

## АВТОКОЛЕБАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ 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

*Работа посвящена поиску новых механизмов и причин возникновения автоколебаний кинетической природы в химических реакциях, протекающих в закрытой изотермической системе. Автоколебания представляют собой особый неравновесный режим протекания реакции, при котором концентрации реагентов или скорость реакции строго периодически изменяются во времени. Вид автоколебаний может быть различным (гармонические, релаксационные, сложно-периодические). Математические модели автоколебаний представляют собой многомерные нелинейные динамические системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Основной причиной автоколебаний является неустойчивость таких систем, обусловленная отсутствием устойчивых равновесий. В рамках идеального кинетического закона действующих масс автоколебания могут возникать в открытой безградиентной системе только в реакциях с участием бимолекулярных стадий взаимодействия реагентов. В закрытой изотермической безградиентной системе в рамках закона действующих масс автоколебания химических реакций не возможны. При экспериментальном изучении некоторых реакций обнаружено нарушение закона действующих масс и критические явления, связанные с существованием неустойчивых состояний. Это вызвало интерес к исследованию таких реакций с использованием неидеальной кинетики. В настоящее время влияние неидеальности кинетического закона на возможность описания автоколебаний химических реакций в закрытой изотермической безградиентной системе не изучено. В данной работе исследованы механизмы и причины возникновения автоколебаний в химических реакциях, протекающих по неидеальным кинетическим законам. На основе неидеального кинетического закона Марселина-Де Донде показано, что для линейных химических реакций, протекающих в закрытом изотермическом безградиентном реакторе вдали от равновесия, возможны незатухающие релаксационные автоколебания.*

**Ключевые слова:** линейные химические реакции, закрытая изотермическая система, неидеальная кинетика Марселина-Де Донде, автоколебания, равновесия

## SELF-OSCILLATIONS OF CHEMICAL REACTIONS IN A CLOSED ISOTHERMAL 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

*The work is devoted to the search for new mechanisms and causes of self-oscillations of kinetic nature in chemical reactions occurring in a closed isothermal system. Self-oscillations are a special nonequilibrium regime of the reaction, in which the concentrations of reagents or the reaction rate strictly periodically change over time. The type of self-oscillations can be different (harmonic, relaxation, complex-periodic). Mathematical models of self-oscillations are multidimensional nonlinear dynamical systems of ordinary differential equations. The main cause of self-*

*oscillation is the instability of such systems due to the lack of stable equilibria. Within the framework of the ideal kinetic law of acting masses, self-oscillations can occur in an open gradient-free system only in reactions involving bimolecular stages of reactant interaction. In a closed isothermal gradient-free system, within the framework of the law of acting masses, self-oscillations of chemical reactions are not possible. The experimental study of some reactions revealed a violation of the law of acting masses and critical phenomena associated with the existence of unstable states. This aroused interest in the study of such reactions using non-ideal kinetics. Currently, the effect of the imperfection of the kinetic law on the possibility of describing the self-oscillations of chemical reactions in a closed isothermal gradient-free system has not been studied. In this paper, the mechanisms and causes of self-oscillations in chemical reactions proceeding according to non-ideal kinetic laws are investigated. Based on the imperfect kinetic law of Marcelin-De Donde, it is shown that for linear chemical reactions occurring in a closed isothermal gradient-free reactor away from equilibrium, non-damping relaxation self-oscillations are possible.*

**Key words:** linear chemical reactions, closed isothermal system, Marcelin-De Donde non-ideal kinetics, self-oscillations, equilibria

**Для цитирования:**

Кольцов Н.И. Автоколебания химических реакций в закрытой изотермической системе. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 2. С. 21–27. DOI: 10.6060/RCJ.2023672.2.

**For citation:**

Kol'tsov N.I. Self-oscillations of chemical reactions in a closed isothermal system. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 2. P. 21–27. DOI: 10.6060/RCJ.2023672.2.

Колебательные режимы в физико-химических и биологических процессах являются проявлением сложного поведения и самоорганизации природных систем. Первые колебательные модели в гомогенных системах (модели «Хищник-жертва») на основе идеальной кинетики – закона действующих масс (ЗДМ), были теоретически построены А. Лотка более 100 лет назад [1]. Модель для описания автоколебаний в химических системах была предложена А.А. Андроновым (1929) [2]. Первые экспериментальные данные о существовании автоколебаний в гомогенных реакциях получили Д.А. Франк-Каменецкий и Ю.Г. Герварт (1940) [3, 4]. А. Тьюринг (1952) в работе по математической биологии описал возможность колебаний концентраций в двухкомпонентных автокаталитических химических реакциях с диффузией (активатор-ингибитор), лежащих в основе морфогенеза (модели «Реакция + диффузия») [5]. Позднее большой класс таких реакций был подтвержден экспериментально и назван «броматными осцилляторами» или реакциями Белоусова – Жаботинского (БЖ). Точные механизмы реакций БЖ до сих пор не установлены, а известные схемы включают десятки (и более) элементарных стадий. Более «короткие» стадийные схемы, полученные из этих механизмов путем объединения стадий, описывают нелинейные автокаталитические процессы циклического типа [6–9].

Известно, что в неизотермической безградиентной системе автоколебания возможны в реакциях, кинетика которых описывается ЗДМ [10–17]. Например, в [14] рассмотрена двухстадийная линейная схема термокинетических колебаний  $A \rightarrow X \rightarrow B$ , в которой вторая стадия обладает большим тепловым эффектом (тепловой автокатализ). Ниже обсуждаются автоколебания нетепловой природы (кинетические автоколебания – термин введен Д.А. Франк-Каменецким и И.Е. Сальниковым [10]). Для реакций, протекающих в изотермической безградиентной системе по ЗДМ, автоколебания могут быть вызваны наличием в механизме реакции нелинейных стадий взаимодействия вида  $A + X \rightarrow B$  или автокатализа  $A + pX \rightarrow (p + 1)X$ , которые при определенных условиях могут приводить к множественности равновесий и потере их устойчивости (см., например, [18]). Учитывая, что высокомолекулярные стадии считаются маловероятными, появился интерес к моделям автоколебаний на основе схем реакций с малой (не выше двух) молекулярностью стадий, в том числе схем, не содержащих автокаталитических стадий. Такие схемы были найдены и стало понятным, что высокая молекулярность, включая автокатализ, не является единственной причиной колебаний. Было показано, что причины автоколебаний могут быть более разнообразными и не обязательно связаны с потерей устойчивости. Точные критерии автоколеба-

ний до сих пор не известны, хотя существуют общие методы доказательства их отсутствия (геометрический анализ векторов наклонов изоклин, аналитические критерии Дюлака и Бендиксона, индексы Пуанкаре), а также различные достаточные или необходимые условия их существования [19–20].

В результате экспериментального изучения многочисленных колебательных химических процессов были обнаружены примеры нарушения ЗДМ, что вызвало интерес к исследованию закономерностей этих процессов с использованием неидеальной кинетики. Поиск кинетических законов (КЗ), учитывающих возможные отклонения от ЗДМ, привел к формулировке и обоснованию более общих законов (*general mass action kinetics* [21]) и необходимости их согласования с химической термодинамикой. С этой целью при формулировке таких КЗ были введены такие понятия как «термодинамические активности» и «химические потенциалы» (Марселин Р., Де Донде Т., Ван Риссельберг П. и др.) и разработана концепция кинетики Марселина-Де Донде (МДД) [21–24]. Обоснование непротиворечивости термодинамики и устойчивых неравновесных структур было дано И.Р. Пригожиным, Р. Дефейем, Г. Николисом и др.) [11–13], которые показали, что в рамках ЗДМ в закрытой изотермической системе колебания возможны только для нелинейных химических реакциях вдали от равновесия. Термодинамические ограничения на уравнения неидеальной химической кинетики исследованы в [25], а последствия их нарушения проанализированы в [26]. В модели Ленгмюра-Хиншельвуда с учетом возможной неидеальности адсорбционного слоя также обнаружены автоколебания, которые не проявляются при использовании ЗДМ [27]. В [28–34] показано, что в гомогенных линейных реакциях, протекающих в закрытой изотермической системе по КЗ МДД, возможна множественность стационарных состояний (равновесий). Однако, автоколебания в таких реакциях в настоящее время в литературе не описаны. Целью данной работы является исследование возможности автоколебаний кинетической (нетепловой) природы в химических реакциях, протекающих в закрытой изотермической системе по линейным стадийным схемам с неидеальным кинетическим законом.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через линейные стадии



где  $A_j$  и  $A_k$  – реагенты, исходные вещества и продукты реакции;  $j, k = 1, \dots, n$  – номера реагентов. Динамика этой реакции в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [13–17]:

$$A_j' = \sum_i r_i, \quad A_j(t_0) = A_{0j}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (2)$$

где  $A_j = A_j(t)$  – концентрации реагентов, безразмерные (б/р);  $t$  – время, с;  $r_i(k_{+i}, k_{-i}, f_j) \equiv r_{+i}(k_{+i}, k_{-i}, f_j) - r_{-i}(k_{+i}, k_{-i}, f_j)$  – скорости стадий, 1/с;  $r_{+i}, r_{-i}$  – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с;  $k_{+i}, k_{-i}$  – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с;  $f_j$  – неизвестные кинетические функции неидеальности реагентов, б/р;  $A_{0j}$  – концентрации реагентов в начальный момент времени  $t_0$  (начальные условия, н.у.). В закрытом изотермическом РИС для системы (2) выполняется стехиометрический закон сохранения (ЗС)

$$\sum_j A_j = 1. \quad (3)$$

Координаты равновесий (их может быть несколько)  $A_{jm}$  ( $m$  – номер равновесия) определяются из решений системы алгебраических уравнений

$$\sum_i r_i = 0, \quad j = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Пусть реакция (1) протекает по КЗ Марселина-Де Донде (МДД) [15, 21–25]:

$$r_i = \exp \mu_j - \exp \mu_k, \quad (5)$$

$$\mu_j = \ln f_j, \quad (6)$$

где  $\mu_j$  – химические (с точностью до множителя) потенциалы реагентов, б/р. С учетом (5)–(6) уравнения (2) запишутся

$$A_j' = \sum_i (k_{+i} \prod_j \exp \mu_j - k_{-i} \prod_j \exp \mu_k). \quad (7)$$

Достаточным условием автоколебаний в неидеальной системе является существование областей неустойчивости, изолированных от областей устойчивости. Это возможно, например, в следующих случаях: 1) все равновесия неустойчивы; 2) существуют неустойчивые и устойчивые равновесия, но устойчивые равновесия недостижимы при заданных н.у. Неустойчивость реализуется, если характеристическое уравнение ОДУ (7):

$$\lambda^n - \sigma_1 \lambda^{n-1} + \dots + \sigma_n = 0, \quad (8)$$

вычисленное в равновесии, допускает хотя бы один корень  $\lambda$  (собственное число, с.ч.) с положительной действительной частью  $\text{Re} \lambda > 0$ . Недостижимость возможна, если существуют и устойчивые ( $\text{Re} \lambda < 0$ ) равновесия, причем область устойчивости отделена от остальных областей особыми линиями (сепаратрисами, «усами»), характерными для неустойчивого равновесия типа седло (с.ч. которого имеют разные знаки).

Термодинамические ограничения на функции неидеальности  $f_j$  выполняются [15], если матрица Якоби частных производных по концентрациям реагентов для химических потенциалов симметрична

$M \equiv (\partial\mu_j/\partial A_k) = (\partial\mu_k/\partial A_j)$ ,  $j = 1, \dots, n$ ,  $k = 1, \dots, n$ , (9) и положительно определена (все ее главные миноры положительны) [35]:

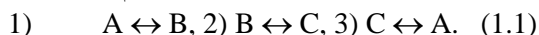
$$g_j \equiv \det_p(M) > 0, \quad (10)$$

где  $\det$  – определитель минора;  $p = 1, \dots, n$  – порядок определителя.

Эти условия гарантируют существование термодинамической функции Ляпунова для уравнений (7), но являются только достаточными условиями и их частичное невыполнение не означает отсутствие функции Ляпунова. В идеальной кинетике функции  $f_j$  предполагаются линейными по концентрациям реагентов. В неидеальной кинетике функции  $f_j$  допускают нелинейные зависимости от концентраций реагентов, вид которых не известен, см., например, [36–38]. Покажем, что неидеальность может приводить к автоколебаниям концентраций реагентов и скорости реакции даже в линейных химических реакциях.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция (1) протекает последовательно и циклически



Примером такой реакции является реакция превращения трех изомеров [13, с. 77–78]: Бутен-1  $\leftrightarrow$  цис-Бутен-2  $\leftrightarrow$  транс-Бутен-2  $\leftrightarrow$  Бутен-1. Возможность автоколебаний в такой реакции показана в [39]. Запишем для реакции (1.1) уравнения вида (2) в закрытом изотермическом РИС

$$A' = -r_1 + r_3, \quad B' = r_1 - r_2, \quad C' = r_2 - r_3, \quad (1.2)$$

где  $r_1, r_2, r_3$  – скорости стадий. Зададим КЗ (при  $\alpha = 0$  совпадает с ЗДМ)

$$f_A = A, \quad f_B = B, \quad f_C = CA^\alpha. \quad (1.3)$$

Запишем модель (2) при  $\alpha = 2$  и необратимых стадиях 2 и 3 (для краткости)

$$A' = -k_{+1}A + k_{-1}B + k_{+3}CA^2, \quad B' = k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B, \\ C' = k_{+2}B - k_{+3}CA^2. \quad (1.4)$$

Для реакции (1.1) стехиометрический ЗС (3) принимает вид

$$A + B + C = 1. \quad (1.5)$$

С учетом ЗС уравнения (1.4) запишутся в эквивалентной форме

$$B' = k_{+1}(1 - B - C) - k_{-1}B - k_{+2}B, \quad C' = \\ = k_{+2}B - k_{+3}C(1 - B - C)^2. \quad (1.6)$$

Система уравнений для равновесий (4) принимает вид

$$k_{+1}(1 - B - C) - k_{-1}B - k_{+2}B = 0, \\ k_{+2}B - k_{+3}C(1 - B - C)^2 = 0. \quad (1.7)$$

Очевидным решением этой системы является граничное равновесие  $A = 0, C = 1, B = 0$ . Исключим  $B$  из (1.7) и получим уравнение  $C^2 - C + K = 0$ , где  $K \equiv k_{+2}k_{+1}(k_{+1} + k_{-1} + k_{+2})/[k_{+3}(k_{-1} + k_{+2})^2]$ , решения которого дают координаты двух других внутренних (не граничных) равновесий  $C = (1 \pm (1 - 4K)^{1/2})/2$ . Анализ показал, что внутренние равновесия физичны  $0 < A, B, C < 1$  при  $4k_{+2}k_{+1}(k_{+1} + k_{-1} + k_{+2}) < < k_{+3}(k_{-1} + k_{+2})^2$ . Характеристическое уравнение (8) для системы ОДУ (1.6) принимает вид

$$\lambda(\lambda^2 + \sigma_1\lambda + \sigma_2) = 0, \quad (1.8)$$

где  $\sigma_1 = (k_{+1} + k_{-1} + k_{+2} + k_{+3}A^2) - 2k_{+3}CA$ ,  $\sigma_2 = (k_{+1} + k_{-1} + k_{+2})(k_{+3}A^2 - 2k_{+3}CA) + k_{+1}(k_{+2} + 2k_{+3}CA)$ . В граничном равновесии  $\sigma_1 = k_{+1} + k_{-1} + k_{+2}$ ,  $\sigma_2 = k_1k_2 > 0$ ,  $\text{Re}\lambda < 0$ , т.е. оно всегда устойчиво (узел). Это означает, что автоколебания возможны только тогда, когда граничное равновесие, оставаясь устойчивым, становится недостижимым при н.у. реакции  $A_0 = 1, B_0 = C_0 = 0$ . Как отмечалось выше, это возможно, если это равновесие изолировано от внутренних равновесий особыми линиями (сепаратрисами). Поэтому, если все внутренние равновесия могут быть неустойчивыми, то можно ожидать появления автоколебаний.

Из условия (1.8) видно, что его выполнение зависит преимущественно от соотношения констант  $k_{+1}$  и  $k_{+3}$ . Внутренние равновесия существуют при достаточно малых значениях  $k_{+1}$  и больших значениях  $k_{+3}$ , регулирующих скорость воспроизводства исходного реагента (интенсивность цикла реакции). Анализ показал, что при  $k_{+1} < 4.3$  и  $k_{+3} > 1600$  в реакции появляется еще два внутренних неустойчивых равновесия – фокус (или второй узел) и седло. Сепаратрисы седла изолируют устойчивое граничное равновесие, которое становится недостижимым. Вследствие этого возникают вынужденные автоколебания концентраций реагентов и скорости реакции. Вначале, при очень больших значениях  $k_{+3} \approx 50000$  возникают незатухающие колебания малой амплитуды вокруг неустойчивого фокуса. При уменьшении до  $k_{+3} \approx 3000$  тип равновесия меняется на неустойчивый узел. С дальнейшим уменьшением  $k_{+3}$  амплитуда колебаний растет и достигает максимума ( $\approx 0.5 \div 0.6$ ) при  $k_{+3} \approx 1610$  вокруг неустойчивого узла. При  $k_{+3} < 1600$  внутренние равновесия вновь сливаются с граничным, колебания исчезают полностью и реакция переходит в монотонный режим движения к единственному устойчивому граничному равновесию. Численный

пример расчета автоколебаний в режиме существования трех равновесий показан на рис. 1. Координаты внутренних равновесий  $A_2 = 0.0081$ ,  $B_2 = 0.8058$ ,  $C_2 = 0.1862$  ( $\lambda_1 = 1.5729$ ,  $\lambda_2 = 0.2573$ ) и  $A_3 = 0.0018$ ,  $B_3 = 0.1843$ ,  $C_3 = 0.8138$  ( $\lambda_1 = 1.9995$ ,  $\lambda_2 = -0.0463$ ).

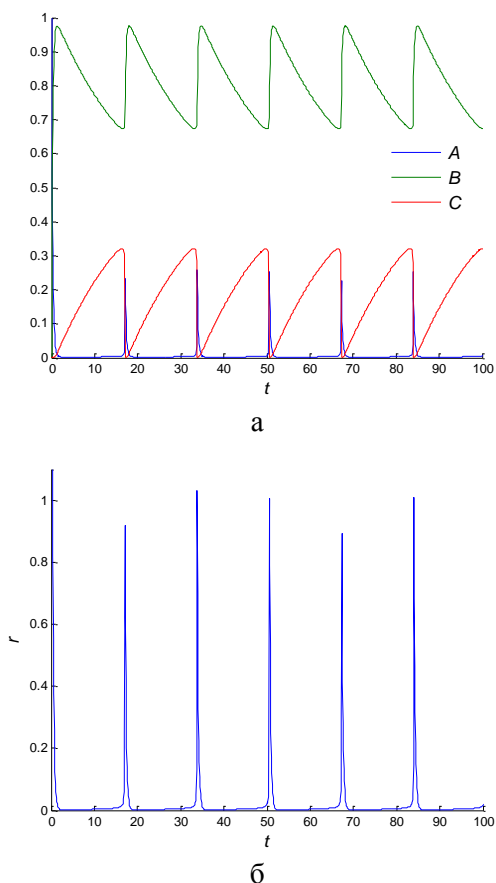
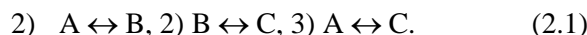


Рис. 1. Зависимости: а)  $A(t)$ ,  $B(t)$ ,  $C(t)$ ; б)  $r(t) = r_1(t)$  при  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = C_0 = 0$ ;  
 $k_{+1} = 4$ ;  $k_{-1} = 0.01$ ;  $k_{+2} = 0.03$ ;  $k_{+3} = 2000$

Согласно (6) матрица Якоби для потенциалов функций (1.3)  $\mu_A = \ln A$ ,  $\mu_B = \ln B$ ,  $\mu_C = \ln CA^2$  состоит из строк  $M = ([1/A, 0, 0] [0, 1/B, 0] [2/A, 0, 1/C])$ . Эта матрица положительно определена, т.к. все ее главные миноры  $g_1 = \det_1(M) = 1/A$ ,  $g_2 = \det_2(M) = 1/AB$ ,  $g_3 = \det_3(M) = 1/ABC$  положительны, т.е. условия (10) выполнены полностью. При этом матрица  $M$  не строго симметрична, но отличается от симметричной диагональной матрицы  $S = ([1/A, 0, 0] [0, 1/B, 0] [0, 0, 1/C])$  только одним первым элементом в третьей строке, т.е. условие (9) частично нарушено. Как было отмечено выше, хотя для модели (1.1-1.6) условия (9)-(10) выполняются не полностью, это не противоречит существованию термодинамической функции Ляпунова.

Пример 2. Пусть та же реакция (1.1) протекает последовательно-параллельно



Для нее уравнения (2) принимают вид

$$A' = -r_1 - r_3, B' = r_1 - r_2, C' = r_2 + r_3, \quad (2.2)$$

где  $r_1, r_2, r_3$  – скорости стадий. Пусть КЗ имеет вид (при  $\alpha = \beta = 0$  совпадает с ЗДМ)

$$f_A = A, f_B = B + \alpha CA^2, f_C = C + \beta CA^2. \quad (2.3)$$

С учетом ЗС (1.5) уравнения (2.2) запишутся

$$B' = k_{+1}A - k_{-1}f_B - k_{+2}f_B + k_{-2}f_C, C' = k_{+2}f_B - k_{-2}f_C + k_{+3}A - k_{-3}f_C, \quad (2.4)$$

где  $A = 1 - B - C$ . Автоколебания в этой системе показаны на рис. 2.

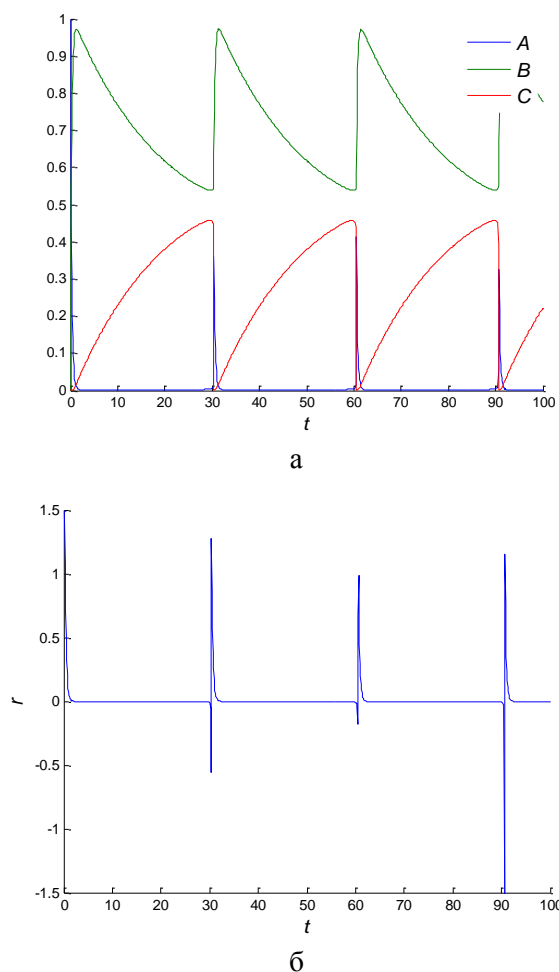


Рис. 2. Зависимости: а)  $A(t)$ ,  $B(t)$ ,  $C(t)$ ; б)  $r(t) = r_1(t)$  при  $A_0 = 1$ ,  $B_0 = C_0 = 0$ ;  
 $k_{+1} = 4$ ;  $k_{-1} = 0.01$ ;  $k_{+2} = 0.03$ ;  $k_{-2} = 0.01$ ;  $k_{+3} = 0.4$ ;  $k_{-3} = 0$ ,  
 $\alpha = 40$ ,  $\beta = 160$

Для модели (2.2)-(2.4) все главные миноры матрицы Якоби для химических потенциалов  $g_1 = \det_1(M) = 1/A$ ,  $g_2 = \det_2(M) = 1/[A(B + \alpha CA^2)]$ ,  $g_3 = \det_3(M) = (1 + \beta A^2)/[A(B + \alpha CA^2)(C + \beta CA^2)]$  положительны, но она не строго симметрична. Поэтому, аналогично примеру 1, хотя для реакции (2.1) условия (9)-(10) выполняются не полностью,

это не противоречит существованию термодинамической функции Ляпунова.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, даже простые трехстадийные линейные гомогенные химические реакции, протекающие в закрытом изотермическом безградиентном реакторе по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде, могут демонстрировать незатухающие периодические релаксационные автоколебания вдали от устойчивого равновесия. При этом неидеальность кинетического закона выполняет роль обратной связи, аналогичной автокатализу для реакций с идеальным ЗДМ. Из этого следует, что аналогичные автоколебания концентраций реагентов и скорости реакции могут

наблюдаться и в любых более сложных (многостадийных) химических реакциях, протекающих в закрытой изотермической системе по неидеальным кинетическим законам.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*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

1. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции, Мир, М.: Мир, 1986. 148 с.
2. Андронов А.А. Предельные циклы Пуанкаре и теория автоколебаний. Собр. трудов. Изв. АН СССР. 1956. С. 41–53.
3. Герварт Ю.Г., Франк-Каменецкий Д.А. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1940. № 4. С. 210–218.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 290 с.
5. Turing A. M. The chemical basis of morphogenesis. B: Phil. Trans. Roy. Soc. 1952. V. 237. P. 1–37. DOI:10.1098/rstb.1952.0012.
6. Корзухин М.Д., Жаботинский А.М. Математическое моделирование химических и экологических автоколебательных систем. М.: Наука, 1965. 184 с.
7. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука. 1974. 179 с.
8. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и её механизм. Сб.: Автоволновые процессы в системах с диффузией / Под ред. М.Т. Греховой. Горький: Институт прикладной физики АН СССР, 1981. 287 с.
9. Жаботинский А.М. Огмер Х. Филд Р. и др. / Ред. Р. Филд и М. Бургер. Колебания и бегущие волны в химических системах. М.: Мир, 1988. 720 с.
10. Франк-Каменецкий Д.А., Сальников И.Е. Журн. физ. химии. 1943. Т. 17. № 2. С. 79–83.
11. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд. иностр. лит, 1961. 431 с.
12. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
13. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.
14. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 200 с.
15. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
16. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.
17. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014. 328 с.

#### REFERENCES

1. Garel D., Garel O. Oscillations in chemical reactions, Springer-Verlag: Berlin. Heidelberg. New York. Tokio, 1983. 146 p.
2. Andronov A.A. Poincare limit cycles and the theory of self-oscillations. Collected works. Izv. USSR Academy Sciences. 1956. P. 41–53.
3. Gervart Yu.G., Frank-Kamenetsky D.A. Izv. USSR Academy Sciences. Department of Chemical Sciences. 1940. N 4. P. 210–218.
4. Frank-Kamenetsky D.A. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. Moscow-Leningrad: Publish. House USSR Acad. Sci., 1947. 290 p.
5. Turing A. M. The chemical basis of morphogenesis. B: Phil. Trans. Roy. Soc. 1952. V. 237. P. 1–37. DOI:10.1098/rstb.1952.0012.
6. Korzukhin M.D., Jabotinsky A.M. Mathematical modeling of chemical and ecological self-oscillating systems. Moscow: Nauka, 1965. 184 p.
7. Jabotinsky A.M. Concentration self-oscillations. Moscow: Nauka. 1974. 179 p.
8. Belousov B.P. Periodically acting reaction and its mechanism. Collection: Autowave processes in systems with diffusion / Ed. by M.T. Grekhova. Gorky: Inst. Appl. Phys. USSR Acad. Sci., 1981. 287 p.
9. Jabotinsky A.M. Ogmer H. Field R. Oscillations and traveling waves in chemical systems. Ed. by R.J. Field and M. Burger. Wiley and Sons: New York, 1985. 681 p.
10. Frank-Kamenetsky D.A., Salnikov I.E. J. Phys. Chem. 1943. V. 17. N 2. P. 79–83.
11. Prigozhin I.R. Introduction to the thermodynamics of irreversible processes. M.: Publish. House Foreign. Lit, 1961. 431 p.
12. Prigogine I., Defey R. Chemical thermodynamics. Longmans green and Co.: London. New York. Toronto, 1954. 480 p.
13. Nikolis G., Prigozhin I.R. Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to orderliness through fluctuations. Moscow: Mir, 1979. 512 p.
14. Valtaire B.V., Salnikov I.E. Stability of operating modes of chemical reactors. Moscow: Chemistry, 1981. 200 p.
15. Yablonsky G.S., Bykov V.I., Gorban A.N. Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka, 1983. 254 p.
16. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. Moscow: KRASAND, 2011. 400 p.
17. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. Moscow: URSS, 2014. 328 p.

18. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
19. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б., Подлазов А.В. Нелинейная динамика: подходы, результаты, надежды. М.: УРСС, 2016. 280 с.
20. Бекман И.Н. Нелинейная динамика сложных систем. М.: МГУ, 2018. 613 с. <http://profbeckman.narod.ru/>.
21. Horn F., Jackson R. Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
22. Marcelin R. Ann. Phys. 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
23. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Metallurgia, 1984. 134 с.
24. Van Rysselberghe P. J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 640–647.
25. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
26. Быков В.И., Иванова А.Н. Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 73–79.
27. Быков В.И., Мамаш Е.А. Автоколебания в модели механизма Ленгмюра-Хиншельвуда с учетом неидеальности адсорбционного слоя. Вестник Красноярского ГУ. 2005. № 4. С. 4–9.
28. Кольцов Н.И. Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 3–8. DOI:10.31857/S0207401X22010083.
29. Кольцов Н.И. // Росс. хим. журнал, 2022. Т. 66. № 1. С. 10–16. DOI: 10.6060/rcj.2022661.2.
30. Кольцов Н.И. // Росс. хим. журнал, 2022. Т. 66. № 2. С. 3–7. DOI: 10.6060/rcj.2022662.1
31. Кольцов Н.И. Рос. хим. журнал. 2023. Т. 67. № 1. С. 75–80. DOI: 10.6060/rcj.2023671.11.
32. Кольцов Н.И. // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 437–443. DOI: 10.31857/S004446182204003X.
33. Kol'tsov N.I. Relaxation invariants of chemical reactions. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V. 135 (5). P. 2307–2321. DOI:10.1007/s11144-022-02253-3.
34. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 724–726. DOI: 10.31857/S0453881122060065.
35. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров, М.: Наука, 1974. 832 с.
36. Чумаков Г.А., Слинко М.Г., Беляев В.Д. Докл. Акад. наук СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 653–658.
37. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031–1039.
38. Товбин Ю.К., Черкасов А.В. Теор. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507–512.
39. Bak T.A. Contributions to the Theory of Chemical Kinetics: A Study of the Connection Between Thermodynamics and Chemical Rate Processes. N.Y.: W.A. Benjamin, 1963. 101 с.
18. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosianov P.M. // Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 2. P. 14–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6053.
19. Malinetsky G.G., Potapov A.B., Podlazov A.V. Nonlinear dynamics: approaches, results, hopes. Moscow: URSS, 2016. 280 p.
20. Beckman I.N. Nonlinear dynamics of complex systems. Moscow: MSU, 2018. 613 p. <http://profbeckman.narod.ru/>.
21. Horn F., Jackson R. Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
22. Marcelin R. Ann. Phys. 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
23. De Donde T., Van Risselberg P. Thermodynamic theory of affinity. Moscow: Metallurgy, 1984. 134 p.
24. Van Rysselberghe P. J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 640–647.
25. Gorban A.N. Equilibrium bypass (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka, 1984. 226 p.
26. Bykov V.I., Ivanova A.N. Kinetika i Kataliz. 1986. V. 27. N 1. P. 73–79.
27. Bykov V.I., Mamash E.A. Self-oscillations in the Langmuir-Hinshelwood mechanism model taking into account the imperfection of the adsorption layer. Bull. Krasnoyarsk State Univers. 2005. N. 4. P. 4–9.
28. Kol'tsov N.I. Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. N 1. P. 18–23. DOI: 10.1134/S1990793122010080.
29. Kol'tsov N.I. Rus. Chem. J., 2022. V. 66. N 1. P. 10–16. DOI: 10.6060/rcj.2022661.2.
30. Kol'tsov N.I. Rus. J. General Chem. 2022. V. 92. N 12. P. 1–4. DOI: 10.1134/S1070363222120544.
31. Kol'tsov N.I. Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 1. P. 75–80. DOI: 10.6060/rcj.2023671.11.
32. Kol'tsov N.I. Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 4. P. 499–505. DOI: 10.1134/S1070427222040048.
33. Kol'tsov N.I. Relaxation invariants of chemical reactions. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V. 135 (5). P. 2307–2321. DOI:10.1007/s11144-022-02253-3.
34. Kol'tsov N.I. Kinetics and Catalysis. 2022. V. 63. N 6. P. 642–644. DOI: 10.1134/S0023158422060064.
35. Korn G., Korn T. Handbook of mathematics for scientists and engineers, Moscow: Nauka, 1974. 832 p.
36. Chumakov G.A., Slinko M.G., Belyaev V.D. DAN USSR. 1980. V. 253. N 3. P. 653–658.
37. Zyskin A.G., Snagovsky Yu.S., Slinko M.G. Kinetika i Kataliz. 1981. V. 22. N 4. P. 1031–1039.
38. Tovbin Yu.K., Cherkasov A.V. Theor. and experim. chem. 1984. V. 20. N 4. P. 507–512.
39. Bak T.A. Contributions to the Theory of Chemical Kinetics: A Study of the Connection Between Thermodynamics and Chemical Rate Processes. N.Y.: W.A. Benjamin, 1963. 101 p.

Поступила в редакцию (Received) 19.01.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 17.03.2023