



## Автоколебания в гомогенных химических реакциях, протекающих по линейным стадийным схемам

Н.И. Кольцов

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, Российская Федерация

**Аннотация.** Колебательные химические и биохимические реакции представляют особый интерес для понимания сложных механизмов эволюции и самоорганизации в живой природе. В настоящее время незатухающие колебания (автоколебания, осцилляции) обнаружены во многих химических и биологических реакциях: реакциях типа Белоусова – Жаботинского («броматные осцилляторы»), Бриггса – Раушера («иодные часы»), Брея – Либавски, жидкофазного окисления бензальдегида и др. В рамках идеальной кинетики закона действующих масс автоколебания описываются только нелинейными механизмами, которые могут порождать неустойчивое протекание реакции. Целью проведенного исследования являлось изучение возможности описания автоколебаний в гомогенных химических реакциях, протекающих по линейным механизмам с неидеальной кинетикой. В ходе работы были использованы качественная теория обыкновенных дифференциальных уравнений и численные методы их решения. В результате рассмотрены гомогенные химические реакции, протекающие по неидеальному кинетическому закону Марселина – Де Донде в открытом изотермическом безградиентном реакторе по линейным стадийным схемам с участием трех и более реагентов. Показано, что в таких реакциях возможны автоколебания концентраций реагентов и скорости реакции различной периодичности и частоты. Для этих реакций построены математические модели, описывающие автоколебания, обусловленные отклонениями от идеальной кинетики закона действующих масс с учетом возможного взаимного влияния реагентов. Приведены примеры линейных стадийных схем-осцилляторов на основе классической модели колебательной химической реакции «брюсселятор» и реакции изомеризации бутенов. Предложено альтернативное объяснение возможных причин возникновения автоколебаний, основанное на нарушении устойчивых режимов протекания гомогенных реакций за счет неидеальности их кинетического закона, что позволяет описать автоколебания в таких реакциях линейными стадийными схемами.

**Ключевые слова:** автоколебания, гомогенные химические реакции, линейные стадийные схемы, кинетика Марселина – Де Донде, безградиентный реактор

**Благодарности.** Автор выражает благодарность кандидату химических наук, доценту В.Х. Федотову (Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары, Российская Федерация) за полезное обсуждение работы.

**Для цитирования:** Кольцов Н.И. Автоколебания в гомогенных химических реакциях, протекающих по линейным стадийным схемам // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 2. DOI: 10.21285/achb.976. EDN: ABYFPO.

## Self-oscillations in homogeneous chemical reactions proceeding in a linear stepwise manner

Nikolay I. Kol'tsov

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Cheboksary, Russian Federation

**Abstract.** Oscillating chemical and biochemical reactions are of particular interest for understanding complex mechanisms underlying the evolution and self-organization of wildlife. Sustained oscillations (self-oscillations) are observed in a number of chemical and biological reactions: reactions of Belousov – Zhabotinsky (“bromate oscillators”), Briggs – Rauscher (“iodine clock”), Bray – Liebhafsky, liquid-phase oxidation of benzaldehyde, etc. In the ideal kinetics of the law of mass action, self-oscillations are described only by nonlinear mechanisms that can yield an unstable reaction. The present study aims to explore the possibility of describing self-oscillations in homogeneous chemical reactions proceeding according to linear mechanisms with nonideal kinetics. In the course of work, the qualitative theory of ordinary differential equations and numerical methods for their solution were used. The study considers homogeneous chemical reactions proceeding according to linear stepwise schemes with three or more reactants with nonideal Marcelin – de Donder kinetics in an open isothermal gradientless reactor. These reactions are shown to involve the self-oscillations of reactant concentrations and reaction rate, with varying periodicity and frequency. For these reactions, mathematical models were constructed to describe self-oscillations associated with deviations from the ideal kinetics of the law of mass action, taking the possible mutual influence of reactants into account. Examples are given of linear stepwise schemes based on the Brusselator, a classical model for chemical oscillations, and the butene isomerization reaction. An alternative explanation is proposed for the possible causes of self-oscillations: stable modes of homogeneous reactions are disrupted due to the nonideal kinetics, which enables the description of self-oscillations in such reactions by linear stepwise schemes.

**Keywords:** self-oscillations, homogeneous chemical reactions, linear stepwise schemes, Marcelin – de Donder kinetics, gradientless reactor

**Acknowledgements.** The author expresses gratitude to PhD, Associate Professor V.Kh. Fedotov (Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Cheboksary, Russian Federation) for useful discussion of the work.

**For citation:** Kol'tsov N.I. Self-oscillations in homogeneous chemical reactions proceeding in a linear stepwise manner. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(2). (In Russian). DOI: 10.21285/achb.976. EDN: ABYFPO.

### ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальной проблемой теории самоорганизации является доказательство возможности возникновения сложного поведения неживой материи. Динамика химических и биохимических реакций вблизи термодинамического равновесия достаточно проста – монотонна. Вдали от равновесия возможны немонотонные явления – скачки (гистерезисы) и колебания концентраций реагентов и скорости реакции. Такие эффекты, как правило, обосновываются нелинейными механизмами [1–5].

Концентрационные колебания на базе идеальной кинетики закона действующих масс (ЗДМ) предсказаны А. Лотка и В. Вольтерра [6, 7]. Экспериментальное подтверждение колебаний в гомогенных реакциях началось с работ Б.П. Белоусова и А.М. Жаботинского [8–11]. Подробный анализ нелинейных процессов в химических и биологических системах приведен в монографиях [12, 13]<sup>1</sup>. Автоколебания в реакциях, использующихся в химических

процессах, исследованы, например, в источниках [14–17]. В работах [16, 17] описаны концентрационные колебания в реакциях окислительного карбонилирования непредельных соединений в условиях гомогенного металлокомплексного катализа. В статье [18] приведена неавтокаталитическая схема автоколебаний в растворах цианобактериальных белков. В публикации [19] исследована модель ферментативной реакции, в основу которой положена схема с бесконкурентным субстратным и конкурентным продуктным угнетением. Авторами работы [20] обнаружено периодическое возникновение сферических структур, согласованное с колебаниями физико-химических параметров жидкостей, связанное с фазовыми переходами воды из свободного в связанное состояние и обратно.

Особенности неидеальных кинетических законов исследовали Р. Марселин, Т. Де Донде и П. Ван Риссельберг [21–23]. Они сформировали принципы адекватного описания скорости элементарной реакции

<sup>1</sup> Imbuhl R. Non-linear dynamics in catalytic reactions // Handbook of Surface Science / eds E. Hasselbrink, B.I. Lundqvist. Amsterdam: Elsevier, 2008. Vol. 3. P. 341–428. DOI: 10.1016/S1573-4331(08)00009-7.

(химические активности, химическое сродство, химические потенциалы и др.). Термодинамические ограничения на кинетическом законе Марселина – Де Донде исследовал А.Н. Горбань [24]. Бимолекулярная модель с кинетикой Марселина – Де Донде, описывающая колебания гликолитических промежуточных продуктов в дрожжевых клетках, предложена в источниках [26, 26]. Авторами статьи [26] выведено уравнение для расчета скорости реакции гидрокарбосилирования 1-гексена, корректно описывающее эксперимент. В публикации [27] показана неприменимость термодинамики необратимых процессов к эволюции биологических систем. В обзоре [28] отмечено, что наличие нелинейных зависимостей приводит к тому, что скорость реакции не всегда пропорционально увеличивается с ростом активной поверхности катализатора из-за нарушения ЗДМ.

Приведенный выше обзор литературы показывает, что в настоящее время известные модели автоколебаний только для гомогенных процессов, протекающих по нелинейным стадийным схемам. Целью настоящей работы является исследование возможности описания автоколебаний и причин их возникновения в гомогенных химических реакциях, протекающих в открытой изотермической безградиентной системе по линейным механизмам с неидеальным кинетическим законом Марселина – Де Донде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механизм линейной гомогенной реакции состоит из стадий вида



где  $A_j, A_k$  – реагенты (исходные вещества и продукты реакции);  $j \neq k = 1, \dots, n \geq 2$  – номера реагентов. Динамика этой реакции в открытом безградиентном изотермическом реакторе (реакторе идеального смешения) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [2–5]:

$$A_j' = \sum_i r_i + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad (2)$$

где  $A_j = A_j(t)$  – концентрации реагентов;  $A_j'$  – производная по  $t$ ,  $c^{-1}$ ;  $t$  – время,  $s$ ;  $i = 1, \dots, s$  – номер стадии;  $r_i(k_{+i}, k_{-i}, f_j)$  – скорости стадий для некоторого кинетического закона,  $c^{-1}$ ;  $k_{+i}, k_{-i}$  – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях,  $c^{-1}$ ;  $f_j$  – кинетические функции неидеальности реагентов (в ЗДМ эти функции предполагаются линейными  $f_j = A_j$ );  $q_0, q$  – начальная и текущая скорости потока реакционной смеси в реакторе,  $c^{-1}$ ;  $A_{0j}$  – начальные концентрации реагентов (начальные условия).

В стационарном состоянии  $A_j^\infty$  выполняются равенства

$$A_j' = 0, j = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Пусть реакция (1) протекает по кинетическому закону Марселина – Де Донде [21–24]:

$$r_i = k_{+i} \exp(\mu_j) - k_{-i} \exp(\mu_k), \quad (4)$$

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln f_j, \mu_k = \mu_{k0} + \ln f_k, \quad (5)$$

где  $\mu_j, \mu_k$  – химические (с точностью до множителя) потенциалы реагентов;  $\mu_{j0}, \mu_{k0}$  – соответствующие

начальные химические потенциалы (далее опущены). С учетом (4), (5) уравнения (2) запишутся так:

$$A_j' = \sum_i (k_{+i} f_j - k_{-i} f_k) + q_0 A_{0j} - q A_j. \quad (6)$$

Достаточным условием возникновения автоколебаний для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (6) является отсутствие достижимых из начальных условий устойчивых стационарных состояний. В неустойчивых стационарных состояниях матрица частных производных по концентрациям реагентов (матрица Якоби) для скоростей изменения концентраций реагентов

$$J \equiv (\partial A_j' / \partial A_k), j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n \quad (7)$$

имеет собственное число  $\lambda$  с положительной действительной частью

$$\text{Re } \lambda > 0. \quad (8)$$

Достаточными условиями термодинамичности являются симметрия матрицы Якоби для химических потенциалов и неотрицательность ее главных миноров [24]<sup>2</sup>:

$$M \equiv (\partial \mu_j / \partial A_k) = (\partial \mu_k / \partial A_j), j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, n, \quad (9)$$

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

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

Покажем, что соотношения (7)–(10) могут быть выполнены для гомогенных реакций, протекающих в реакторе идеального смешения даже по линейным трехстадийным механизмам при учете взаимного влияния реагентов на их химические потенциалы (5).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Последовательная реакция. Рассмотрим реакцию, протекающую последовательно через линейные стадии:



К реакциям, протекающим по такой схеме, относятся, например, реакции изомеризации углеводородов с участием линейных изомеров бутена  $\text{транс-}C_4H_8 \leftrightarrow \text{цис-}C_4H_8$  или более длинные цепочки с участием нелинейных изомеров (2-метилпропен и циклобутан) и др. Некоторые из таких реакций могут протекать без участия катализаторов: термическая, фото- или радиационно-химическая изомеризация олефинов; медленная миграция двойной связи в олефине под действием света и  $\gamma$ -излучения в присутствии сенсibilizаторов; изомеризация циклопарафинов с напряженным циклом под действием ультрафиолетовых лучей [29]. Аналогичные схемы могут быть частью ферментативных реакций, включающих различные превращения фермента – изомеризацию, иммобилизацию, ингибирование [18].

Запишем для схемы (12) уравнения (2):

$$\begin{aligned} A' &= -k_{+1} f_A + k_{-1} f_B + q_0 A^0 - q A, \\ B' &= k_{+1} f_A - k_{-1} f_B - k_{+2} f_B + k_{-2} f_C + q_0 B^0 - q B, \\ C' &= k_{+2} f_B - k_{-2} f_C - k_{+3} f_C + k_{-3} f_D + q_0 C^0 - q C, \\ D' &= k_{+3} f_C - k_{-3} f_D + q_0 D^0 - q D, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $k_{+1}, k_{-1}, k_{+2}, k_{-2}, k_{+3}, k_{-3}$  – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях,  $c^{-1}$ ;  $f_A, f_B, f_C, f_D$  – кинетические функции реагентов.

<sup>2</sup> Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров / под общ. ред. И.Г. Арамановича; пер. с англ. М.: Наука, 1973. 834 с.

В ЗДМ функции  $f_j$  линейны по концентрациям реагентов и стационарное состояние системы (12) единственно и устойчиво, а колебания невозможны. В кинетике Марселина – Де Донде все или часть функций  $f_j$  могут быть нелинейными по концентрациям реагентов, но не произвольными (должны удовлетворять термодинамическим ограничениям). Пусть для реакции, протекающей по схеме (11), кинетические функции веществ А и С нелинейные (отличаются от ЗДМ), а для В и D – линейные (совпадают с ЗДМ):

$$f_A = A^\alpha(1 - B - C)^\gamma, f_B = B, f_C = CA^\beta, f_D = D, \quad (13)$$

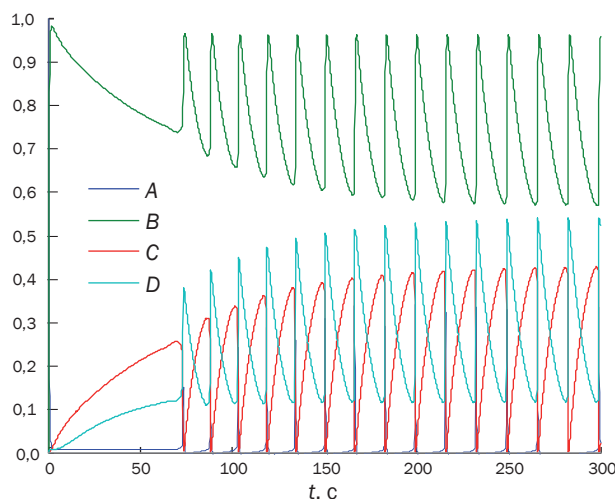
где  $\alpha, \beta, \gamma \geq 0$  – параметры (константы) неидеальности (при  $\alpha = 1, \beta = 0, \gamma = 0$  эти функции совпадают с ЗДМ).

Это означает, что на скорость образования – расходования исходного вещества А влияют и продукты В и С, а на кинетику продукта С влияет исходное вещество А, то есть имеет место своеобразный кинетический (не молекулярный) автокатализ. Тогда модель (12) примет вид

$$\begin{aligned} A' &= -k_{+1}A^\alpha(1 - B - C)^\gamma + k_{-1}B + q_0A^0 - qA, \\ B' &= k_{+1}A^\alpha(1 - B - C)^\gamma - k_{-1}B - k_2B + k_2CA^\beta + q_0B^0 - qB, \\ C' &= k_2B - k_2CA^\beta - k_3CA^\beta + k_3D + q_0C^0 - qC, \\ D' &= k_3CA^\beta - k_3D + q_0D^0 - qD. \end{aligned} \quad (14)$$

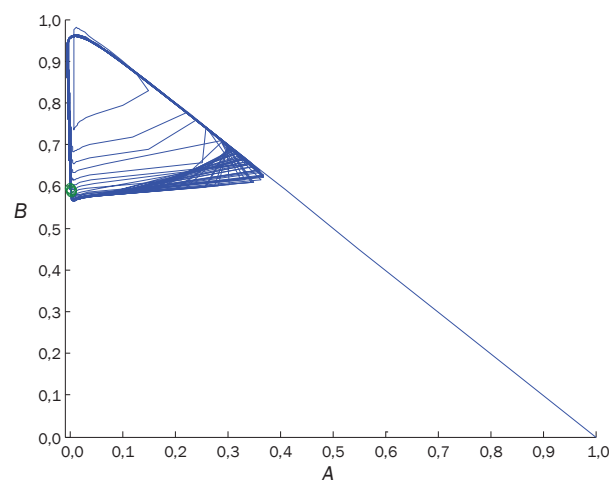
Численный анализ этой системы проводился с помощью стандартных модулей решения обыкновенных дифференциальных уравнений (ode45 – метода Рунге-Кутты, пакета МАТЛАБ (версия 7.2.0.232)). Шаг интегрирования = 0,1, точность вычислений =  $10^{-3}$  (0,1%). Результаты перепроверены методом Адамса и др. (ODE113). Для построения двумерных фазовых портретов использована команда PLOT с опцией options=odeset('RelTol',1.e-3,'OutputFcn',@odephas2).

Анализ показал, что при  $\alpha = 0, \beta = 2, \gamma = 1$  (минимальные значения параметров неидеальности) модель (13) характеризуется единственным неустойчивым стационарным состоянием. Это в сочетании с неустойчивой внешней границей области осуществления реакции приводит к выполнению достаточных условий автоколебаний (7), (8) при  $k_{+1} \in [2-4], k_1 \ll 1, k_2 \ll 1, k_3 \gg 1, k_3 < 1, q_0 = q \in [0,005-0,025], \alpha \ll 1, \beta \in [1,8-2,2], \gamma \in [0,5-1,5]$ . При малых  $\beta < 1,5$  изменения концентраций веществ во времени для реакции (11) монотонны (стационарное состояние – устойчивый узел). С ростом  $\beta$  вначале возникают затухающие колебания (стационарное состояние – устойчивый фокус). При дальнейшем росте  $\beta > 1,7$  начинаются периодические релаксационные автоколебания (мягкое рождение) малой амплитуды (стационарное состояние – неустойчивый фокус). С дальнейшим ростом  $\beta$  до 2,2 амплитуда автоколебаний растет. При  $\beta > 2,2$  колебания исчезают (стационарное состояние вновь становится устойчивым узлом). На рис. 1 и 2 приведены результаты численных расчетов модели (14), иллюстрирующие автоколебания в реакции (11) (устойчивые колебания в данном случае – это колебания, сохраняющиеся как угодно долго с течением времени; затухающие колебания – устойчивые колебания с бесконечно уменьшающейся со временем амплитудой; релаксационные колебания – устойчивые колебания с чередованием во времени медленных и быстрых участков движения).



**Рис. 1.** Динамика концентраций реагентов реакции (11) при  $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0, k_{+1} = 3, k_1 = 0,01, k_2 = 0,01, k_2 = 0,1, k_3 = 1000, k_3 = 0,1, q = q_0 = 0,01, \alpha = 0, \beta = 2, \gamma = 1$

**Fig. 1.** Dynamics of concentrations of reactants reaction (11) at  $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0, k_{+1} = 3, k_1 = 0.01, k_2 = 0.01, k_2 = 0.1, k_3 = 1000, k_3 = 0.1, q = q_0 = 0.01, \alpha = 0, \beta = 2, \gamma = 1$



**Рис. 2.** Фазовый портрет реакции (11) на плоскости (А, В) при  $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0, k_{+1} = 3, k_1 = 0,01, k_2 = 0,01, k_2 = 0,1, k_3 = 1000, k_3 = 0,1, q = q_0 = 0,01, \alpha = 0, \beta = 2, \gamma = 1$

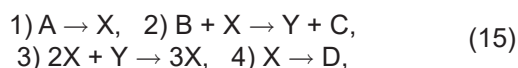
**Fig. 2.** Phase portrait of reaction (11) on the plane (A, B) at  $A^0 = 1, B^0 = C^0 = D^0 = 0, k_{+1} = 3, k_1 = 0.01, k_2 = 0.01, k_2 = 0.1, k_3 = 1000, k_3 = 0.1, q = q_0 = 0.01, \alpha = 0, \beta = 2, \gamma = 1$

Из приведенных рисунков видно, что в режиме автоколебаний концентрация исходного реагента А резко падает в начале реакции и остается очень малой (за исключением периодических всплесков) в течение всей реакции. При этом концентрации промежуточных веществ В, С и продукта D быстро возрастают и переходят в режим релаксационных колебаний с нарастающей амплитудой вокруг единственного неустойчивого стационарного состояния типа фокус с координатами  $A \approx 0,0056, B \approx 0,5591, C \approx 0,4353, D \approx 0,1237$ . Окончательная стабилизация колебаний наступает после  $t \approx 250$  с. Основной причиной незатухающих колебаний является



протекание реакции в условиях дефицита исходного вещества А, обусловленного малыми и равными начальными и текущими скоростями входного потока (слабооткрытая или квазиоткрытая система). Релаксационный характер колебаний обусловлен неравномерным изменением концентраций веществ вблизи стационарного состояния: при приближении к нему концентрации меняются медленно и плавно, а при удалении – быстро и резко.

Рассмотрим пример. «Брюсселятор» – классическая модель колебательной химической реакции  $A = D$ , традиционно описывается автокаталитической схемой [1, 3, 30]:



где X, Y, B и C – промежуточные вещества.

Модифицируем эту схему, считая концентрации B и C постоянными: исключим автокатализ и объединим две последних стадии, получим 1)  $A \rightarrow X$ , 2)  $X \rightarrow Y$ , 3-4)  $Y \rightarrow D$ . Переобозначив X и Y на B и C соответственно, приходим к рассмотренной выше схеме (11). В связи с этим все свойства модели (12)–(14) применимы к «брюсселятору» и автоколебания возможны и тогда, когда та же реакция протекает по линейной стадийной схеме и нелинейному кинетическому закону Марселина – Де Донде, учитывающему возможное взаимное влияние реагентов на химические потенциалы промежуточного реагента X и продукта реакции D.

**Циклическая реакция.** Рассмотрим реакцию, протекающую по циклической линейной стадийной схеме



Примерами таких реакций являются: изомеризация углеводов [3]; клеточное дыхание – ферментативное разложение органических веществ (глюкозы) в клетке до  $CO_2$  и  $H_2O$  в присутствии  $O_2$  с выделением энергии<sup>3</sup>.

Запишем для реакции (16) кинетическую модель в реакторе идеального смешения:

$$\begin{aligned} A' &= -k_{+1}f_A + k_{-1}f_B + k_{+3}f_C - k_{-3}f_A + q_0A^0 - qA, \\ B' &= k_{+1}f_A - k_{-1}f_B - k_{+2}f_B + k_{-2}f_C + q_0B^0 - qB, \\ C' &= k_{+2}f_B - k_{-2}f_C - k_{+3}f_C + k_{-3}f_A + q_0C^0 - qC. \end{aligned} \quad (17)$$

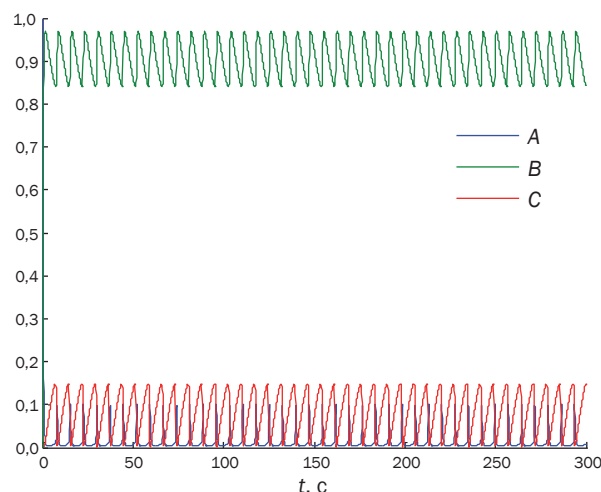
Зададим аналогично (13) кинетические функции

$$f_A = A^\alpha(1 - B - C)^\gamma, \quad f_B = B, \quad f_C = CA^\beta, \quad (18)$$

при которых динамическая модель (17) принимает вид

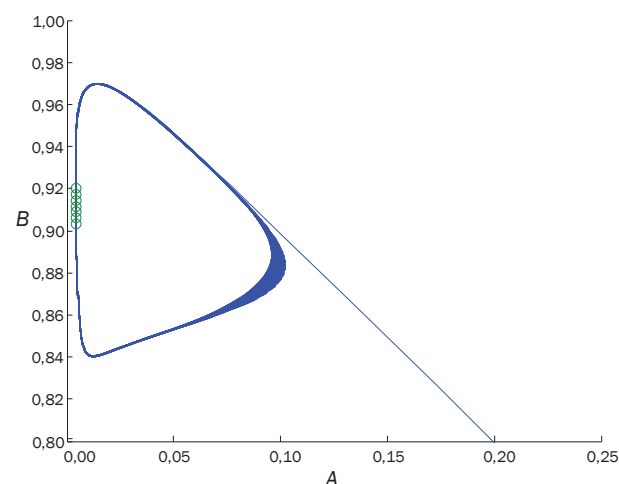
$$\begin{aligned} A' &= -k_{+1}A^\alpha(1 - B - C)^\gamma + k_{-1}B + k_{+3}CA^\beta - \\ &\quad - k_{-3}A^\alpha(1 - B - C)^\gamma + q_0A^0 - qA, \\ B' &= k_{+1}A^\alpha(1 - B - C)^\gamma - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}CA^\beta + \\ &\quad + q_0B^0 - qB, \\ C' &= k_{+2}B - k_{-2}CA^\beta - k_{+3}CA^\beta + k_{-3}A^\alpha(1 - B - C)^\gamma + \\ &\quad + q_0C^0 - qC. \end{aligned} \quad (19)$$

Анализ показал, что в этой модели достаточные условия автоколебаний (8) выполняются при  $k_{+1} \approx 3$ ,  $k_{-1}, k_{+2}, k_{-2}, k_{-3} \ll 1$ ,  $k_{+3} \gg 1$ ,  $q_0 = q \ll 1$ ,  $\alpha \ll 1$ ,  $\beta \approx 2$ ,  $\gamma \approx 1$ . Численная иллюстрация решения модели (19) приведена на рис. 3 и 4.



**Рис. 3.** Динамика концентраций реагентов реакции (16) при  $A^0 = 1$ ,  $B^0 = C^0 = 0$ ,  $k_{+1} = 3$ ,  $k_{-1} = 0.001$ ,  $k_{+2} = 0.034$ ,  $k_{-2} = 0$ ,  $k_{+3} = 2000$ ,  $k_{-3} = 0$ ,  $q_0 = q = 0.009$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $\beta = 2$ ,  $\gamma = 1$

**Fig. 3.** Dynamics of concentrations of reactants reaction (16) at  $A^0 = 1$ ,  $B^0 = C^0 = 0$ ,  $k_{+1} = 3$ ,  $k_{-1} = 0.001$ ,  $k_{+2} = 0.034$ ,  $k_{-2} = 0$ ,  $k_{+3} = 2000$ ,  $k_{-3} = 0$ ,  $q_0 = q = 0.009$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $\beta = 2$ ,  $\gamma = 1$



**Рис. 4.** Фазовый портрет реакции (16) на плоскости (A, B) при  $A^0 = 1$ ,  $B^0 = C^0 = 0$ ,  $k_{+1} = 3$ ,  $k_{-1} = 0.001$ ,  $k_{+2} = 0.034$ ,  $k_{-2} = 0$ ,  $k_{+3} = 2000$ ,  $k_{-3} = 0$ ,  $q_0 = q = 0.009$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $\beta = 2$ ,  $\gamma = 1$

**Fig. 4.** Phase portrait of reaction (16) on the plane (A, B) at  $A^0 = 1$ ,  $B^0 = C^0 = 0$ ,  $k_{+1} = 3$ ,  $k_{-1} = 0.001$ ,  $k_{+2} = 0.034$ ,  $k_{-2} = 0$ ,  $k_{+3} = 2000$ ,  $k_{-3} = 0$ ,  $q_0 = q = 0.009$ ,  $\alpha = 0.05$ ,  $\beta = 2$ ,  $\gamma = 1$

Рассмотрим пример. Возможность автоколебаний в реакции превращения трех изомеров бутен-1  $\leftrightarrow$  цис-бутен-2  $\leftrightarrow$  транс-бутен-2  $\leftrightarrow$  бутен-1 показана в источнике [31]. В связи с этим свойства модели (16)–(19) применимы к этой реакции с кинетикой Марселина – Де Донде, учитывающей взаимное влияние реагентов.

Отметим, что матрицы Якоби для химических потенциалов кинетических функций (13) и (18) неотрицательно определены, то есть условие (10) выполнено. При этом условие (9) не выполняется, но оно не является необ-

<sup>3</sup> Тимин О.А. Лекции по общей биохимии для студентов медицинских вузов. 2020. 362 с.

ходимым и кинетические функции не противоречат термодинамическим ограничениям.

Идеальный закон действующих масс выполняется для элементарных реакций при малых концентрациях исходных реагентов, что наблюдается в конце их осуществления. Применение этого закона на все время протекания реакции приводит заведомо к приближенному описанию ее кинетических закономерностей. Рассмотренная в работе неидеальная модель Марселина – Де Донде позволяет адекватно описать кинетические закономерности реакции на всем временном интервале ее осуществления. Это имеет важное практическое значение для установления кинетических моделей, детально описывающих особенности протекания реакций в различных, в том числе автоколебательных режимах, а также использования этих моделей для управления и оптимизации химических процессов. Ограничением в

использовании модели Марселина – Де Донде является выбор кинетических функций по концентрациям реагентов, при котором эти функции должны удовлетворять определенным термодинамическим ограничениям и не должны быть произвольными.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Установлено, что в гомогенных химических реакция с неидеальным кинетическим законом Марселина – Де Донде, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе по последовательной или циклической линейной стадийной схеме с участием трех и более реагентов, возможны автоколебания кинетической природы. При этом неидеальность кинетического закона выполняет роль обратной связи, аналогичной автокатализу для реакций с идеальным кинетическим законом действующих масс.

### **СПИСОК ИСТОЧНИКОВ**

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / пер. с англ. М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость работы химических реакторов. М: Химия, 1981. 192 с.
3. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций / отв. ред. А.А. Иванов. Новосибирск: Наука, 1983. 253 с.
4. Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, КРАСАНД, 2011. 396 с.
5. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014. 328 с.
6. Lotka A.J. Contribution to the theory of periodic reaction // The Journal of Physical Chemistry. 1910. Vol. 14, no. 3. P. 271–274. DOI: 10.1021/j150111a004.
7. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование / пер. с франц. М.: Наука, 1976. 286 с.
8. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизм // Автоволновые процессы в системах с диффузией / отв. ред. М.Т. Грекова. Горький: Изд-во ИПФ АН СССР, 1981. С. 176–186.
9. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
10. Корзухин М.Д., Жаботинский А.М. Математическое моделирование химических и экологических автоколебательных систем. М.: Наука, 1965. 440 с.
11. Колебания и бегущие волны в химических системах / ред. Р. Филд, М. Бургер; пер. с англ. М.: Мир, 1988. 720 с.
12. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции / пер. с англ. М.: Мир, 1986. 148 с.
13. Epstein I.R., Pojman J.A. An introduction to non-linear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos. New York, Oxford: Oxford University Press, 1998. 408 p.
14. Братусь А.С., Новожилов А.С., Платонов А.П. Динамические системы и модели биологии. М.: Физматлит, 2010. 400 с.
15. Куркина Е.С. Автоколебания, структуры и волны в химических системах. Методы математического моделирования. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 220 с.
16. Городский С.Н., Новакович К. Концентрационные автоколебания в процессах окислительного карбонирования непредельных соединений. 1. Процессы окислительного карбонирования ацетилена и фенилацетилена // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2011. Т. 6. N 4. С. 3–19. EDN: OILYTX.
17. Городский С.Н. Концентрационные автоколебания в процессах окислительного карбонирования непредельных соединений. 2. Окислительное карбонирование алкинов в растворах галогенидных комплексов палладия // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2011. Т. 6. N 6. С. 3–18. EDN: OODHRJ.
18. Bayramov Sh.K. Mathematical model of self-oscillations of activity of Kai proteins // Biochemistry (Moscow). 2016. Vol. 81. P. 284–288. DOI: 10.1134/S0006297916030111.
19. Москалейчик Ф.Ф. Исследование кинетической модели ферментативной реакции с субстратным и продуктным ингибированием. Концентрационные автоколебания как возможная причина сверхдоминантных взаимодействий аллозимных генов // Успехи современной биологии. 2009. Т. 129. N 5. С. 454–463. EDN: LLUCTV.
20. Яхно Т.А., Яхно В.Г., Занозина В.Ф. Фазовые переходы воды как источник медленных колебательных процессов в жидких средах // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2017. Т. 2. N 1. С. 23–27. EDN: XDNASO.
21. Marcelin R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique // Annales de Physique. 1915. Vol. 9, ch. 3. P. 120–231. DOI: 10.1051/anphys/191509030120.
22. Van Rysselberghe P. Reaction rates and affinities // Journal of Chemical Physics. 1958. Vol. 29, no. 3. P. 640–642. DOI: 10.1063/1.1744552.
23. Де-Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов) / пер. с англ. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
24. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ) / отв. ред. Г. С. Яблонский. Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
25. Higgins J. A chemical mechanism for oscillation of glycolytic intermediates in yeast cells // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 1964. Vol. 51, no. 6. P. 989–994. DOI: 10.1073/pnas.51.6.989.

**26.** Vigranenko Yu.T., de Vekki A.V., Krylova T.E., Kolu-zhnikova E.V. Describing the reaction of the hydrocarboxylation of 1-hexene, catalyzed by  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , in Marcelin – de Donde kinetics // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94. P. 2209–2211. DOI: 10.1134/S0036024420110321.

**27.** Эткин В.А. Эргодинамическая теория эволюции биологических систем // Информационные процессы, системы и технологии. 2022. Т. 3. N 1. С. 12–24. DOI: 10.52529/27821617\_2022\_3\_1\_12. EDN: MFNAHW.

**28.** Slinko M.M., Makeev A.G. Heterogeneous catalysis and nonlinear dynamics // *Kinetics and Catalysis*.

2020. Vol. 61, no. 4. P. 495–515. DOI: 10.1134/S0023158420040114.

**29.** Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов: химия и технология. М.: Химия, 1983. 301 с.

**30.** Sanayei A. Controlling chaotic forced brusselator chemical reaction // *Proceedings of the World Congress on Engineering* (London, 30 June – 2 July 2010). London, 2010. Vol. 3. P. 1–6.

**31.** Bak T.A. Contributions to the theory of chemical kinetics: a study of the connection between thermodynamics and chemical rate processes. New York: W.A. Benjamin Inc., 1963. 112 p.

## REFERENCES

**1.** Nicolis G., Prigogine I. Self-organization in nonequilibrium systems: from dissipative structures to order through fluctuations; 1977, 471 p. (Russ. ed.: *Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh: ot dissipativnykh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuatsii*. Moscow: Mir; 1979, 512 p.).

**2.** Vol'ter B.V., Sal'nikov I.E. *Stability of chemical reactors*. Moscow: Chemistry; 1981, 192 p. (In Russian).

**3.** Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban' A.N. *Kinetic models of catalytic reactions*. Novosibirsk: Nauka; 1983, 254 p. (In Russian).

**4.** Bykov V.I., Tsybenova S.B. *Nonlinear models of chemical kinetics*. Moscow: URSS, KRASAND; 2011, 400 p. (In Russian).

**5.** Bykov V.I. *Modeling of critical phenomena in chemical kinetics*. Moscow: URSS; 2014, 328 p. (In Russian).

**6.** Lotka A.J. Contribution to the theory of periodic reaction. *The Journal of Physical Chemistry*. 1910;14(3):271-274. DOI: 10.1021/j150111a004.

**7.** Volterra V. Mathematical theory of the struggle for existence; 1931, 228 p. (Russ. ed.: *Matematicheskaya teoriya bor'by za sushchestvovanie*. Moscow: Nauka; 1976, 286 p.).

**8.** Belousov B.P. Periodic reaction and its mechanism. In: Grekhova M.T. (ed.). *Autowave processes in systems with diffusion*. Gorky: Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of the Union of Soviet Socialist Republics; 1981, p. 176-186. (In Russian).

**9.** Zhabotinskii A.M. *Concentration self-oscillations*. Moscow: Nauka; 1974, 178 p. (In Russian).

**10.** Korzukhin M.D., Zhabotinskii A.M. *Mathematical modeling of chemical and ecological self-oscillating systems*. Moscow: Nauka; 1965, 440 p. (In Russian).

**11.** Field R.J., Burger M. Oscillations and traveling waves in chemical systems; 1985, 712 p. (Russ. ed.: *Kolebaniya i begushchie volny v khimicheskikh sistemakh*. Moscow: Mir; 1988, 720 p.).

**12.** Gurel D., Gurel O. Oscillations in chemical reactions; 1983, 147 p. (Russ. ed.: *Kolebatel'nye khimicheskie reaktsii*. Moscow: Mir; 1986, 148 p.).

**13.** Epstein I.R., Pojman J.A. *An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos*. New York, Oxford: Oxford University Press; 1998, 408 p.

**14.** Bratus' A.S., Novozhilov A.S., Platonov A.P. *Dynamic systems and models of biology*. Moscow: Fizmatlit; 2011, 400 p. (In Russian).

**15.** Kurkina E.S. *Self-oscillations, structures and waves in chemical systems. Methods of mathematical modeling*. Moscow: Mendeleyev University of Chemical Technology

of Russia; 2012, 220 p. (In Russian).

**16.** Gorodskii S.N., Novakovich K. Concentration self-oscillations in the processes of oxidative carbonylation of unsaturated compounds. 1. Processes of oxidative carbonylation of acetylene and phenylacetylene. *Vestnik MITKhT im. M.V. Lomonosova*. 2011;6(4):3-19. (In Russian). EDN: OILYTX.

**17.** Gorodskii S.N. Concentration self-oscillations in the processes of oxidative carbonylation of unsaturated compounds. 2. Oxidative carbonylation of alkynes in solutions of palladium halide complexes. *Vestnik MITKhT im. M.V. Lomonosova*. 2011;6(6):3-18. (In Russian). EDN: OODHRJ.

**18.** Bayramov Sh.K. Mathematical model of self-oscillations of activity of Kai proteins. *Biochemistry (Moscow)*. 2016;81:284-288. DOI: 10.1134/S0006297916030111.

**19.** Moskaleichik F.F. Analysis of a kinetic model of substrate- and product-inhibited enzyme reaction. self-oscillations as a possible cause of overdominant interactions of allozyme genes. *Uspekhi sovremennoi biologii*. 2009;129(5):454-463. (In Russian). EDN: LLUCTV.

**20.** Yakhno T.A., Yakhno V.G., Zanozina V.F. Phase transitions of water as a source of slow oscillatory processes in liquid media. *Russian Journal of Biological Physics and Chemistry*. 2017;2(1):23-27. (In Russian). EDN: XDNASO.

**21.** Marcelin R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique. *Annales de Physique*. 1915;9(3):120-231. DOI: 10.1051/anphys/191509030120.

**22.** Van Rysselberghe P. Reaction rates and affinities. *Journal of Chemical Physics*. 1958;29(3):640-642. DOI: 10.1063/1.1744552.

**23.** De Donder Th., Van Rysselberghe P. Thermodynamic theory of affinity: a book of principles; 1936, 142 p. (Russ. ed.: *Termodinamicheskaya teoriya srodstva (kniga printsipov)*. Moscow: Mir; 1984, 136 p.).

**24.** Gorban' A.N. *Bypassing equilibrium (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis)*. Novosibirsk: Nauka; 1984, 226 p. (In Russian).

**25.** Higgins J. A chemical mechanism for oscillation of glycolytic intermediates in yeast cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1964;51(6):989-994. DOI: 10.1073/pnas.51.6.989.

**26.** Vigranenko Yu.T., de Vekki A.V., Krylova T.E., Koluzhnikova E.V. Describing the reaction of the hydrocarboxylation of 1-hexene, catalyzed by  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , in Marcelin – de Donde kinetics. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94:2209-2211. DOI: 10.1134/S0036024420110321.

**27.** Etkin V.A. Ergodynamic theory of biological systems evolution. *Information Processes, Systems and Technologies*. 2022;3(1):12-24. (In Russian). DOI: 10.52529/27821617\_2022\_3\_1\_12. EDN: MFNAHW.

**28.** Slinko M.M., Makeev A.G. Heterogeneous catalysis and nonlinear dynamics. *Kinetics and Catalysis*. 2020;61(4):495-515. DOI: 10.1134/S0023158420040114.

**29.** Zhorov Yu.M. *Isomerization of hydrocarbons: chemistry and technology*. Moscow: Chemistry; 1983, 301 p. (In Russian).

**30.** Sanayei A. Controlling chaotic forced brusselator chemical reaction. In: *Proceedings of the World Congress on Engineering*. 30 June – 2 July 2010, London. London; 2010, vol. 3, p. 1-6.

**31.** Bak T.A. *Contributions to the theory of chemical kinetics: a study of the connection between thermodynamics and chemical rate processes*. New York: W.A. Benjamin Inc.; 1963, 112 p.

#### **ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ**

**Кольцов Николай Иванович,**  
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой,  
Чувашский государственный  
университет им. И.Н. Ульянова,  
428034, г. Чебоксары, Московский пр., 15,  
Российская Федерация,  
koltsovni@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

#### **INFORMATION ABOUT THE AUTHOR**

**Nikolay I. Kol'tsov,**  
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,  
Head of the Department,  
Chuvash State University  
named after I.N. Ulyanov,  
15, Moskovskiy Ave., Cheboksary, 428034,  
Russian Federation,  
koltsovni@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

#### **Вклад автора**

Автор выполнил исследовательскую работу, на основании полученных результатов провел обобщение, подготовил рукопись к печати.

#### **Contribution of the author**

The author performed the research, made a generalization on the basis of the results obtained and prepared the manuscript for publication.

#### **Конфликт интересов**

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### **Conflict of interest**

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

Автор прочел и одобрил окончательный вариант рукописи.

*The final manuscript has been read and approved by the author.*

#### **Информация о статье**

Поступила в редакцию 17.01.2025.  
Одобрена после рецензирования 01.03.2025.  
Принята к публикации 31.05.2025.

#### **Information about the article**

*The article was submitted 17.01.2025.  
Approved after reviewing 01.03.2025.  
Accepted for publication 31.05.2025.*