

АВТОКОЛЕБАНИЯ В ЛИНЕЙНОЙ ПО ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ВЕЩЕСТВАМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

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

Автоколебания кинетической (не тепловой) природы в каталитических реакциях представляют собой сложный вид критических явлений, проявляющийся в периодическом изменении скорости реакции во времени. Необходимым условием существования автоколебаний является участие в каталитической реакции не менее двух независимых промежуточных веществ в трех и более элементарных стадиях. Одной из простейших описывающих автоколебания кинетической природы в рамках закона действующих масс в открытой квазистационарной по основным веществам изотермической системе является схема 1) $Z \leftrightarrow X$, 2) $X \leftrightarrow Y$, 3) $Y + 2Z \rightarrow 3Z$ (X , Y и Z – промежуточные вещества). В реальных условиях химические, в том числе каталитические, реакции протекают по кинетическим законам, учитывающим отклонения от закона действующих масс. Таким является кинетический закон Марселина-Де Донде, который позволяет использовать различные имеющие физический и термодинамический смысл функции для описания кинетики реакций в реальных условиях. Применение кинетического закона Марселина-Де Донде вместо закона действующих масс позволило описать критические явления типа множественности стационарных состояний более простыми стадийными схемами. В данной статье установлена принципиальная возможность описания незатухающих колебаний кинетической природы простой линейной по промежуточным веществам трёхстадийной схемой 1) $Z \leftrightarrow X$, 2) $X \rightarrow Y$, 2) $Y \rightarrow Z$ для каталитических реакций, протекающих в открытой квазистационарной по основным веществам изотермической системе по неидеальному кинетическому закону Марселина-Де Донде.

Ключевые слова: автоколебания, неидеальная кинетика, линейная по промежуточным веществам каталитическая реакция

SELF-OSCILLATIONS IN LINEAR CATALYTIC REACTIONS WITH RESPECT TO THE INTERMEDIATES

N.I. Kol'tsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: koltsovni@mail.ru

Self-oscillations of kinetic (not thermal) nature in catalytic reactions are a complex type of critical phenomena, manifested in periodic changes in the reaction rate over time. A necessary condition for the existence of self-oscillations is the participation in the catalytic reaction of at least two independent intermediates in three or more elementary stages. One of the simplest describing self-oscillations of kinetic nature within the framework of the law of acting masses in an open quasi-stationary isothermal system for basic substances is the scheme 1) $Z \leftrightarrow X$, 2) $X \leftrightarrow Y$, 2) $Y + 2Z \rightarrow 3Z$ (X , Y and Z are intermediate substances). In real conditions, chemical, including catalytic, reactions proceed according to kinetic laws that take into account deviations from the law of acting masses. This is the kinetic law of Marcelin-De Donde, which allows the use of various functions

having a physical and thermodynamic meaning to describe the kinetics of reactions in real conditions. The application of the kinetic law of Marcelin-De Donde instead of the law of acting masses made it possible to describe critical phenomena such as the multiplicity of stationary states by simpler stage schemes. This article establishes the fundamental possibility of describing undamped oscillations of kinetic nature by a simple linear three-stage scheme for intermediates 1) $Z \leftrightarrow X$, 2) $X \leftrightarrow Y$, 3) $Y + 2Z \rightarrow 3Z$ for catalytic reactions occurring in an open quasi-stationary isothermal system for basic substances according to the non-ideal kinetic law of Marcelin-De Donde.

Keywords: self-oscillations, non-ideal kinetics, catalytic reaction linear with respect to the intermediates

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Автоколебания в линейной по промежуточным веществам каталитической реакции. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2026. Т. LXX. № 2. С. 91–95. DOI: 10.6060/rcj.2026702.12.

For citation:

Kol'tsov N.I. Self-oscillations in linear catalytic reactions with respect to the intermediates. *Ros. Khim. Zh.* 2026. V. 70. N 2. P. 91–95. DOI: 10.6060/rcj.2026702.12.

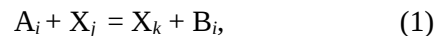
Из теории динамических систем [1] известно, что автоколебания можно описать системами обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) с размерностью не ниже двух. Применительно к каталитическим реакциям это означает, что необходимым условием существования автоколебаний является участие не менее двух независимых промежуточных веществ в трех и более элементарных стадиях (правило Хориути [2]). Более точным условием возникновения автоколебаний кинетической природы в рамках закона действующих масс (ЗДМ) в открытой квазистационарной по основным веществам изотермической системе является наличие в схеме реакции хотя бы одной тримолекулярной автокаталитической стадии взаимодействия различных промежуточных веществ [3-4]. Этому условию удовлетворяет механизм реакции 1) $Z \leftrightarrow X$, 2) $X \leftrightarrow Y$, 3) $Y + 2Z \rightarrow 3Z$ (X , Y и Z – промежуточные вещества) [4]. Используемый при этом ЗДМ описывает скорость элементарных химических реакций в идеальных условиях.

В реальных условиях химические реакции протекают по кинетическим законам (КЗ), учитывающим отклонения от ЗДМ. Универсальным КЗ, который обобщает ЗДМ и одинаково применим как к идеальным, так и неидеальным системам, является КЗ Марселина-Де Донде [5-8]. Этот КЗ позволяет использовать различные имеющие физический смысл функции с учетом определенных (обусловленных фундаментальными законами термодинамики) ограничений для описания кинетики реакций в реальных условиях. Применение КЗ Марселина-Де Донде вместо ЗДМ позволяет описать критические явления в каталитических реакциях более простыми схемами [9-17]. В связи с этим в данной

работе исследована возможность описания автоколебаний скорости каталитических реакций, протекающих в открытой изотермической системе по трехстадийной линейной по промежуточным веществам схеме в рамках КЗ Марселина-Де Донде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим механизм каталитической реакции, состоящей из линейных по промежуточным веществам элементарных стадий



где $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; A_i , B_i – основные исходные вещества и продукты в газовой фазе (могут присутствовать в любом сочетании); X_j , X_k – промежуточные вещества на поверхности катализатора, включая свободную поверхность; $j \neq k = 1, \dots, n$ – номер промежуточного вещества. Динамическая модель этой реакции в открытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) в квазистационарных по основным веществам условиях описывается системой ОДУ [9-10]:

$$x_j' = \sum_i r_i, \quad i = 1, \dots, s; j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где r_i – КЗ общего вида, $1/c$; x_j – концентрации реагентов, безразмерные (б/р). В каталитической реакции выполняется закон сохранения (ЗС) количества катализатора

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

В стационарном состоянии (с.с.) x_j выполняются равенства

$$x_j' = 0, j = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Пусть реакция (1) протекает по КЗ Марселина-Де Донде (МДД) [5-8]:

$$r_i = r_i^0 \exp \mu_j, \quad (5)$$

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln f_j, \quad (6)$$

где $r_i^0 > 0$ – кинетические множители (далее опущены без нарушения общности), $1/\text{с}$; μ_j – химические (с точностью до множителя) потенциалы реагентов, б/р ; f_j – неизвестные КЗ изменения реагентов в неидеальных условиях проведения реакции, б/р . Для кинетики (5)–(6) соотношения (2) принимают вид

$$x_j' = \sum_i (w_{+i} f_j - w_{-i} f_k). \quad (7)$$

где $w_{+i} = k_{+i} A_i$, $w_{-i} = k_{-i} B_i$ – частоты стадий в прямом и обратном направлениях, $1/\text{с}$; k_{+i} , k_{-i} – константы скоростей стадий, $1/\text{с}$. Идеальный ЗДМ является частным случаем обобщенного кинетического закона МДД при $f_j = x_j$, $f_k = x_k$; A_i и B_i – концентрации исходных веществ и продуктов реакции, б/р .

Одним из достаточных (жестких) условий возникновения автоколебаний является существование единственного неустойчивого с.с. при числе независимых реагентов $n \geq 2$. Неустойчивость означает наличие в матрице Якоби (частных производных по концентрациям реагентов) вычисленной в с.с.

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

собственного числа (с.ч.) λ с положительной действительной частью (соответствует с.с. типа неустойчивый фокус или седло)

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

Термодинамические ограничения означают выполнение двух условий [7]: 1) матрица поправок на неидеальность должна быть симметрична (относительно главной диагонали); 2) матрица Якоби (частных производных по концентрациям) для химических потенциалов

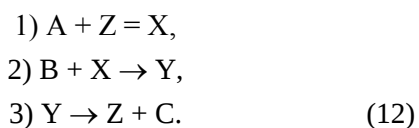
$$M \equiv (\partial f_j / \partial x_k), j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n, \quad (10)$$

должна быть неотрицательно определена, т.е. все ее главные миноры в левом углу должны быть неотрицательны (критерий Сильвестра [18]):

$$g_k \equiv \det_k(M) \geq 0, \quad (11)$$

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

Рассмотрим простейшую линейную по промежуточным веществам (два из которых независимые) каталитическую реакцию $A + B = C$ вида (1), которая, согласно правилу Хориути [2], протекает через три стадии



где A , B и C – основные вещества; X , Y и Z – про-

межуточные вещества и свободная поверхность катализатора.

Предположим, что ЗДМ частично нарушается и неидеальные кинетические функции f_j зависят от концентраций промежуточных веществ следующим образом:

$$f_x = x, f_y = yz^\alpha, f_z = z, \quad (13)$$

где x , y и z – концентрации X , Y и Z , соответственно; α – коэффициент неидеальной активности свободных центров катализатора. Для идеальной кинетики $\alpha = 0$ и кинетические функции (13) совпадают с ЗДМ. Для неидеальной кинетики $\alpha \neq 0$ и этим кинетическим функциям соответствует диагональная матрица поправок на неидеальность химических потенциалов $(0 \ 0 \ 0, \ 0 \ \alpha \ln z \ 0, \ 0 \ 0 \ 0)$. При этом, главные миноры матрицы в левом углу матрицы Якоби для химических потенциалов равны $g_1 = \det_1(M) = 1/x$, $g_2 = \det_2(M) = 1/xy$, $g_3 = \det_3(M) = 1/xyz$. Следовательно, неидеальная модель (13) не противоречит термодинамическим ограничениям (10)–(11) и имеет физический смысл.

Рассмотрим кинетические функции (13) при $\alpha = 2$. Тогда динамическая модель (2)–(7) реакции, протекающей по схеме (12), в предположении квазистационарности по основным веществам, запишется

$$\begin{aligned} x' &= w_{+1}z - w_{-1}x - w_{+2}x, y' = \\ &= w_{+2}x - w_{+3}yz^2, x + y + z = 1, \end{aligned} \quad (14)$$

где w_{+1} , w_{-1} , w_{+2} , w_{+3} – частоты соответствующих стадий схемы (12).

В системе ОДУ (14) всегда существует одно граничное с.с. $x = 0$, $y = 1$, $z = 0$, соответствующее полному заполнению свободной поверхности катализатора веществом Y . Если это с.с. устойчиво и единственно, то автоколебания не возможны, и реакция протекает в режиме монотонного изменения скорости во времени. Однако кроме граничного с.с. могут существовать еще два не всегда физических внутренних с.с. с координатами $z = (-b \pm D)/2a$, $x = w_{+1}z/(w_{-1} + w_{+2})$, $y = w_{+2}w_{+1}/[(w_{-1} + w_{+2})w_{+3}z]$. Эти с.с. становятся физическими при $w_{+1}^2w_{+2} < (w_{-1} + w_{+2})w_{-1}w_{+2}w_{+3}$, при этом их координаты удовлетворяют условиям $x, y \geq 0$, $x + y + z \leq 1$.

Анализ соотношений (8)–(9) показывает, что граничное с.с. $x = 0$, $y = 1$, $z = 0$ всегда устойчиво и его с.ч. отрицательны, т.е. это с.с. является узлом [1]. Если ещё одновременно существуют два внутренних с.с., то они оба неустойчивы (седло и фокус). При этом, если устойчивое граничное с.с. становится недостижимым, то происходит рождение автоколебаний концентраций промежуточных

веществ и скорости реакции между двумя неустойчивыми внутренними с.с., см. рисунок.

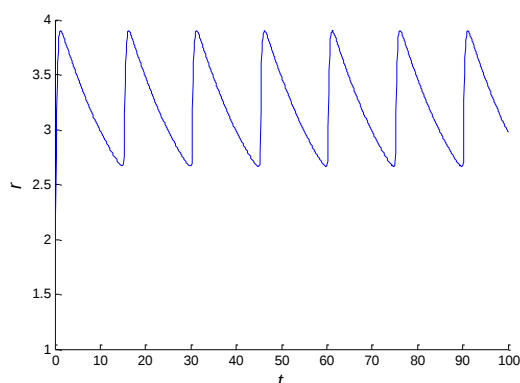


Рисунок. Зависимость скорости реакции (12) от времени при $w_{+1} = 4$, $w_{-1} = 0.01$; $w_{+2} = 0.03$; $w_{+3} = 2000$, c^{-1}

Figure. Dependence of the reaction rate (12) from time at $w_{+1} = 4$, $w_{-1} = 0.01$; $w_{+2} = 0.03$; $w_{+3} = 2000$, s^{-1}

Отметим, что приведенные в рассмотренном примере и на рисунке значения частот стадий следует рассматривать с точностью до множителя, т.е. автоколебания наблюдаются и тогда, когда все ча-

стоты умножены на любой масштабирующий коэффициент, что соответствует изменению масштаба времени – ускорению или замедлению скорости реакции [19, 20].

ВЫВОДЫ

Таким образом, даже в простой трехстадийной линейной по промежуточным веществам каталитической реакции, протекающей по неидеальному кинетическому закону в открытой квазистационарной по основным веществам изотермической системе, могут возникать автоколебания скорости реакции.

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 of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 384 с.
2. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / пер. с англ. М.: Мир, 1979. 512 с.
4. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Кожевников И.В. Моделирование критических явлений в каталитических реакциях. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 1998. 185 с.
5. Marcelin R. // *Ann. Phys.* 1915. V. 3. N 9. P. 120-231.
6. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Металлургия, 1984. 134 с.
7. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
8. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
9. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.
10. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014. 328 с.
11. Быков В.И., Иванова А.Н. // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. № 1. С. 73-79.
12. Кольцов Н.И. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. 66. № 2. С. 3-7. DOI: 10.6060/rcj.2022662.1.
13. Кольцов Н.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 6. С. 724-726. DOI: 10.31857/S0453881122060065.
14. Kol'tsov N.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. N 6. P. 1631-1635. DOI: 10.1134/s1070363223060403.

REFERENCES

1. Andronov A.A., Leontovich E.A., Gordon I.I., Mayer A.G. Theory of bifurcations of dynamic systems on a plane. Moscow: Nauka, 1967. 384 p.
2. Kiperman S.L. Fundamentals of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Moscow: Chemistry, 1979. 352 p.
3. Nicolic G., Prigogine I. Self-organisation in nonequilibrium system. New York etc.: John Wiley, 1977. 366 p.
4. Kol'tsov N.I., Alekseev B.V., Kozhevnikov I.V. Modeling of critical phenomena in catalytic reactions. Cheboksary: Publishing House of the Chuvash University, 1998. 185 p.
5. Marcelin R. // *Ann. Phys.* 1915. V. 3. N 9. P. 120-231.
6. De Donde T., Van Risselberg P. Thermodynamic theory of affinity. Moscow: Metallurgy, 1984. 134 p.
7. Gorban A.N. Equilibrium traversal (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka, 1984. 226 p.
8. Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S. Essays on chemical relaxation. Novosibirsk: Nauka, 1986. 320 p.
9. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. Moscow: KRASAND, 2011. 400 p.
10. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. Moscow: URSS, 2014. 328 p.
11. Bykov V.I., Ivanova A.N. // *Kinetika i Kataliz*. 1986. V. 27. N 1. P. 73-79.
12. Kol'tsov N.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. N 12. P. 1-4. DOI: 10.1134/S1070363222120544.
13. Kol'tsov N.I. // *Kinetics and Catalysis*. 2022. V. 63. N 6. P. 642-644. DOI: 10.1134/S0023158422060064.
14. Kol'tsov N.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. N 6. P. 1631-1635. DOI: 10.1134/s1070363223060403.
15. Kol'tsov N.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. N 12. P. 3224-3229. DOI: 10.1134/S1070363223120228.

15. **Kol'tsov N.I.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. N 12. P. 3224-3229. DOI: 10.1134/S1070363223120228.
16. **Кольцов Н.И.** // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. 68. № 3. С. 16-24. DOI: 10.6060/rcj.2024683.3.
17. **Кольцов Н.И.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. № 6. С. 59-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7176.
18. **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1974. 832 с.
19. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2023. 252 с.
20. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Неидеальная химическая кинетика. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2024. 266 с.
16. **Kol'tsov N.I.** // *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 16-24. DOI: 10.6060/rcj.2024683.3.
17. **Kol'tsov N.I.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 59-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7176.
18. **Korn G., Korn T.** Handbook of mathematics for scientists and engineers. Moscow: Nauka, 1974. 832 p.
19. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Complex kinetics of chemical reactions. Cheboksary: Chuvash Publishing House Univ., 2023. 252 p.
20. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Non-ideal chemical kinetics. Cheboksary: Chuvash Publishing House Univ., 2024. 266 p.

*Поступила в редакцию 28.01.2026
Принята к опубликованию 18.05.2026*

*Received 28.01.2026
Accepted 18.05.2026*