

КИНЕТИЧЕСКИЕ КВАЗИИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ**В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов**

Владислав Харитонович Федотов, Николай Иванович Кольцов*

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: fvh@inbox.ru, koltsovni@mail.ru*

Методы неравновесных мульти-экспериментов являются одним из новых подходов к решению обратных задач химической кинетики и оптимизации работы химических реакторов. В настоящее время эти методы разработаны только для закрытых изотермических систем. В данной работе получено обобщение метода дуал-экспериментов и его расширенной версии метода мульти-экспериментов для открытых систем, позволяющее определять приближенные кинетические инварианты (квазиинварианты) химических реакций в открытых безградиентных реакторах идеального перемешивания. Метод мульти-экспериментов для открытых систем основан на проведении двух или более специальных неравновесных (нестационарных) экспериментов в определенных условиях. Для нелинейных реакций произвольной сложности (многостадийных, мультиравновесных) получены простые соотношения, позволяющие рассчитать условия для проведения неравновесных экспериментов, необходимые для идентификации исследуемого механизма реакции. Метод позволяет использовать в качестве начальных значений любые допустимые значения концентраций реагентов, кроме равновесных. Разработана методика проведения мульти-экспериментов и выполнения необходимых численных расчетов, основанная на многократном интегрировании систем обыкновенных дифференциальных уравнений при различных начальных условиях. Приведены примеры использования разработанного метода для одностадийных линейных и двухстадийных нелинейных реакций с двумя и тремя реагентами соответственно. Найденные с помощью этого метода кривые неравновесных кинетических квазиинвариантов сопоставлены с неравновесными кривыми изменения концентраций в течение всей реакции. Показано, что квазиинвариантные кривые изменяются в более узких пределах, чем концентрации в разных экспериментах, т.е. остаются практически постоянными во времени. Полученные результаты применимы и для открытых неизотермических систем.

Ключевые слова: открытые системы, метод дуал-экспериментов, метод мульти-экспериментов, кинетические квазиинварианты

KINETICS QUASIVARIANTS OF CHEMICAL REACTIONS IN OPEN SYSTEMS**V.Kh. Fedotov, N.I. Kol'tsov**

Vladislav Kh. Fedotov, Nikolay 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: fvh@inbox.ru, koltsovni@mail.ru*

The methods of nonequilibrium multi-experiments are one of the new approaches to solving inverse problems of chemical kinetics and optimization of chemical reactors. Currently, these methods are developed only for closed isothermal systems. In this paper, a generalization of the dual-experiment method and its extended version of the multi-experiment method for open systems is obtained, which allows to determine the approximate kinetic invariants (quasivariants) of chemical reactions in open continuous stirred tank reactor. The multi-experiment method for open systems is based on conducting two or more special nonequilibrium (unsteady) experiments under certain conditions. For nonlinear reactions of arbitrary complexity (multi-step, multi-equilibria), simple relations are obtained that allow to calculate the conditions for nonequilibrium experiments necessary for the identification of the reaction mechanism under study. The method allows to use

any permissible values, except equilibrium ones, as initial values of reagent concentrations. The technique of carrying out multi-experiments and performing the necessary numerical calculations based on the multiple integration of systems of ordinary differential equations under different initial conditions is developed. The examples of using the developed method for one-stage linear and two-stage nonlinear reactions with two and three reagents are given. Found with the help of this method, the kinetic curves of the nonequilibrium quasiinvariants compared with the nonequilibrium curves of change of concentrations during the whole reaction. It is shown that quasiinvariant curves change within narrower limits than concentrations in different experiments, i.e. remain practically constant in time. The obtained results are also applicable for open nonisothermal systems.

Key words: open systems, method dual-experiments, method multi-experiments, kinetics quasiinvariants

Для цитирования:

Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в открытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 76–80

For citation:

Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Kinetics quasiinvariants of chemical reactions in open systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 76–80

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические инварианты (КИ) и квазиинварианты – это комбинации неравновесных концентраций реагентов, остающиеся строго или почти постоянными в течение всей реакции. Обнаружение и исследование новых КИ является одним из современных направлений развития нестационарной химической кинетики [1-13]. Оригинальный подход к определению точных КИ для простых (линейных) реакций в закрытых системах дает метод дуал-экспериментов (МДЭ) [4-13], основанный на проведении двух экспериментов при разных граничных условиях. Определить приближенные КИ сложных (нелинейных) реакций в закрытых системах позволяет метод мульти-экспериментов (ММЭ) [14-17]. В закрытых системах всегда существуют линейные инварианты (законы сохранения, ЗС) и единственное устойчивое равновесие [18-19]. Открытые системы отличаются от закрытых систем большей сложностью и разнообразием свойств – допускают отсутствие инвариантов, множество устойчивых равновесий и различные критические явления [20-22]. КИ для открытых систем ранее не изучались. Целью данной работы является исследование возможности применения ММЭ для открытых систем и определение соответствующих им квазиинвариантов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую в открытой системе (безградиентном реакторе идеального смешения, РИС) через s стадий вида $a_{i1}\mathbf{A}_1 + a_{i2}\mathbf{A}_2 + \dots + a_{in}\mathbf{A}_n = b_{i1}\mathbf{A}_1 + b_{i2}\mathbf{A}_2 + \dots + b_{in}\mathbf{A}_n$ (1) где $a_{ij} \geq 0$, $b_{ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты

реагентов \mathbf{A}_j (случай $a_{ij}b_{ij} \neq 0$ соответствует автокатализу); $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; $j = 1, \dots, n$ – номер реагента. Динамика реакции (1) в изотермическом реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [21-22]

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0 A_{j0} - q A_j, \quad (2)$$

где $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$ – скорости стадий, 1/с; k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с, A_j – концентрации реагентов, мол. доли; $A_{j0} = A_j(0)$ – начальные условия (н.у); q_0 , q – скорости подачи реагентов на входе и выходе реактора, 1/с. Стационарные значения реагентов $A_{j\infty}$ находятся из уравнений

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i\infty} + q_0 A_{j0} - q A_{j\infty} = 0, \quad (3)$$

здесь $r_{i\infty}$ – стационарные скорости стадий. Следуя [14-17], разложим решения системы (2) в ряд по времени $A_j(t) \approx A_{j0} + A_j'(0)t + \dots$ и с учетом (2) получим

$$A_j(t) \approx A_{j0} + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i0}t + (q_0 - q)A_{j0}t, \quad (4)$$

здесь r_{i0} – начальные скорости стадий. Вычислим значения выражений (4) для двух н.у. A_{j01} и A_{j02} , отличных от стационарных значений

$$A_{j1} - A_{j01} \approx (q_0 - q)A_{j01}t + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i01}t, \quad (5)$$

$$A_{j2} - A_{j02} \approx (q_0 - q)A_{j02}t + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i02}t.$$

Исключим из каждой пары (5) время и получим n квазиинвариантов:

$$I_j \equiv A_{j1} - A_{j2}R_{j0} \approx A_{j01} - A_{j02}R_{j0} \equiv K_j, \quad (6)$$

где $R_{j0} \equiv [\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i01} + \Delta q A_{j01}] / [\sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i02} + \Delta q A_{j02}]$, $\Delta q = q_0 - q$. Поскольку в равновесии $A_{j1\infty} = A_{j2\infty} = A_{j\infty}$, то критерий улитки [14-15] для (6) запишется

$$A_{j\infty}(1 - R_{j0}) \approx A_{j01} - A_{j02}R_{j0}. \quad (7)$$

Соотношения (7) представляют собой полиномиальные уравнения, степень которых по начальным концентрациям равна молекулярности

реакции (1), т.е. не выше трех. Каждое физическое неравновесное решение (7) дает н.у. для мультиэкспериментов, необходимые для экспериментального наблюдения квазиинвариантов (6). Анализ показал, что соотношения (6)-(7), при замене концентраций на температуру, применимы и для неизотермических систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим описанный метод для определения квазиинвариантов линейных и нелинейных реакций в открытых системах.

Пример 1. Пусть реакция (1) протекает по линейной схеме

$$A = B. \tag{1.1}$$

Для этой реакции система (2) примет вид

$$A' = -r_1 + q_0A_0 - qA, B' = r_1 + q_0B_0 - qB, r_1 = k_1A - k_{-1}B. \tag{1.2}$$

В равновесии из (3) с учетом (1.2) получим

$$q(A_\infty + B_\infty)/q_0 = A_0 + B_0 = Const \text{ и} \\ A_\infty = q_0[(A_0 + B_0)k_{-1}/q + A_0]/(k_1 + k_{-1} + q), \\ B_\infty = q_0[(A_0 + B_0)k_1/q + B_0]/(k_1 + k_{-1} + q). \tag{1.3}$$

Реакция (1.1) линейная и система (1.2)

имеет точное решение $A+B = (A_\infty + B_\infty) + [(A_0 + B_0) - (A_\infty + B_\infty)]\exp(-qt)$ и точный КИ $I \equiv A_1 + B_1 - (A_2 + B_2) = 0$. Соотношения (6)-(7) дают два ($n=2$) зависимых квазиинварианта

$$I_A \equiv A_1 - A_2R_{A0} \approx A_{01} - A_{02}R_{A0} \equiv K_A, \tag{1.4}$$

$$I_B \equiv B_1 - B_2R_{B0} \approx B_{01} - B_{02}R_{B0} \equiv K_B, \tag{1.5}$$

где $R_{A0} = (-r_{A01} + \Delta qA_{01})/(-r_{A02} + \Delta qA_{02})$,

$$R_{B0} = (r_{B01} + \Delta qB_{01})/(r_{B02} + \Delta qB_{02}).$$

$$A_\infty(1 - R_{A0}) \approx A_{01} - A_{02}R_{A0}. \tag{1.6}$$

$$B_\infty(1 - R_{B0}) \approx B_{01} - B_{02}R_{B0}. \tag{1.7}$$

Выберем для пары экспериментов близкие н.у., тогда например, при $k_1 = 2, k_{-1} = 1, q_0 = 1; q = 2; A_0 = 1, B_0 = 0, Const = A_0 + B_0 = 1, A_{02} = 0,75, B_{02} = Const - A_{02} = 0,25$ получим $A_\infty = 0,53, B_\infty = 0,47, A_{01} \approx 0,9A_{02} = 0,675, B_{01} = Const - A_{01} = 0,325$ и $K_A = 0,04, K_B = 0,15$. Квазиинвариант (1.4), (1.6) при разных скоростях подачи реагентов (открытости системы) показан на рис. 1а и 1б. Анализ показал, что соотношения (1.4)-(1.5) можно дополнить одним температурным квазиинвариантом, если заменить в любом из них концентрации на температуры, т.е. они применимы и для неизотермических систем.

Пример 2. Рассмотрим двухстадийную нелинейную реакцию

$$1) A = B, 2) 2B = 2C. \tag{2.1}$$

Для нее уравнения (2) примут вид

$$A' = -r_1 + q_0A_0 - qA, B' = r_1 - 2r_2 + q_0B_0 - qB, C' = 2r_2 + q_0C_0 - qC, \tag{2.2}$$

где $r_1 = k_1A - k_{-1}B, r_2 = k_2B^2 - k_{-2}C^2$. Нелинейная

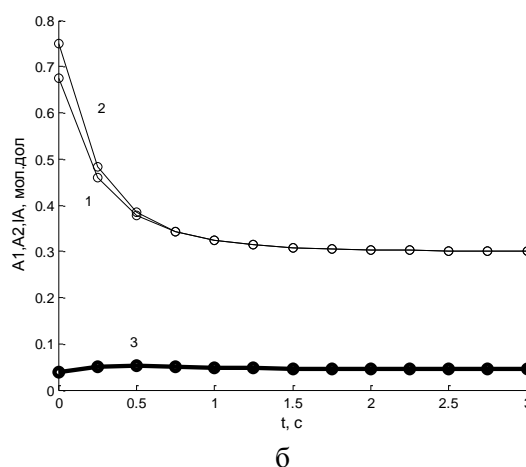
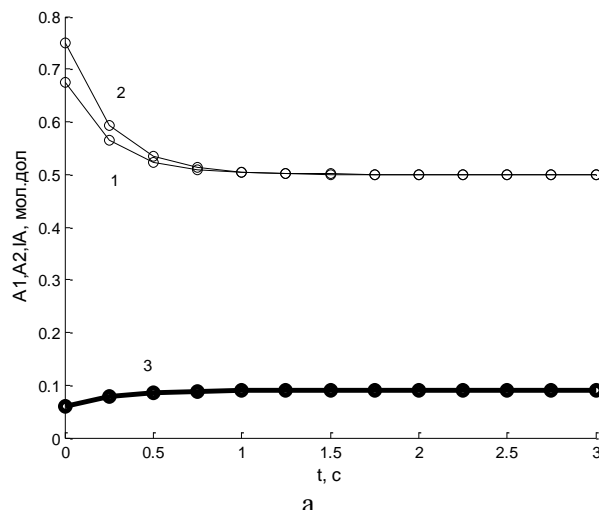


Рис. 1. а) Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ при $k_1=2, k_{-1}=1, q_0=1, q=1$; б) Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ при $k_1=2, k_{-1}=1, q_0=1, q=2$

Fig. 1. а) Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ at $k_1=2, k_{-1}=1, q_0=1, q=1$; б) Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ at $k_1=2, k_{-1}=1, q_0=1, q=2$

система (2.2) не решается точно и допускает два равновесия (их координаты опущены из-за громоздкости), причем для каждого из них выполняется КИ (равновесный ЗС) вида $q(A_\infty + B_\infty + C_\infty)/q_0 = A_0 + B_0 + C_0 = Const$, но найти точные КИ не удастся.

При этом соотношения (6)-(7) дают три ($n=3$) квазиинварианта

$$I_A \equiv A_1 - A_2R_{A0} \approx A_{01} - A_{02}R_{A0} \equiv K_A, \tag{2.3}$$

$$I_B \equiv B_1 - B_2R_{B0} \approx B_{01} - B_{02}R_{B0} \equiv K_B,$$

$$I_C \equiv C_1 - C_2R_{C0} \approx C_{01} - C_{02}R_{C0} \equiv K_C.$$

где $R_{A0} = (-r_{A01} + \Delta qA_{01})/(-r_{A02} + \Delta qA_{02}), R_{B0} = (r_{B01} + \Delta qB_{01})/(r_{B02} + \Delta qB_{02}), R_{C0} = (r_{C01} + \Delta qC_{01})/(r_{C02} + \Delta qC_{02}). A_\infty(1 - R_{A0}) \approx K_A, B_\infty(1 - R_{B0}) \approx K_B, C_\infty(1 - R_{C0}) \approx K_C. \tag{2.4}$

Например, при $k_1 = 1, k_{-1} = 4, k_2 = 4, k_{-2} = 1, q_0 = 1; q = 2; A_{02} = 0,85, B_{02} = 0,1, C_{02} = 0,05$, получим $A_\infty = 0,84, B_\infty = 0,12, C_\infty = 0,04, A_{01} \approx 0,8, B_{01} \approx 0,1,$

$C_{01} \approx 0,1$ и $K_A \approx 0,0$. Квазиинвариант (2.3) при разных q показан на рис. 2а и 2б. Анализ показал, что соотношения (2.3) также применимы и для неизотермических систем.

ВЫВОДЫ

Разработано обобщение метода дуал-экспериментов (МДЭ) и метода мульти-экспериментов (ММЭ) для химических реакций, протекающих в открытых системах в условиях безградиентного реактора идеального смешения (РИС). ММЭ для открытых систем позволяет использовать любые нестационарные (неравновесные) значения концентраций реагентов в качестве начальных значений для проведения мульти-экспериментов и определять приближенные временные инварианты (квазиинварианты) любых нелинейных многостадийных химических реакций. Такие квазиинварианты представляют собой комбинации неравновесных значений концентраций реагентов, измеренных в двух или более экспериментах, остающиеся почти постоянными в течение всей реакции. Они являются новым инструментом решения обратных задач химической кинетики и могут быть полезны для идентификации механизмов нелинейных химических реакций с произвольным числом устойчивых равновесий и оптимизации режимов работы химических реакторов в условиях открытых систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике. *Журн. физ. химии*. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845-1847.
2. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. О нелинейных кинетических законах сохранения в каталитических реакциях. *Журн. физ. химии*. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069-3072.
3. Патмар Э.С., Кольцов Н.И. Нелинейные законы сохранения в кинетике каталитических реакций. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. № 1. С. 61-64.
4. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Coincidences in Chemical Kinetics: Surprising News about Simple Reactions. *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 6065-6076.
5. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 111-114.
6. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constaes D., Galvita V.V., Marin G.B. Reciprocal relations between kinetic curves. *Europhys. Lett.* 2011. V. 93. N 2. P. 20004-20007.
7. Constaes D., Yablonsky G.S., Galvita V.V., Marin G.B. Thermodynamic time-invariances: theory of TAP pulse-response experiments. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 4683-4689.

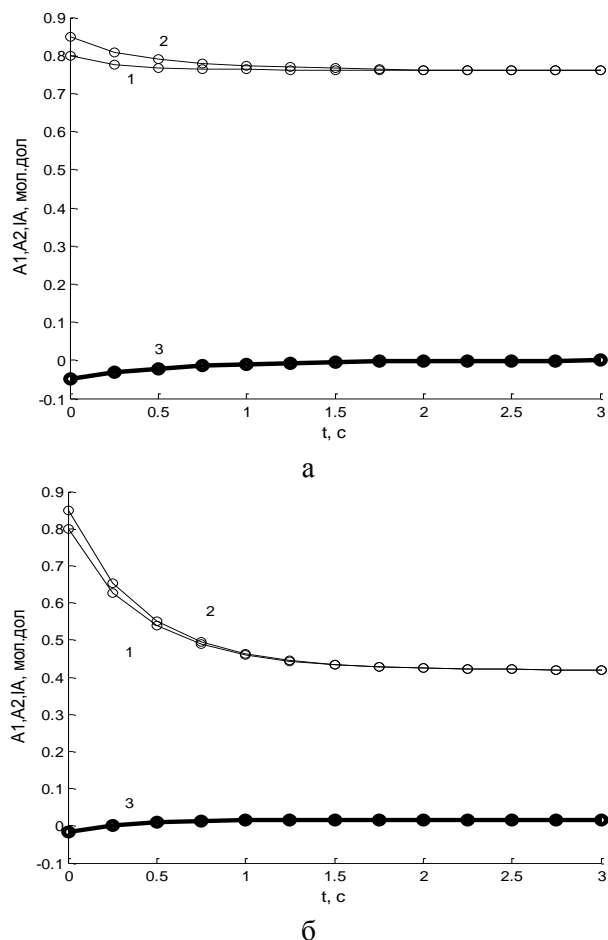


Рис. 2. а) Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ при $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $k_2=4$, $k_{-2}=1$, $q_0=1$, $q=1$; б) Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ при $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $k_2=4$, $k_{-2}=1$, $q_0=1$, $q=2$

Fig. 2. а) Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ at $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $k_2=4$, $k_{-2}=1$, $q_0=1$, $q=1$; б) Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ at $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $k_2=4$, $k_{-2}=1$, $q_0=1$, $q=2$

REFERENCES

1. Korzukhin M.D. Linear conservation laws in chemical kinetics. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1972. V. 46. N 7. P. 1845-1847 (in Russian).
2. Alexeev B.V., Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. On nonlinear kinetic conservation laws in catalytic reactions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1988. V. 62. N 11. P. 3069-3072 (in Russian).
3. Patmar E.S., Kol'tsov N.I. Nonlinear conservation laws in the kinetics of catalytic reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 1. P. 61-64 (in Russian).
4. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Coincidences in Chemical Kinetics: Surprising News about Simple Reactions. *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 6065-6076.
5. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 111-114.
6. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constaes D., Galvita V.V., Marin G.B. Reciprocal relations between kinetic curves. *Europhys. Lett.* 2011. V. 93. N 2. P. 20004-20007.
7. Constaes D., Yablonsky G.S., Galvita V.V., Marin G.B. Thermodynamic time-invariances: theory of TAP pulse-response experiments. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 4683-4689.

8. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more. *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 73. P. 20–29.
9. **Gorban A.N., Yablonsky G.S.** Grasping Complexity. *Comput. & Mathemat. with Applic.* 2013. V. 65. N 10. P. 1421–1426.
10. **Yablonsky G.S.** Decoding Complexity of Chemical Reactions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608–613.
11. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences and special symmetric relationships. *Adv. Chem. Phys.* 2015. V. 157. N 1. P. 69–73.
12. **Branco D.P., Yablonsky G., Marin G., Constales D.** New Patterns in Steady-State Chemical Kinetics: Intersections, Coincidences, Map of Events (Two-Step Mechanism). *Entropy.* 2015. V. 17. N 10. P. 6783–6800.
13. **Gorban A.N., Yablonsky G.S.** Three Waves of Chemical Dynamics. *Mathemat. Model. of Natural Phenom.* 2015. V. 10. N 5. P. 1–5.
14. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Термодинамические временные квазиинварианты для нелинейных химических реакций. Тез. докл. IV Всерос. научно-практ. конф. «Математическое моделирование процессов и систем». Стерлитамак: СФ БашГУ. 2015. С. 138–143.
15. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 72–76.
16. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Приближенные автономные инварианты динамических систем. *Вестн. технол. ун-та.* 2018. Т. 21. № 9. С. 113–118.
17. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 47–52. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
18. **Зельдович Я.Б.** Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. *Журн. физ. химии.* 1938. Т. 11. № 5. С. 685–687.
19. **Алексеев Б.В., Кольцов Н.И.** Единственность точки детального равновесия в многомаршрутных каталитических реакциях. *Вестн. Чуваш. ун-та.* 2000. № 3–4. С. 34–38.
20. **Алексеев Б.В., Кольцов Н.И.** Критерий множественности стационарных состояний одномолекулярных каталитических реакций с несколькими законами сохранения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 5. № 2. С. 82–85.
21. **Быков В.И.** Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
22. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p.
8. **Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.** Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more. *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 73. P. 20–29.
9. **Gorban A.N., Yablonsky G.S.** Grasping Complexity. *Comput. & Mathemat. with Applic.* 2013. V. 65. N 10. P. 1421–1426.
10. **Yablonsky G.S.** Decoding Complexity of Chemical Reactions. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608–613.
11. **Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B.** New types of complexity in chemical kinetics: intersections, coincidences and special symmetric relationships. *Adv. Chem. Phys.* 2015. V. 157. N 1. P. 69–73.
12. **Branco D.P., Yablonsky G., Marin G., Constales D.** New Patterns in Steady-State Chemical Kinetics: Intersections, Coincidences, Map of Events (Two-Step Mechanism). *Entropy.* 2015. V. 17. N 10. P. 6783–6800.
13. **Gorban A.N., Yablonsky G.S.** Three Waves of Chemical Dynamics. *Mathemat. Model. of Natural Phenom.* 2015. V. 10. N 5. P. 1–5.
14. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Thermodynamic time quasi-invariants for nonlinear chemical reactions. IV Vseros. nauch.-prakt. konf. "Mathematical modeling of processes and systems". Sterlitamak: SF BSU. 2015. P. 138–143 (in Russian).
15. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Method for determining quasi-invariants in the kinetics of chemical reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 72–76 (in Russian).
16. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Approximate autonomous invariants of dynamical systems. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2018. V. 21. N 9. P. 113–118 (in Russian).
17. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Kinetic quasiinvariants of chemical reactions in closed systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 47–52 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5881.
18. **Zel'dovich, Ya.B.** Proof of the uniqueness of the solution of the equations of the law of acting masses. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1938. V. 11. N 5. P. 685–687 (in Russian).
19. **Alexeev B.V., Kol'tsov N.I.** Uniqueness of the point of detailed balance in multi-path catalytic reactions. *Vestn. Chuvash. Un-ta.* 2000. N 3–4. P. 34–38 (in Russian).
20. **Alexeev B.V., Kol'tsov N.I.** Criterion for the multiplicity of stationary states of single-path catalytic reactions with several conservation laws. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 5. N 2. P. 82–85 (in Russian).
21. **Bykov V.I.** Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. М.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
22. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p.

Поступила в редакцию 08.08.2018
 Принята к опубликованию 18.07.2019

Received 08.08.2018
 Accepted 18.07.2019