

ПОЛИМОРФНАЯ КИНЕТИКА: ХАОС В ЛИНЕЙНЫХ ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Н.И. Кольцов

Николай Иванович Кольцов (ORCID 0000-0003-2264-1370)

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

Исследование механизмов и причин возникновения критических явлений и хаотических колебаний в кинетике гомогенных химических реакций, а также поиск соответствующих примеров таких реакций является актуальным направлением развития представлений о процессах самоорганизации, играющих важную роль в эволюции живой природы. Известно, что основным условием существования сложно-периодических и хаотических незатухающих колебаний является переход динамической химической системы в окрестность такого неустойчивого стационарного состояния, при котором все устойчивые стационарные состояния недоступны (абсолютная неустойчивость). В литературе известны необходимые условия возникновения неустойчивых стационарных состояний (критерий Бендиксона-Дюлака и др.). Точные условия рождения-гибели хаотических режимов до сих пор не известны. Динамические модели химических реакций представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, основанных на механизмах реакций и соответствующих кинетических законах, связанных со средой протекания реакции (идеальная, неидеальная). В настоящее время известны примеры моделей хаотической динамики для гомогенных химических реакций, протекающих по нелинейным стадийным схемам с классической кинетикой закона действующих масс. В данной работе исследована возможность описания хаотических колебаний в гомогенных химических реакциях, протекающих по линейным стадийным схемам в изотермическом реакторе идеального смешения с новым кинетическим законом, который назван нами «полиморфным». Полиморфная кинетика обобщает известные кинетические законы – идеальный закон действующих масс Гульберта-Вааге и неидеальный кинетический закон Марселина-Де Донде. В отличие от этих законов полиморфная кинетика учитывает возможное взаимное влияние реагентов в каждой элементарной стадии химической реакции. Показано, что полиморфная кинетика позволяет описать сложно-колебательную и хаотическую динамику химических реакций простыми линейными по ключевым (определяющим динамику) реагентам механизмами. Приведены примеры реакций, для которых наличие экспериментально наблюдаемого хаоса численно воспроизведено и доказано в рамках полиморфной кинетики с использованием критерия Шильникова и показателей Ляпунова.

Ключевые слова: полиморфная кинетика, гомогенные химические реакции, изотермический реактор идеального смешения, равновесия, неустойчивость, хаос

POLYMORPHIC KINETICS: CHAOS IN LINEAR HOMOGENEOUS CHEMICAL REACTIONS

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov (ORCID 0000-0003-2264-1370)

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

The study of the mechanisms and causes of critical phenomena and chaotic oscillations in the kinetics of homogeneous chemical reactions, as well as the search for appropriate examples of such reactions, is a relevant area of development of ideas about self-organization processes that play an important role in the evolution of living nature. It is known that the main condition for the existence of complex-periodic and chaotic undamped oscillations is the transition of a dynamic chemical system to such an unstable stationary state in which stable stationary states are inaccessible (absolute instability). The literature contains the necessary conditions for the emergence of unstable stationary states (the Bendixson-Dulac criterion, etc.). The exact conditions for the birth and death of chaotic regimes are still unknown. Dynamic models of chemical reactions are systems of ordinary differential equations based on reaction mechanisms and the corresponding kinetic laws associated with the reaction environment (ideal, non-ideal). At present, examples of chaotic dynamics models are known for homogeneous chemical reactions proceeding according to nonlinear stage schemes with classical kinetics of the law of mass action. In this paper, the possibility of describing chaotic oscillations in homogeneous chemical reactions proceeding according to linear stage schemes in an isothermal reactor of ideal mixing with a new kinetic law, which is called "polymorphic", is investigated. Polymorphic kinetics generalizes the known kinetic laws - the ideal law of Hulbert-Waage mass action and the non-ideal kinetic law of Marcelin-De Donde. Unlike these laws, polymorphic kinetics takes into account the possible mutual influence of reagents in each elementary stage of a chemical reaction. It is shown that polymorphic kinetics allows describing complex oscillatory and chaotic dynamics of chemical reactions by simple linear mechanisms with respect to key (determining the dynamics) reagents. Examples of reactions are given for which, within the framework of polymorphic kinetics, the existence of experimentally observed chaos has been numerically reproduced and proven using the Shilnikov criterion and Lyapunov exponents.

Keywords: polymorphic kinetics, homogeneous chemical reactions, isothermal reactor of ideal mixing, equilibrium, instability, chaos

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Полиморфная кинетика: хаос в линейных гомогенных химических реакциях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2026. Т. 69. Вып. 2. С. 50–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7208.

For citation:

Kol'tsov N.I. Polymorphic kinetics: chaos in linear homogeneous chemical reactions. *ChemChemTech* [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2026. V. 69. N 2. P. 50–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7208.

ВВЕДЕНИЕ

Колебательные процессы природы многие десятилетия привлекают внимание исследователей из различных естественных наук (биология, химия, физика, математика) [1-2]. При этом природа и механизмы рождения-гибели апериодических незатухающих колебаний (хаос, странные аттракторы) до сих пор не очень понятны и многие вопросы остаются не решенными: каковы формальные и реалистичные модели хаоса; как они согласуются с экспериментальными данными и др. Приведем основные работы, в которых проводились исследования этих вопросов.

Формальные модели хаоса систематизировал Спротт [3]. Большинство из них сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) вида $x' = y$, $y' = z$, $z' = -az + y^2 - x$, из которой следует, что даже единственная нелинейность одного из слагаемых в правой части этих

уравнений может быть причиной хаотического поведения динамической системы. В [4] доказано, что более простой модели хаоса не может быть. В настоящее время хаос обнаружен в качественно различных системах: только с неустойчивыми равновесиями (типично), одним устойчивым равновесием, без равновесий и скрытыми аттракторами [3-4]. Однако, эти модели не описывают наблюдаемый в природных и промышленных процессах хаос.

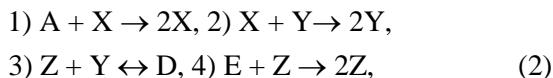
Более реалистичные модели хаоса и схемы гомогенных реакций приведены Росслером [5]. Одна из них имеет вид

$$1) A + X \leftrightarrow 2X, 2) X + Y \rightarrow 2Y, 3) B + Y \rightarrow C,$$

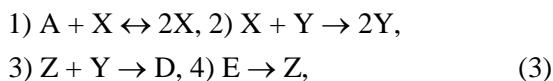
$$4) X + Z \rightarrow D, 5) E + Z \leftrightarrow 2Z, \quad (1)$$

где A, B, C, D, E – основные вещества; X, Y, Z – промежуточные вещества. Этот механизм описывает хаос в рамках закона действующих масс (ЗДМ) в квазистационарных по основным веществам условиях. На основе этой схемы нами уста-

новлена более простая нелинейная схема гомогенной реакции [6]:



описывающая хаос около единственного неустойчивого равновесия. В [7] показано, что схема с одной линейной по промежуточным веществам стадией



описывает хаос около двух неустойчивых равновесий. Схема (3) является одной из простейших известных в настоящее время хаотических моделей гомогенных химических реакций в рамках кинетики ЗДМ [8-11].

Таким образом, в настоящее время известны модели хаотической динамики для гомогенных химических реакций, протекающих по нелинейным стадийным схемам с идеальной классической кинетикой ЗДМ. В данной работе исследована возможность описания хаотических колебаний в гомогенных химических реакциях, протекающих по линейным стадийным схемам с неидеальным полиморфным кинетическим законом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм линейной гомогенной химической реакции включает стадии



где A_{ji} , A_{ki} – реагенты, концентрации которых практически постоянны в ходе реакции (неключевые реагенты); X_{ji} , X_{ki} – реагенты, концентрации которых меняются в ходе реакции (ключевые реагенты, существенные реагенты – в терминах А.М. Жаботинского [12]); i – номер стадии; $j \neq k$ – номера ключевых реагентов. Такие стадии линейны по ключевым реагентам и могут быть нелинейными по остальным реагентам. Динамика этой реакции в изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) в квазистационарных по неключевым реагентам условиях описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [13]:

$$x_j' = \sum r_i, \quad x_j(t_0) = x_{j0}, \quad (5)$$

где $x_j(t)$ – текущие концентрации ключевых реагентов, безразмерные (б/р); x_{j0} – соответствующие начальные концентрации (начальные условия, н.у.); t – время, (с); $r_i(w_i, f_{ji})$ – скорости стадий (с^{-1}); w_i – частоты стадий, включающие сомножителями концентрации неключевых веществ, (с^{-1}); f_{ji} – ки-

нетические функции ключевых реагентов j в стадиях i , (б/р), вид которых постулируется различными кинетическими законами.

Кинетика ЗДМ. В идеальной системе кинетические функции предполагаются зависящими только от концентраций исходных реагентов и неизменными на разных стадиях реакции (4), т.е.

$$f_{ji} = f_j = x_j, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Такая гипотеза верна при малых концентрациях ключевых реагентов [13].

С ростом концентраций ключевых реагентов кинетика реакции по разным причинам может отклоняться от идеальной и ее адекватное описание постулируется различными обобщениями ЗДМ, учитывающими реальные условия проведения реакции.

Кинетика Марселина-Де Донде (МДД). В рамках этого неидеального обобщения ЗДМ кинетические функции считаются зависящими от химических потенциалов реагентов [14], связанных с концентрациями исходных реагентов и выражают их химическую активность. Для стадий вида (4) кинетические функции и потенциалы определяются выражениями

$$f_{ji} = f_j = \exp(\mu_j), \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

где $\mu_j = \ln x_j$ – химические потенциалы (с точностью до множителя) реагентов j , (б/р). Такое определение предполагает, что кинетические функции и потенциалы не изменяются в течение всей реакции.

Полиморфная кинетика. При этой более общей, чем ЗДМ и МДД, неидеальной кинетике химические потенциалы ключевых реагентов и их кинетические функции учитывают зависимость не только от концентраций исходных ключевых реагентов стадии, но и возможную зависимость от концентраций других ключевых реагентов, участвующих во всех стадиях реакции (индуцированная неидеальность). Для реакции (4) химические потенциалы и кинетические функции могут быть записаны в виде

$$\mu_{ji} = \sum \alpha_{ji} \ln x_j, \quad f_{ji} = \text{Пexp}(\mu_{ji}) = \prod x_j^{\alpha_{ji}}, \quad (8)$$

где μ_{ji} – химические потенциалы (с точностью до множителя) реагентов j в стадии i реакции (4), (б/р); α_{ji} – коэффициенты неидеальности (константы), отражающие степень взаимовлияния реагентов j в i -ой стадии.

Это предположение подкрепляется тем, что со среднестатистической точки зрения, в ходе химической реакции составляющие ее стадии могут осуществляться как последовательно, так и парал-

лько или в смешанном порядке. Такое обобщение кинетических функций в литературе отсутствует и представляет собой «полиморфную кинетику» – расширенный неидеальный кинетический закон.

Приведем некоторые аргументы в пользу неидеальной, в том числе полиморфной кинетики. В работе [15] скорость реакции гидрокарбоксилирования 5-гексена с неидеальной кинетикой МДД адекватно описывает экспериментальные данные в области концентраций, в которой ЗДМ не применим. В [16] показана неприменимость термодинамики необратимых процессов к эволюции биологических систем. В [17] рассмотрены модели кинетики сверхкритических процессов на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем, учитывающие межмолекулярные взаимодействия, которые меняют энергию активации элементарных стадий. Установлено, что в плотных фазах межмолекулярные взаимодействия приводят к отклонениям от законов идеальных систем. В [18] разработана процедура построения кинетических уравнений физико-химических процессов в плотных фазах на основе модели решеточного газа, учитывающей многочастичные эффекты. Появление таких эффектов связано с одновременным влиянием потенциалов и конфигураций соседних молекул на скорость элементарной стадии, в которой участвует рассматриваемая молекула.

С учетом сказанного выше, для химической реакции (4) с тремя ключевыми реагентами X, Y и Z кинетические функции реагентов в *i*-ой стадии в рамках полиморфной кинетики (8) имеют вид:

$$\begin{aligned} f_{xi} &= x^{\alpha_{xi}} y^{\beta_{xi}} z^{\gamma_{xi}}, & f_{yi} &= x^{\alpha_{yi}} y^{\beta_{yi}} z^{\gamma_{yi}}, \\ f_{zi} &= x^{\alpha_{zi}} y^{\beta_{zi}} z^{\gamma_{zi}}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\alpha_{xi}, \beta_{xi}, \gamma_{xi}, \alpha_{yi}, \beta_{yi}, \gamma_{yi}, \alpha_{zi}, \beta_{zi}, \gamma_{zi}$ – коэффициенты неидеальности реагентов в *i*-ой стадии. Соответствующие потенциалы записутся

$$\mu_{xi} = \ln f_{xi}, \mu_{yi} = \ln f_{yi}, \mu_{zi} = \ln f_{zi}. \quad (10)$$

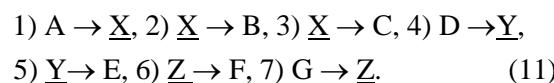
При $\alpha_{ji} = 1, \beta_{ji} = 0, \gamma_{ji} = 0$ ($j = x, y, z$) полиморфная кинетика вырождается в идеальный ЗДМ. При $\alpha_{ji} = 1, \beta_{ji} \neq 0$ или $\gamma_{ji} \neq 0$ полиморфная кинетика совпадает с кинетикой МДД.

Утверждение. В рамках полиморфной кинетики любую нелинейную кинетическую модель можно описать схемой с линейными стадиями вида (4).

Обоснование. Правая часть нелинейной кинетической модели (5) состоит из полиномиальных мономов, число которых равно числу стадий реакции. Каждый нелинейный моном можно представить в виде набора нескольких линейных мономов,

число которых равно молекулярности нелинейной стадии. Последовательно перенумеровав стадии, получим схему, состоящую из линейных стадий (4).

Представим нелинейную обратимую схему (3) в виде схемы, состоящей из необратимых линейных по ключевым реагентам стадий. Для этого удалим автокаталит и разобъем стадии взаимодействия ключевых реагентов на пары линейных стадий: 1) $A \rightarrow X$, –1) $X \rightarrow B$, 2) $X \rightarrow C$, 2*) $D \rightarrow Y$, 3) $Y \rightarrow F$, 3*) $Z \rightarrow G$, 4) $E \rightarrow Z$. Затем перенумеруем стадии последовательно и получим необратимый линейный аналог схемы (3):



Зададим для ключевых реагентов (подчеркнуты) и стадий этой схемы неидеальные кинетические функции вида (9) с потенциалами (10) в следующем виде

$$\begin{aligned} f_{x1} &= x, f_{x2} = xy, f_{x3} = x^2, f_{y4} = xy, \\ f_{y5} &= yz, f_{z6} = yz, f_{z7} = 1. \end{aligned} \quad (12)$$

Это означает, что кинетика стадии 1 не отличается от идеальной, на кинетику стадии 2 влияет не только реагент X (как в идеальной кинетике), но и реагент Y, на кинетику стадии 3 влияет реагент X в квадрате, кинетику стадии 4 определяют реагенты X и Y, кинетика стадии 5 зависит не только от Y (как в идеальной кинетике), скорость стадии 6 зависит не только от Z (как в идеальной кинетике), но и от Y, а скорость стадии 7 постоянна (на кинетику этой стадии влияют только неключевые реагенты).

С учетом сказанного выше, нестационарная кинетическая модель реакции (11) в предположении квазистационарности по неключевым реагентам в рамках полиморфной кинетики принимает вид

$$\begin{aligned} x' &= w_1 x - w_2 x^2 - w_3 xy, & y' &= w_4 xy - w_5 yz, \\ z' &= w_7 - w_6 yz. \end{aligned} \quad (13)$$

Эта система имеет два равновесия $x_\infty = (w_1 - (w_4 w_6 w_1 \pm D)/(2w_2 w_4 w_6), y_\infty = (w_4 w_6 w_1 \pm D)/(2w_4 w_6 w_3), z_\infty = 2w_7 w_4 w_3/(w_4 w_6 w_1 \pm D), D \equiv (w_4^2 w_6^2 w_1^2 - 4w_4 w_6 w_3 w_5 w_7 w_2)^{1/2}$. Их устойчивость и тип определяется собственными числами (с.ч.) системы ОДУ (13), т.е. корнями ее характеристического уравнения $\lambda^3 + \sigma \lambda^2 + \Delta \lambda + \gamma = 0$, где $\sigma = -w_1 - (w_4 - 2w_2)x_\infty + (w_3 + w_6)y_\infty + w_5 z_\infty, \Delta = 2w_2 w_4 x_\infty^2 - (2w_2 w_6 y_\infty + 2w_2 w_5 z_\infty - w_4 w_6 y_\infty + w_1 w_4)x_\infty + w_1 w_5 z_\infty + w_1 w_6 y_\infty - w_3 w_5 y_\infty z_\infty - w_3 w_6 y_\infty^2$.

Покажем, что полиморфная модель химической реакции, протекающей квазистационарно в открытой изотермической системе по линейной

стадийной схеме (11), позволяет описать хаотическую динамику. Для этого приведем известные признаки и условия возникновения хаоса.

Признаки и условия возникновения хаоса.

Критерии хаоса даже для трехмерных систем ОДУ в литературе не описаны, известны лишь некоторые его признаки [1-2, 19, 20] для таких систем:

1) чувствительность к н.у. (эффект бабочки);

2) недостижимость устойчивых равновесий при некоторых н.у. (абсолютная неустойчивость);

3) показатели Ляпунова L_1, L_2, L_3 при больших временах ($t \rightarrow \infty$) имеют знаки $(+, 0, -)$, причем их сумма $L_1 + L_2 + L_3 < 0$ (хаотическая сигнатура);

4) ведущими (ближайшими к мнимой оси) являются комплексно-сопряженные собственные числа (с.ч.) равновесия типа седло-фокус [19] (критерий Шильникова);

5) хаос через удвоение периода (сценарий Фейгенбаума-Шарковского-Магницкого, ФШМ) [20].

Найдем условия, при которых все признаки возникновения хаоса для полиморфной кинетической модели (12)-(13) выполняются. Согласно критерию Шильникова [19], хаос связан с появлением двух неустойчивых равновесий типа седло-фокусы (выражение для критерия Шильникова имеет громоздкий вид и здесь не приводится). Одно из равновесий характеризуется одним отрицательным и парой комплексных с.ч. с положительной действительной частью (соответствует одномерному устойчивому и двумерному неустойчивому инвариантным многообразиям). Второе равновесие характеризуется одним положительным и парой комплексных с.ч. с отрицательной действительной частью (соответствует одномерному неустойчивому и двумерному устойчивому инвариантным многообразиям). Если в равновесиях действительная часть комплексных с.ч. является ведущей, то взаимодействие устойчивых и неустойчивых траекторий приводит к хаотической динамике около таких равновесий.

Такое состояние системы возникает, например, в многомерной области параметров реакции со стадийной схемой (11) вблизи значений частот стадий $w_1 = 3, w_2 = 0,75, w_3 = 18, w_4 = 20, w_5 = 10, w_6 = 9, w_7 = 1 \text{ с}^{-1}$, когда с.ч. в двух равновесиях принимают значения $(-2,4683, 0,3441 \pm 3,1574i)$ и $(-2,2432 \pm 3,2456i, 1,5997)$. При этом равновесия имеют координаты $x_{\infty,1,2} = (0,3643, 3,9214), y_{\infty,1,2} = (0,1525, 0,0142), z_{\infty,1,2} = (0,6557, 7,0585)$ и располагаются по разные стороны от хаотического аттрактора: одно (с меньшими координатами) – внутри,

другое – вне. Хаос возникает при движении изнутри аттрактора. Например, при $w_7 < 0,2 \text{ с}^{-1}$ в системе появляются регулярные автоколебания. При дальнейшем увеличении w_7 до $0,9 \text{ с}^{-1}$ колебания постепенно усложняются. И, наконец, при $w_7 > 0,9 \text{ с}^{-1}$ колебания становятся нерегулярными (хаотическими). Дальнейшее увеличение w_7 до $\approx 2 \text{ с}^{-1}$ приводит к возвращению регулярных колебаний. При $w_7 \approx 2,5 \text{ с}^{-1}$ колебания исчезают. В целом такая динамика наблюдается вблизи значений $w_1 = 3, w_2 = 0,75, w_3 = 18, w_4 \in [18, 22], w_5 = 10, w_6 \in [8, 10], w_7 = 1 \text{ с}^{-1}$ и соответствует ФШМ-сценарию хаоса. Динамика реакции, протекающей по схеме (11) с кинетической моделью (12)-(13) в области хаоса, показана на рис. a-b.

Как видно из рис. a-b, динамика концентраций ключевых реагентов реакции (11) с кинетической моделью (12)-(13) представляет собой сложные непериодические незатухающие колебания. Для оценки меры их хаотичности с помощью программы *matds* [21] были рассчитаны показатели Ляпунова при частотах стадий $w_1 = 3, w_2 = 0,75, w_3 = 18, w_4 \in [18, 22], w_5 = 10, w_6 \in [8, 10], w_7 = 1, \text{ с}^{-1}$ и начальных условиях $x_0 = y_0 = z_0 = 0,1$ для разных моментов времени. Эти показатели при $t = 100$ с принимают значения $L_1 \approx 0,1882; L_2 \approx -0,0085 \approx 0; L_3 \approx -2,2069; L_1 + L_2 + L_3 < 0$, рис. б. Дальнейшее увеличение времени до 1000 с сохраняет сигнатуру $(+, 0, -)$. Для трехмерных автономных систем такая сигнатура характеризует странный аттрактор [1, 2].

Таким образом, все приведенные выше признаки и условия возникновения хаоса выполнены, и существование хаотических колебаний для реакции, протекающей по стадийной схеме (11) с полиморфной кинетической моделью (12)-(13) можно считать доказанным.

Применение полиморфной кинетики к конкретным химическим реакциям, характеризующимся хаотическими экспериментальными данными. Покажем, что полиморфная кинетическая модель (12)-(13) может быть адаптирована для химических реакций, протекающих по линейным стадийным схемам и характеризующихся при определенных экспериментальных условиях хаотическими режимами. Для этого в стадийной схеме (11) и соответствующей ей кинетической модели (12)-(13) проведем линейную замену всех (или части) переменных: $x \rightarrow kx, y \rightarrow ky, z \rightarrow kz$. Тогда модель (13) примет вид

$$\begin{aligned} x' &= w_1 x - kw_2 x^2 - kw_3 xy, & y' &= kw_4 xy - kw_5 yz, \\ z' &= (1/k)w_7 - kw_6 yz, \end{aligned} \quad (14)$$

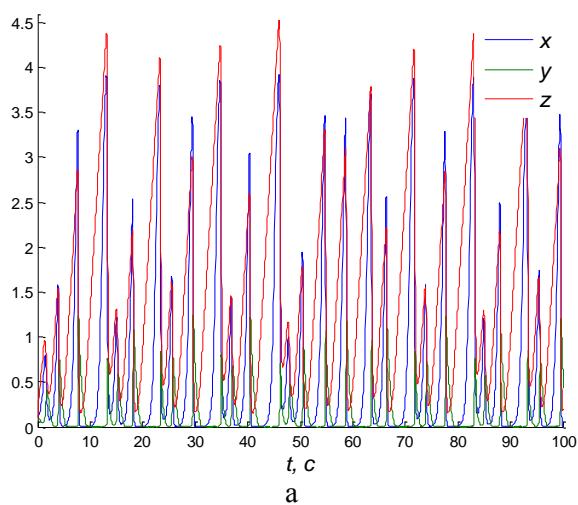
где k – коэффициент деформации (растяжения-

сжатия) амплитуды. Эта модель позволяет регулировать амплитуду колебаний. Дополнительное изменение частот стадий в схеме (11) позволяет регулировать также и частоту колебаний. Таким образом, различные комбинации таких преобразований позволяют модифицировать кинетическую модель (12)-(13) для описания соответствующих экспериментальных данных.

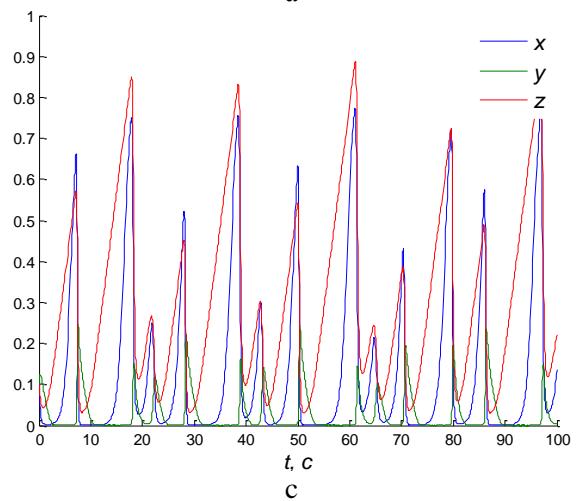
Пусть, например, в эксперименте наблюдаются колебания с максимальной амплитудой, не превосходящей единицы, а их частота в 10 раз меньше приведенных на рис. 1, a. Выполним замену переменных с коэффициентом деформации $k = 5$ и

уменьшим частоты стадий в $m = 10$ раз. Тогда амплитуда колебаний уменьшится в 5 раз, а частота уменьшится в 10 раз, рис. 1, c. При этом координаты равновесия не изменяются, т.к. коэффициенты деформации одинаковые, с.ч. уменьшатся в 10 раз и критерий Шильникова по-прежнему выполняется.

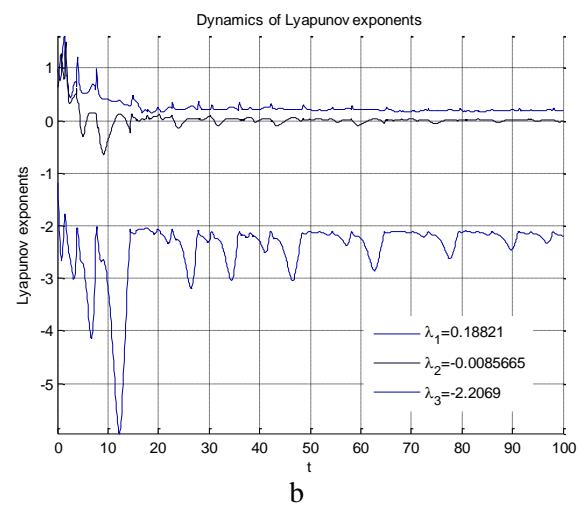
Таким образом, стадийная схема (11) и ее аналоги с соответствующими полиморфными кинетическими моделями вида (12)-(13) могут быть использованы для описания хаотических режимов протекания различных гомогенных химических реакций, например [12, 15, 22-28].



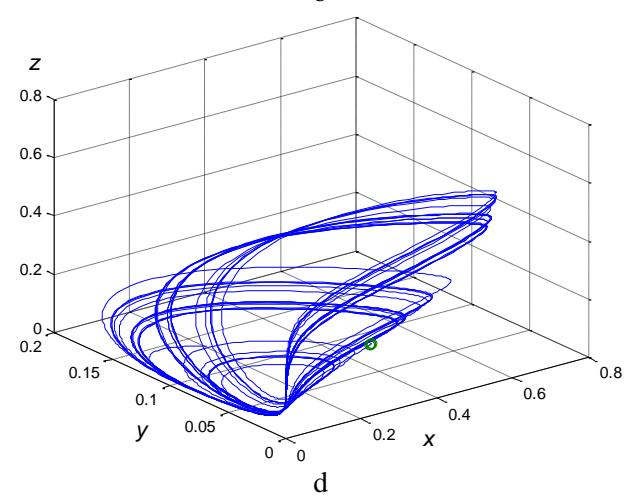
a



c



b



d

Рис. Хаос в реакции, протекающей по схеме (11) с полиморфной кинетической моделью (12)-(13) при $w_1 = 3$, $w_2 = 0.75$, $w_3 = 18$, $w_4 = 21$, $w_5 = 10$, $w_6 = 8$, $w_7 = 1 \text{ c}^{-1}$ и н.у. $x_0 = y_0 = z_0 = 0.1$: а - динамика концентраций ключевых реагентов; б - динамика показателей Ляпунова; в - динамика концентраций ключевых реагентов при $k = 5$; м = 10; д - фазовый портрет концентраций ключевых реагентов

Fig. Chaos in the reaction proceeding according to scheme (11) with a polymorphic kinetic model (12)-(13) at $w_1 = 3$, $w_2 = 0.75$, $w_3 = 18$, $w_4 = 21$, $w_5 = 10$, $w_6 = 8$, $w_7 = 1 \text{ c}^{-1}$ and i.c. $x_0 = y_0 = z_0 = 0.1$: a - dynamics of concentrations of key reagents; b - dynamics of Lyapunov exponents; c - dynamics of concentrations of key reagents at $k = 5$; m = 10; d - phase portrait of concentrations of key reagents

Пример 1. Схеме (11) соответствует, например, механизм реакции гликолиза (реакция Селькова) [12, 22, 23], включающий стадии (ключевые

реагенты подчеркнуты):

1) $\rightarrow \underline{S}_1$, 2) $\underline{S}_1 + E_1 \rightarrow S_1E_1$, 3) $\underline{S}_1 + E_1S_2 \rightarrow \rightarrow S_1E_1S_3$, 4) $S_1E_1 \rightarrow E_1 + \underline{S}_2$,

- 5) $\underline{S_2} + E_2 \rightarrow S_2E_2$, 6) $\underline{S_3} + E_1 \rightarrow E_1S_3$,
 7) $S_2E_2 \rightarrow E_2 + \underline{S_3}$,

где S_1 – Ф-6-Ф (фруктозо-6-фосфат), S_2 – АДФ (аденозиндифосфат), S_3 – АМФ (аденозинмонофосфат), E_1 – ФФК (фосфофруктокиназа), E_2 – АДК (аденозинкиназа). В [31] для этой реакции экспериментально обнаружены хаотические колебания реакционной среды, которые могут быть описаны моделью, аналогичной полиморфной кинетической модели (12)-(13).

Пример 2. По схеме (11) может протекать разложение пероксида водорода $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$, включающее стадии [24]:

- 1) $H_2O_2 + M^{Z+} \rightarrow \underline{OH^{\cdot}} + M^{Z+1} + HO^-$, 2) $\underline{OH^{\cdot}} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$,
- 3) $HO_2^{\cdot} \leftrightarrow H^+ + \underline{O_2^-}$, 4) $M^{Z+} + \underline{OH^{\cdot}} \rightarrow M^{Z+1} + OH^-$,
- 5) $M^{Z+1} + \underline{O_2^-} \rightarrow M^{Z+} + O_2$, 6) $\underline{MO^{Z+}} + H_2O_2 \rightarrow M^{Z+} + O_2 + H_2O$,
- 7) $H_2O_2 + M^{Z+} \rightarrow H_2O + \underline{MO^{Z+}}$,

где $X \equiv OH^{\cdot}$, $Y \equiv O_2^-$, $Z \equiv MO^{Z+}$. В этой реакции хаотические колебания возможны при постоянстве концентраций неключевых реагентов (ключевые реагенты подчеркнуты).

В [25-28] приведены другие гомогенные химические реакции, допускающие хаотические режимы (система янтарная кислота-оксигенированные комплексы железа, окисление гидрохинона, окисление 1,6-дигидроксинафталина и др.), которые могут быть описаны линейными по ключевым реагентам схемами-аналогами схемы (11).

Отметим, что на практике хаотические колебания могут быть связаны также с различными случайными факторами [29-33]. В [31, 32] показано, что малые флуктуации газовой фазы в окрестности критических значений кинетических параметров могут привести к возникновению хаоса в химических реакциях. В [33] аналитически и численно показано, что слабый шум может оказывать некоторое регуляризующее влияние на хаотическую динамику. Таким образом, усиление или ослабление шума (эффект зашумления) можно исполь-

зовать на практике для регулирования стабильности осуществления химических реакций.

ВЫВОДЫ

Разработана и обоснована полиморфная модель неидеальной химической кинетики, представляющая собой обобщение идеальной кинетики ЗДМ и неидеальной кинетики МДД. При этой кинетике химические потенциалы ключевых реагентов и их кинетические функции зависят не только от концентраций ключевых реагентов в данной стадии, но и от концентраций других ключевых реагентов, участвующих в разных стадиях реакции (индуцированная неидеальность). Такое обобщение кинетических функций в литературе отсутствует и представляет собой расширенный неидеальный кинетический закон. На основе полиморфной кинетики построены линейные по ключевым реагентам стадийные схемы, которые могут использоваться для описания хаотической динамики конкретных химических реакций в открытой изотермической системе. Отмечено, что уровень шума является своеобразным регулятором устойчивости протекания химических реакций. Таким образом, полиморфная кинетика является альтернативой известным кинетическим законам ЗДМ и МДД и позволяет описать хаотическую динамику, а также и другие, «более простые», критические явления (гистерезисы и автоколебания) в химических реакциях линейными стадийными схемами, а не только нелинейными схемами с би- и более молекулярными стадиями, не всегда имеющим физический смысл. Это необходимо учитывать при обосновании детальных механизмов химических реакций, демонстрирующих хаотические колебания в изотермических условиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

The author expresses gratitude to Fedotov V.H. for a useful discussion of the work.

The author declares the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов С.П. Динамический хаос. М.: Физматлит. 2006. 294 с.
2. Молдаванов А.В. Топология организованного хаоса. М.: Физматкнига. 2020. 70 с.
1. Kuznetsov S.P. Dynamic chaos. M.: Fizmatlit. 2006. 294 p. (in Russian).
2. Moldavanov A.V. Topology of organized chaos. M.: Fizmatkniga. 2020. 70 p. (in Russian).

REFERENCES

- Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2026. Т. 69. Вып. 2

3. **Sprott J.C.** Elegant Automation: Robotic Analysis of Chaotic Systems. Singapore: World Scientific. 2023. 316 p. DOI: 10.1142/13445.
4. **Zhang F., Heidel J.** Non-chaotic behaviour in three-dimensional quadratic systems. *Nonlinearity*. 1997. V. 10. P. 1289-1303. DOI: 10.1088/0951-7715/10/5/014.
5. **Rössler O.E., Letellier Ch.** Chaos. The World of Nonperiodic Oscillations. Springer. 2020. 234 p. DOI: 10.1007/978-3-030-44305-4.
6. **Кольцов Н.И.** Хаотические колебания в четырехстадийной химической реакции. *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 11. С. 79-80. DOI: 10.7868/S0207401X17110048.
7. **Кольцов Н.И.** Хаотические колебания в простейшей химической реакции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 133-135. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5654.
8. **Кольцов Н.И.** Описание критических форм множественности стационарных состояний в кинетике катализитических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 8. С. 6-21. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6793.
9. **Кольцов Н.И.** Кинетические модели хаоса в линейных катализитических реакциях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 121-127. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6956.
10. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. гос. ун-та. 2023. 252 с.
11. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Неидеальная химическая кинетика. Чебоксары: Изд-во Чуваш. гос. ун-та. 2024. 266 с.
12. **Жаботинский А.М.** Концентрационные автоколебания. М.: Наука. 1974. 179 с.
13. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
14. **Горбань А.Н.** Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука. 1984. 226 с.
15. **Виграненко Ю.Т., Де Векки А.В., Крылова Т.Е., Колужникова Е.В.** Описание реакций гидрокарбоксилирования 1-гексена, катализируемой $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, в кинетике Марселина-де Донде. *Журнал физ. химии*. 2020. Т. 94. С. 1604-1607. DOI: 10.31857/S0044453720110321.
16. **Эткин В.А.** Эргодинамическая теория эволюции биологических систем. *Информ. процессы, системы и технологии*. 2022. Т. 22. № 1. С. 12-24. DOI: 10.52529/27821617_2022_3_1_12.
17. **Товбин Ю.К.** Возможности молекулярного моделирования кинетических процессов в сверхкритических условиях. *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. С. 324-341. DOI: 10.31857/S0044453721030237.
18. **Товбин Ю.К.** Кинетические уравнения физико-химических процессов с учетом влияния многочастичных эффектов в модели решеточного газа. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 189-204. DOI: 10.31857/S0044453722020273.
19. **Шильтников Л.П.** К вопросу о структуре расширенной окрестности грубого состояния равновесия типа седло-фокус. *Матем. сб.* 1970. Т. 123. № 1. С. 92-103. DOI: 10.1070/SM1970v01n01ABEH001588.
20. **Магницкий Н.А.** Бифуркации и хаос в одной модели автокатализитического химического процесса с обратной связью. *Тр. ИСА РАН*. 2019. Т. 69. № 2. С. 49-53.
21. **Говорухин В.** Вычисление показателей Ляпунова для ODE. 2023. (<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/4628-calculation-lyapunov-exponents-for-ode>).
3. **Sprott J.C.** Elegant Automation: Robotic Analysis of Chaotic Systems. Singapore: World Scientific. 2023. 316 p. DOI: 10.1142/13445.
4. **Zhang F., Heidel J.** Non-chaotic behaviour in three-dimensional quadratic systems. *Nonlinearity*. 1997. V. 10. P. 1289-1303. DOI: 10.1088/0951-7715/10/5/014.
5. **Rössler O.E., Letellier Ch.** Chaos. The World of Nonperiodic Oscillations. Springer. 2020. 234 p. DOI: 10.1007/978-3-030-44305-4.
6. **Kol'tsov N.I.** Chaotic oscillation in for-step chemical reaction. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. N 6. P. 1047-1048. DOI: 10.1134/S1990793117060045.
7. **Kol'tsov N.I.** Chaotic oscillations in the simplest chemical reaction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 133-135 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5654.
8. **Kol'tsov N.I.** Description of critical forms of multiplicity of stationary states in the kinetics of catalytic reactions. News of higher educational institutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J.* 2023. V. 66. N 8. P. 6-21 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6793.
9. **Kol'tsov N.I.** Kinetic models of chaos in linear catalytic reactions. News of higher educational institutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J.* 2024. V. 67. N 5. P. 121-127 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6956.
10. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Complex kinetics of chemical reactions. Cheboksary: Izd. Chuvash. Gos. Univ. 2023. 252 p. (in Russian).
11. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Nonideal chemical kinetics. Cheboksary: Izd. Chuvash. Gos. Univ. 2024. 266 p. (in Russian).
12. **Zhabotinsky A.M.** Concentration self-oscillations. M.: Nauka. 1974. 179 p. (in Russian).
13. **Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S.** Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
14. **Горбань А.Н.** Equilibrium traversals (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka. 1984. 226 p. (in Russian).
15. **Vigranenko Y.T., de Vekki A.V., Koluzhnikova E.V., Krylova T.E.** Bdescribing the reaction of the hydrocarboxylation of 1-hexene, catalyzed by $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, in Marcellin-de Donde kinetics. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 2209-2211. DOI: 10.1134/S0036024420110321.
16. **Etkin V.A.** Ergodynamic theory of the evolution of biological systems. *Inform. Protses.Syst. Tekhnol.* 2022. V. 22. N 1. P. 12-24 (in Russian). DOI: 10.52529/27821617_2022_3_1_12.
17. **Tovbin Yu.K.** Possibilities of molecular modeling of kinetic processes under supercritical conditions. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2021. V. 95. P. 324-341 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044453721030237.
18. **Tovbin Yu.K.** Kinetic equations of physicochemical processes taking into account the influence of multi-particle effects in the lattice gas model. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2022. V. 96. P. 189-204 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044453722020273.
19. **Shilnikov L.P.** A contribution to the problem of the structure of an extended neighborhood of a rough equilibrium state of saddle-focus type. *Matem. Sb.* 1970. V. 123. N 1. P. 92-103 (in Russian). DOI: 10.1070/SM1970v01n01ABEH001588.

22. **Сельков Е.Е.** Математические модели биологических систем. М.: Наука. 1971. С. 5.
23. **Сельков Е.Е.** Автоколебания в гликолизе. Простая одночастотная модель. *Молек. биология*. 1968. Т. 2. № 2. С. 252-256.
24. **Юрасова И.И., Юрасов Н.И., Сулегин Д.А.** Исследование процесса разложения пероксида водорода в присутствии бихромата калия. *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки*. 2016. № 5. С. 125-135. DOI: 10.18698/1812-3368-2016-5-125-135.
25. **Магомедбеков Н.Х., Гасанова Х.М., Гасангаджиева У.Г., Магомедбеков У.Г.** Термодинамический анализ колебательных процессов при окислении янтарной кислоты в присутствии оксигенированных комплексов железа (II). *Вестн. Дагестан. гос. ун-та*. 2004. № 4. С. 24-26.
26. **Магомедбеков У.Г.** Химические осцилляции при окислении гидрохинона в гомогенных каталитических системах. *Журн. физ. Химии*. 2002. Т. 76. № 4. С. 676-681.
27. **Магомедбеков У.Г., Гасанова Х.М., Гасангаджиева У.Г., Магомедбеков Н.Х., Хасанов И.И., Исаева П.М.** Реализация детерминированного хаоса при гомогенном окислении 1,6-дигидроксинафталина. *Изв. Дагестан. гос. пед. ун-та. Естеств. и точн. науки*. 2011. № 3 (16). С. 25-28.
28. **Малинецкий Г.Г., Клочков А.К.** Моделирование колебательных химических реакций с хаотическим поведением. *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша*. 2020. № 12. С. 1-18. DOI: 10.20948/prepr-2020-12.
29. **Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г.** Нелинейная динамика флуктуационных процессов при гомогенном окислении цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с о-дисалицилidenфенилендиамином и цитозином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 40-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5765.
30. **Кузнецов А.П., Станкевич Н.В., Чернышов Н.Ю.** Стабилизация хаоса в системе Росслера импульсным и гармоническим сигналом. *Изв. вузов. Прикл. нелин. динамика*. 2010. Т. 18. № 4. С. 3-16 DOI: 10.18500/0869-6632-2010-18-4-3-16.
31. **Быков В.И., Троценко Л.С.** Кинетический "хаос", индуцированный шумом. *Журнал физ. химии*. 2005. Т. 79. № 5. С. 792-796.
32. **Tsybenova S.B., Bykov V.I., Trotsenko L.S.** Noise-induced chemical chaos. Basic kinetic model and its parametric analysis. *J. Siberian Fed. Univ. Math. and Phys.* 2018. V. 11. N 5. P. 644-648. DOI: 10.17516/1997-1397-2018-11-5-644-648.
33. **Голдобин Д.С.** Влияние слабого шума на динамический хаос. *Вестн. Перм. ун-та. Сер.: физика*. 2014. № 2-3 (27-28). С. 24-32.
20. **Magnitsky N.A.** Bifurcations and chaos in one model of an autocatalytic chemical process with feedback. *Tr. ISA RAN*. 2019. V. 69. N 2. P. 49-53 (in Russian).
21. **Govorukhin V.** Calculation Lyapunov Exponents for ODE. 2023. (<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/4628-calculation-lyapunov-exponents-for-ode>).
22. **Sel'kov E.E.** Mathematical models of biological systems. M.: Nauka. 1971. P. 5 (in Russian).
23. **Sel'kov E.E.** Self-Oscillations in Glycolysis 1. A Simple Kinetic Model. *Europ J. Biochem*. 1968. V. 4. N 1. P. 79-86. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1968.tb00175.x.
24. **Yurasova I.I., Yurasov N.I., Sulegin D.A.** Study of the process of decomposition of hydrogen peroxide in the presence of potassium dichromate. *Vestn. MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestv. Nauki*. 2016. N 5. P. 125-135 (in Russian). DOI: 10.18698/1812-3368-2016-5-125-135.
25. **Magomedbekov N.Kh., Gasanova H.M., Gasangadzhieva U.G., Magomedbekov U.G.** Thermodynamic analysis of oscillatory processes during oxidation of succinic acid in the presence of oxygenated iron (II) complexes. *Vestn. Dagestan. Gos. Univ.* 2004. N 4. P. 24-26 (in Russian).
26. **Magomedbekov U.G.** Chemical oscillations during hydroquinone oxidation in homogeneous catalytic systems. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2002. V. 76. N 4. P. 676-681 (in Russian).
27. **Magomedbekov U.G., Gasanova H.M., Gasangadzhieva U.G., Magomedbekov N.Kh., Khasanov I.I., Isaeva P.M.** Realization of deterministic chaos during homogeneous oxidation of 1,6-dihydroxynaphthalene. *Izv. Dagestan. Gos. Ped. Univ. Estestv. Tochn. Nauki*. 2011. N 3 (16). P. 25-28 (in Russian).
28. **Malinetsky G.G., Klochkov A.K.** Modeling of oscillatory chemical reactions with chaotic behavior. *Preprinty IPM im. M.V. Keldysha*. 2020. N 12. P. 1-18 (in Russian). DOI: 10.20948/prepr-2020-12.
29. **Etmisheva S.S., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G.** Nonlinear dynamics of fluctuation processes during homogeneous oxidation of cysteine in the presence of oxygenated cobalt (II) complexes with o-disalicylidenephenylenediamine and cytosine. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.]*. 2018. V. 61. N 8. P. 40-46 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5765.
30. **Kuznetsov A.P., Stankovich N.V., Chernyshov N.Yu.** Stabilization of chaos in the Rossler system by a pulse and harmonic signal. *Izv. vuzov. Prikl. Nelin. Din.* 2010. V. 18. N 4. P. 3-16 (in Russian). DOI: 10.18500/0869-6632-2010-18-4-3-16.
31. **Bykov V.I., Trotsenko L.S.** Kinetic "chaos" induced by noise. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2005. V. 79. N 5. P. 792-796 (in Russian).
32. **Tsybenova S.B., Bykov V.I., Trotsenko L.S.** Noise-induced chemical chaos. Basic kinetic model and its parametric analysis. *J. Siberian Fed. Univ. Math. Phys.* 2018. V. 11. N 5. P. 644-648 (in Russian). DOI: 10.17516/1997-1397-2018-11-5-644-648.
33. **Goldobin D.S.** Influence of weak noise on dynamic chaos. *Vestn. Perm. Univ. Ser.: Fizika*. 2014. N 2-3 (27-28). P. 24-32 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 24.01.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 22.10.2025