) характеризуется одним с.с. (равновесием)

$$A_{\infty} = k_{-1}/(k_{+1} + k_{-1}). \quad (1.5)$$

Это равновесие устойчиво, т.к. с учетом (8)-(9) собственное число

$$\lambda = \partial A'/\partial A = -(k_{+1} + k_{-1}) < 0. \quad (1.6)$$

Следовательно, в рамках идеального ЗДМ движение к равновесию происходит монотонно (экспоненциально) и реакция (1.1) не допускает никаких критических явлений, включая м.с.с.

Пусть при нарушении ЗДМ и выполнении неидеального КЗ (6) функции поправок на неидеальность вида (10) принимают вид

$$f_A = \ln(f_{A1}A^2 + f_{A2}A + f_{A3}), f_B = 0, \quad (1.7)$$

где  $f_{A1}, f_{A2}, f_{A3}$  – параметры неидеальности реагента  $\mathbf{A}$ . Для этих функций потенциалы (11) и кинетическая модель (6) запишутся

$$\mu_A = \ln(f_{A1}A^3 + f_{A2}A^2 + f_{A3}A), \mu_B = \ln B. \quad (1.8)$$

$$A' = -(k_{+1} + k_{-1})(f_{A1}A^3 + f_{A2}A^2 + f_{A3}A) + k_{-1}. \quad (1.9)$$

В равновесии  $A' = 0$  и ОДУ (1.9) становится полиномиальным уравнением

$$f_{A1}A_{eq}^3 + f_{A2}A_{eq}^2 + f_{A3}A_{eq} - p = 0, \quad (1.10)$$

где  $p \equiv k_{-1}/(k_{+1} + k_{-1}) < 1$  – параметр, который при выполнении идеального ЗДМ совпадает с концентрацией исходного реагента в равновесии. Перепишем соотношение (1.10) в параметрическом виде

$$p(A_{eq}) = f_{A1}A_{eq}^3 + f_{A2}A_{eq}^2 + f_{A3}A_{eq}. \quad (1.11)$$

Это уравнение позволяет исследовать зависимости координат равновесий от условий проведения реакции при выполнении неидеального КЗ.

Достаточное условие неустойчивости (9) для возникновения м.с.с. (множества равновесий) в реакции (1.1) запишется:

$$\lambda(A) = dA'/dA =$$

$$= -(k_{+1} + k_{-1})(3f_{A1}A^2 + 2f_{A2}A + f_{A3}) > 0. \quad (1.12)$$

Существование множества равновесий в реакции (1.1) означает, что уравнение (1.10) допускает три физических корня в интервале  $0 < A < 1$ . Пусть эти равновесия имеют координаты  $A = (1/4, 1/2, 3/4)$ ,  $B = (3/4, 1/2, 1/4)$ . Это возможно при  $f_{A1} = 1$ ,  $f_{A2} = -1.5$ ,  $f_{A3} = 0.6875$ ,  $p = 0.0938$  для множества наборов значений констант скоростей стадий, например, при слабой обратимости реакции  $k_{-1} \ll k_{+1}$ . Пусть  $k_{+1} = 1$ ,  $k_{-1} = 0.1035$  (соответствуют значению  $p = 0.0938$ ), тогда значения  $\lambda(A)$ , рассчитанные по формуле (1.12) в этих трех равновесных состояниях, соответственно равны  $-0.1379$ ,  $0.0690$  и  $-0.1379$ , т.е. крайние из них устойчивы, а среднее – неустойчиво. При этом зависимость (1.11) имеет гистерезисную форму, характерную для критических явлений типа м.с.с., см. рисунок.

Матрица поправок на неидеальность (1.7), как отмечено выше, симметрична по определению. Матрица Якоби (12) для химических потенциалов (1.8) состоит из четырех элементов

$$m_{11} \equiv \partial \mu_A / \partial A = (3f_{A1}A^2 + 2f_{A2}A + f_{A3}) / [A(f_{A1}A^2 + f_{A2}A + f_{A3})],$$

$$m_{12} \equiv \partial \mu_A / \partial B = 0,$$

$$m_{21} \equiv \partial \mu_B / \partial A = 0, m_{22} \equiv \partial \mu_B / \partial B = 1/B = 1/(1 - A).$$

Эта матрица положительно определена при выполнении условий (13), которые для реакции (1.1) эквивалентны одному неравенству  $m_{11} > 0$ . Значения  $m_{11}$ , вычисленные в тех же трех равновесных состояниях, соответственно равны  $m_{11} = (1.3333, -0.6667$  и  $1.3333)$ , т.е. в устойчивых равновесиях они положительны и термодинамические ограничения для реакции (1.1), протекающей по неидеальному КЗ МДД (1.7)-(1.8), выполняются.

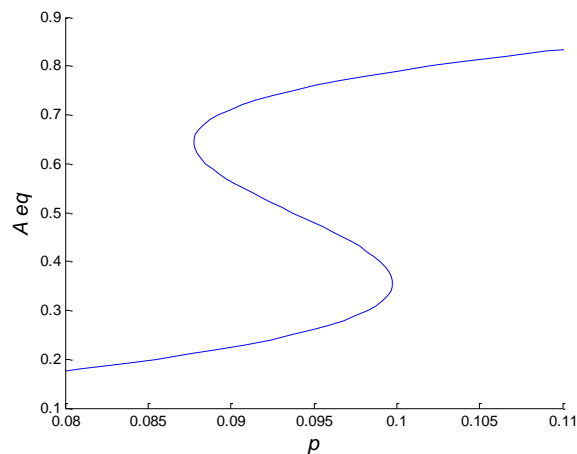


Рис. Зависимость  $A_{eq}(p)$  для реакции (1.1) с неидеальным КЗ (1.7) при  $f_{A1} = 1$ ,  $f_{A2} = -1.5$ ,  $f_{A3} = 0.6875$

Из рисунка видно, что проводимые на практике эксперименты при малых значениях  $p$  и малых начальных концентрациях исходного реагента **A** (меньше координат неустойчивого с.с.) будут приводить к первому (нижнему, с меньшими значениями координат) устойчивому равновесию, а эксперименты при малых значениях параметра  $p$ , но больших значениях начальных концентраций **A** будут завершаться вторым (верхним) устойчивым равновесием. При больших значениях параметра  $p$  равновесие остается единственным и устойчивым при любых начальных условиях. Из (1.10) следует, что малым значениям параметра  $p$  соответствует преобладание значений константы скорости в прямом направлении ( $k_{+1} \gg k_{-1}$ ), а большим значениям параметра  $p$  соответствует преобладание значений константы скорости в обратном направлении ( $k_{+1} \ll k_{-1}$ ).

Из приведенного примера следует, что любая обратимая реакция с неидеальным КЗ МДД в изотермической закрытой системе допускает существование нескольких устойчивых равновесных состояний.

#### ВЫВОДЫ

Исследована возможность существования критического явления типа множественности стационарных состояний (равновесий) для химических реакций, протекающих в закрытой изотермической системе. Установлено, что множественность стационарных состояний может быть вызвана неидеальным кинетическим законом Марселина-Де Донде, что показано на примере обратной одностадийной реакции.

*Автор выражает благодарность за обсуждение работы Федотову В.Х.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.; Prigogine I., Defey R. Chemical thermodynamics. Longmans green and Co.: London. New York. Toronto. 1954. 480 p.
2. Кипертман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с. Kipertman S.L. Fundamentals of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Moscow: Chemistry. 1979. 352 p.
3. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с. Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N. Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 254 p.
4. Зельдович Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. Журн. физ. хим. 1938. Т. 11. № 5. С. 685–687. Zeldovich Ya.B. Proof of the uniqueness of the solution of the equations of the law of acting masses. J. Phys. Chem. 1938. V. 11. N 5. P. 685–687.
5. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Единственность точки детального равновесия в многомаршрутных каталитических реакциях. Вестник Чувашского ун-та, 2000. № 3–4. С. 34–38. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I. Uniqueness of the point of detailed equilibrium in multi-route catalytic reactions. Bulletin of Chuvash University. 2000. N 3–4. P. 34–38.
6. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с. Gorban A.N. Equilibrium traversal (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka. 1984. 226 p.
7. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p.
8. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. Moscow: URSS. 2011. 400 p.
9. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014. 328 с. 1. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. Moscow: URSS. 2014. 328 p.
10. Алексеев Б.В., Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Простейшие трех- и четырехстадийные каталитические схемы, допускающие самопересечение кинетических зависимостей. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 3. С. 50–53. Alekseev B.V., Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. The simplest three- and four-stage catalytic schemes that allow self-intersection of kinetic dependences. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 1990. V. 33. N 3. P. 50–53.
11. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Критерий множественности стационарных состояний одномаршрутных каталитических реакций с несколькими законами сохранения. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.5. № 2. С. 82–85. Alekseev B.V., Kol'tsov N.I. Criterion for the multiplicity of stationary states of one-route catalytic reactions with several conservation laws. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2007. V. 5. N 2. P. 82–85.
12. Патмар Э.С., Кольцов Н.И. Определение числа стационарных состояний каталитических реакций. Сообщение 1. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 12. С. 106–109. Patmar E.S., Kol'tsov N.I. Determination of the number of stationary states of catalytic reactions. Message 1. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2010. V. 53. N 12. P. 106–109.
13. Патмар Э.С., Кольцов Н.И. Определение числа стационарных состояний каталитических реакций. Сообщение 2. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 2. С. 133–134. Patmar E.S., Kol'tsov N.I. Determination of the number of stationary states of catalytic reactions. Message 2. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2011. V. 54. N 2. P. 133–134.
14. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 2. С.14–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.

- Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosyanov P.M.* Influence of autocatalytic stages on the dynamics of conjugated chemical reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 14–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
15. *Marcelin R.* Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique. *Ann. Phys.* 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
  16. *De Donde T., Van Risselberg P.* Термодинамическая теория сродства. М.: Metallurgiya, 1984. 134 с. *De Donde T., Van Risselberg P.* Thermodynamic theory of affinity. Moscow: Metallurgy, 1984. 134 p.
  17. *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics. *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1972. V. 47. P. 81–116.
  18. *Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенкова С.Б.* Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация n-ацетиласпарагиновой кислоты. Докл. Акад. наук СССР. 2019. Т. 484. № 4. С. 441–446. DOI: 10.31857/S0869-5652484441-446. *Varfolomeev, S.D., Semenova, N.A., Bykov, V.I., and Tsybenova, S.B.* Kinetics of chemical processes in the human brain. trigger effect and self-stabilization of n-acetylaspatic acid. *DAN USSR*. 2019. V. 484. N 2. P. 23–27. DOI: 10.1134/S0012501619020039.
  19. *Чумаков Г.А., Слинко М.Г., Беляев В.Д.* Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций. Докл. Акад. наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 653–658. *Chumakov G.A., Slinko M.G., Belyaev V.D.* Complex changes in the rate of heterogeneous catalytic reactions. *DAN USSR*. 1980. V. 253. N 3. P. 653–658.
  20. *Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г.* Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Замкнутая система, поверхность катализатора биографически неоднородна. Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031–1039. *Zyskin A.G., Snagovsky Yu.S., Slinko M.G.* Study of the dynamic properties of heterogeneous catalytic systems. A closed system, the catalyst surface is biographically inhomogeneous. *Kinetika i Kataliz.* 1981. V. 22. N 4. P. 1031–1039.
  21. *Товбин Ю.К., Черкасов А.В.* Влияние неидеальности адсорбционной системы на число стационарных решений простейшего каталитического процесса. Теор. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507–512. *Tovbin Yu.K., Cherkasov A.V.* Influence of imperfect adsorption system on the number of stationary solutions of the simplest catalytic process. *Theor. and Experiment. Chem.* 1984. V. 20. N 4. P. 507–512.
  22. *Быков В.И., Иванова А.Н.* Химическая неидеальность как причина критических явлений. Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 73–79. *Bykov V.I., Ivanova A.N.* Chemical imperfection as a cause of critical phenomena. *Kinetika i Kataliz.* 1986. V. 27. N 1. P. 73–79.
  23. *Кольцов Н.И.* Множественность стационарных состояний в линейной по промежуточным веществам двухстадийной каталитической реакции. Российский хим. журнал. 2022. Т. 66. № 2. С. 3–7. DOI: 10.6060/rcj.2022662.1. *Kol'tsov N.I.* The multiplicity of stationary states in linear by intermediate substances of two-stage catalytic reaction. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 2. P. 3–7. DOI: 10.6060/rcj.2022662.1.
  24. *Кольцов Н.И.* О множественности стационарных состояний в простой двухстадийной каталитической реакции. Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 724–726. DOI: 10.31857/S0453881122060065. *Kol'tsov N.I.* On the multiplicity of stationary states in a simple two-stage catalytic reaction. *Kinetika i Kataliz.* 2022. V. 63. N 6. P. 642–644. DOI: 10.1134/S0023158422060064.
  25. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Кожевников И.В.* Моделирование критических явлений в каталитических реакциях. Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та, 1998. 185 с. *Kol'tsov N.I., Alekseev B.V., Kozhevnikov I.V.* Simulation of critical phenomena in catalytic reactions. Cheboksary: Publishing house of Chuvash University, 1998. 185 p.
  26. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 360 с. *Nicolis G., Prigogine I.* Self-organization in nonequilibrium systems. New York / London/ Sydney/ Toronto: A Wfley-Interaclence Publication JOHN WILEY & SONS, 1977. 346 p.
  27. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. Введение. М.: URSS, 2017. 360 с. *Nicolis G., Prigogine I.* Cognition of the Complex. Introduction. Moscow: URSS, 2017. 360 p.
  28. *Molaei M., Jafar, S., Sprott J.C. and Golpayegani S.M.R.H.* Simple chaotic flows with one stable equilibrium. *Int. J. Bifurc. Chaos.* 2013. V. 23. P. 1350188-1–1350188-7.
  29. *Выгодский М.Я.* Справочник по высшей математике. М.: АСТ, 2019. 703 с. *Vygodsky M. Ya.* Handbook of Higher Mathematics. Moscow: AST, 2019. 703 p.

Поступила в редакцию 07.11.2022  
Принята к опубликованию 07.03.2023

Received 07.11.2022  
Accepted 07.03.2023