

В. Х. Федотов, Н. И. Кольцов

РАСШИРЕННЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОРТРЕТ ЛИНЕЙНОЙ ДВУХСТАДИЙНОЙ РЕАКЦИИ

Ключевые слова: кинетический портрет, стационарные состояния, устойчивость, времена релаксации.

Показано, что преобразования кинетической модели линейной двухстадийной реакции могут изменить ее стационарные (число и устойчивость стационарных состояний) и нестационарные (времена релаксации) свойства. Найденные в результате таких преобразований новые свойства можно рассматривать как расширенный кинетический портрет данной реакции, описывающий ее потенциальные возможности при исследовании конкретных реакций.

Keywords: kinetic portrait, stationary states, stability, relaxation times.

It is shown that the conversion of the kinetic model of linear two-step reaction can change the stationary (number and stability of steady states) and non-stationary (relaxation time) properties. Found as a result of such transformations new properties can be regarded as an expanded kinetic portrait of this reaction, describing its potential possibility for the study of concrete reactions.

Введение

Одной из актуальных проблем химической кинетики является идентификация механизмов (стадийных схем) и кинетических моделей реакций по экспериментальным данным [1, 2]. Известно [2], что нелинейные многостадийные механизмы способны описывать реакции, характеризующиеся как простым (монотонным), так и сложным (множественность стационарных состояний, автоколебания) кинетическим поведением. В работе [3] нами введено понятие «полный кинетический портрет», основанное на анализе и построении кинетических зависимостей для обратимой реакции не только при положительных, но и при отрицательных значениях ее скорости на плоскости скорость-параметр. Анализ и построение таких кинетических портретов позволяет осуществить более глубокую проверку правильности выбора предполагаемой стадийной схемы реакции. В частности в [3] рассмотрены полные кинетические портреты обратимых реакций, протекающих по нелинейным двух-, трех- и четырехстадийным схемам с высокой (до трех) молекулярностью стадий, характеризующихся множественностью стационарных состояний как при положительных, так и отрицательных значениях скорости. Однако на практике для описания кинетических закономерностей реакций, как правило, используются механизмы, содержащие линейные и бимолекулярные стадии. Для механизмов большинства химических реакций основой является линейная двухстадийная схема [4, 5]. В связи с этим представляет интерес исследовать особенности кинетического поведения линейной двухстадийной реакции при различных преобразованиях ее кинетической модели.

Результаты и их обсуждение

Вначале рассмотрим в общем виде химическую реакцию, протекающую через стадии

$$\sum b_{ik} A_k + \sum a_{ij} X_j = \sum a_{-ij} X_j + \sum b_{-ik} A_k; \quad i=1, \dots, s; \quad j=1, \dots, M; \quad k=1, \dots, N, \quad (1)$$

где $b_{\pm ik} \geq 0$, $a_{\pm ij} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты основных A_k и промежуточных веществ X_j в стадии i . Динамика изменений концентраций промежуточных веществ для данной реакции, как правило, описывается полиномиальными зависимостями $r=(r_j)$, построенными на основе некоторого кинетического закона, например, закона действующих масс (ЗДМ) вида

$$x_j' = r_j(x_1, x_2, \dots, x_k), \quad x_j(t_0) = x_{j0}, \quad j=1, \dots, N, \quad (2)$$

где x_j , x_{j0} – текущие и начальные безразмерные концентрации промежуточных веществ, $r_j \equiv \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i})$ – скорости накопления промежуточных веществ, $r_{\pm i} = w_{\pm i} \prod_j x_j^{a_{\pm ij}}$ – скорости стадий, $w_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{b_{\pm ik}}$ и $k_{\pm i}$ – частоты и константы скоростей стадий.

Перейдем к новым переменным $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ с помощью преобразования

$$x_j = f_j(\mathbf{x}). \quad (3)$$

Тогда система уравнений (2) относительно новой переменной $\mathbf{x}$ примет вид

$$x_j' = r_j(f_1(x_1), f_2(x_2), \dots, f_k(x_k)) / f_j'(\mathbf{x}) \equiv r_j(x_1, x_2, \dots, x_k), \quad j=1, \dots, k. \quad (4)$$

Преобразованные зависимости $r=(r_j)$ соответствуют некоторому новому кинетическому закону. Сравним стационарные и нестационарные свойства преобразованной системы (4) со свойствами исходной системы (2) и попытаемся найти соответствующую ей другую стадийную схему

$$\sum b_{ik} A_k + \sum a_{ij} X_j = \sum a_{-ij} X_j + \sum b_{-ik} A_k; \quad i=1, \dots, s; \quad j=1, \dots, M; \quad k=1, \dots, N, \quad (5)$$

где $b_{\pm ik} \geq 0$, $a_{\pm ij} \geq 0$ – новые стехиометрические коэффициенты соответствующих веществ.

Проведем такой анализ для линейной двухстадийной каталитической реакции

$$1) A_1 + X_1 = X_2, \quad 2) X_2 = X_1 + A_2, \quad (6)$$

где X_1 и X_2 – свободные и занятые промежуточным веществом центры поверхности катализатора. Ее динамика в изотермической системе описывается уравнением

$$x' = m - (m+n)x \equiv r(x), \quad (7)$$

где X – концентрация промежуточного вещества X_2 , $m \equiv w_1 + w_2$, $n \equiv w_{-1} + w_2$, $w_1, w_2 > 0$, $w_{-1}, w_2 \geq 0$. При этом реакция характеризуется единственным положительным (физичным) стационарным состоянием

$$0 < x_\infty = m/(m+n) < 1. \quad (8)$$

Поскольку $(x')_x = -(m+n) < 0$, то это стационарное состояние является устойчивым. Движение к нему происходит по экспоненциальному закону

$$x(t) = x_\infty + (x_0 - x_\infty) \exp(-(m+n)(t-t_0)). \quad (9)$$

Линейное преобразование. Выберем в качестве $f(x)$ в выражении (3) линейную функцию

$$x = f(x) = bx + c, \quad b \neq 0, \quad c - \text{любое}. \quad (10)$$

Для этого преобразования уравнение (4) применительно к (7) сохраняет линейную форму

$$x' = [m - (m+n)c]/b - (m+n)x \equiv r(x), \quad (11)$$

но координаты стационарного состояния сдвигаются в новое положение

$$x_\infty = [m - (m+n)c]/[b(m+n)], \quad (12)$$

которое может быть и нулевым (граничным) при $c = m/(m+n) = x_\infty$ и отрицательным (нефизичным) при $c > m/(m+n)$, $b > 0$ или $c < m/(m+n)$, $b < 0$. Устойчивость стационарного состояния сохраняется, так как $(x')_x = -(m+n) < 0$. Движение к стационарному состоянию остается монотонным и экспоненциальным

$$x(t) = x_\infty + (x_0 - x_\infty) \exp(-(m+n)(t-t_0)), \quad (13)$$

но отличается предэкспонентой (характеризующей вертикальную деформацию) и координатами стационарного состояния. Линейное и нелинейное времена релаксации [6, 7] для исходной и преобразованной систем одинаковы и равны соответственно

$$\tau_{\text{лин}} = 1/(m+n), \quad (14)$$

$$\tau_{\text{нелин}} = -1/(m+n) \ln[(x - x_\infty)/(x_0 - x_\infty)] \approx -\ln \varepsilon / (m+n) > \tau_{\text{лин}}, \quad (15)$$

где ε – малая окрестность стационарного состояния, например если $\varepsilon = 0,001 \approx e^{-7}$, то $\tau_{\text{нелин}} \approx 7/(m+n) = 7\tau_{\text{лин}}$.

Отметим также, что обратным к (10) линейным преобразованием

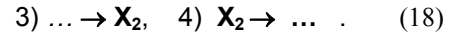
$$x = f^{-1}(x) = (x-c)/b \quad (16)$$

можно вернуть сдвинутое стационарное состояние в исходное положение $x'b = x' = [m - (m+n)x] = r(x)$. Соответственно, нефизичные стационарные состояния могут быть преобразованы в физичные и обратно. Попробуем теперь сконструировать новую схему, соответствующую уравнению (11). Во-первых, учитывая, что это уравнение линейное – будем использовать только линейные стадии. Например, учитывая, что коэффициент при x не изменился, по сравнению со «старым» X , стадии расщепления вещества X_2 , соответствующие частотам w_{-1} , w_2 , можно оставить прежними

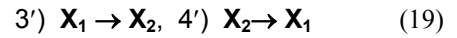
$$1) X_1 \rightarrow X_2, \quad 2) X_2 \rightarrow X_1. \quad (17)$$

При этом, для стадий образования теоретически возможны два варианта (не считая тривиального нулевого): положительный и отрицательный – соответствуют возможным знакам значений стационар-

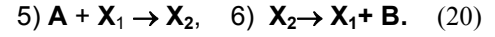
ных состояний. Их можно изобразить, например, следующими стадиями



Вместо многоточий могут быть: только свободные центры катализатора (тогда новая схема совпадет с исходной)



или свободные центры и основные вещества



Таким образом, линейное преобразование координат может сдвинуть стационарное состояние в любую сторону – в том числе, в отрицательную область. Схема (6) после преобразования сохраняет свои стационарные (количество стационарных состояний, но не их значения) и нестационарные (времена релаксации) свойства. В этом смысле она инвариантна относительно линейного преобразования.

Квадратичное преобразование. Выберем далее в качестве функции $f(x)$ в выражении (3) автономное нелинейное преобразование – квадратичную деформацию со сдвигом

$$x = f(x) = ax^2 + bx + c, \quad (21)$$

где a, b, c – параметры (не равные нулю одновременно). Для этого преобразования уравнение (4) применительно к (7) примет вид неправильной дробно-рациональной функции, в числителе которой находится полином второй степени, а в знаменателе – линейное выражение

$$x' = [-(m+n)ax^2 - (m+n)bx + m - (m+n)c]/(2ax + b). \quad (22)$$

В стационарном состоянии уравнение (22) может иметь два, один или ноль (комплексных) корней

$$x_\infty = [(m+n)b \pm D^{1/2}]/[-2(m+n)a] \quad (23)$$

в зависимости от знака дискриминанта $D = (m+n)^2 b^2 + 4(m+n)a[m - (m+n)b]$. При заданных начальных условиях общее решение уравнения (22) в квадратурах не известно. В точке $x = -b/2a$ производная не существует (обращается в бесконечность) – этот случай не рассматриваем. Общее решение может быть представлено в виде неявного соотношения

$$x(t) = t/(m+n) \ln(-2max - mb + max^2 + mbx + mc + nax^2 + nbx + nc) + 2/F_1 \arctg((F_2/F_1)b - 2/F_1 \arctg(F_2/F_1)) / (m+n)nb + 4/F_1 \arctg(F_2/F_1) a/(m+n)m - 2/F_1 \arctg(F_2/F_1)/(m+n)mb + C_1 = 0, \quad (24)$$

где $F_1 \equiv (4m^2ca + 8mcna + 4n^2ca - n^2b^2 - 2nb^2m - 4m^2a^2 - m^2b^2)^{1/2}$, $F_2 \equiv 2a(m+n)x + nb - 2ma + mb$, $C_1 = \text{const}$. В частных случаях можно получить и явные соотношения. Например, при $a=0$, $b=1$, $c=0$ получим тождественное преобразование и (22) совпадает с (7). При $a=0$, $b \neq 0$, $c \neq 0$ получим линейное преобразование и (22) совпадает с (11) и т.д. Классификация типовых случаев приведена в табл. 1.

При квадратичных преобразованиях динамические характеристики могут изменяться в любую сторону в любое число раз. Времена релаксации для модели 8 можно оценить так

$$\tau_{\text{лин}} \approx |a|/(m+n), \quad (25)$$

$$\tau_{\text{нелин}} \approx k\tau_{\text{лин}}, \quad (26)$$

где $k>1$ – константа. Как видно из этих соотношений, при $|a|>1$ времена релаксации увеличиваются, при $-1<|a|<1$ – уменьшаются.

Таблица 1 - Частные случаи уравнения (22)

Мо- дел ь	a	b	c	Уравнение $x' =$	Устойчивые стационар- ные состоя- ния x_∞
1	0	1	0	$m - (m+n)x$	Одно
2	1	1	0	$[m - (m+n)(x^2+x)]/(2x+1)$	Два
3	1	1	x_∞	$-(m+n)(x^2+x)/(2x+1)$	Два 0 и -1
4	1	2	1	$[m - (m+n)(x+1)^2]/(2(x+1))$	Два
5	1	4	4	$[m - (m+n)(x+2)^2]/(2(x+2))$	Два
6	1	6	9	$[m - (m+n)(x+3)^2]/(2(x+3))$	Два
7	1	1	1	$[m - (m+n)(x^2+x+1)]/(2x+1)$	Два при $m>3n$. Одно при $m=3n$. Нет при $m<3n$.
8	$\neq 0$	0	0	$[m - (m+n)x^2]/(2ax)$	Два $\pm [m/(m+n)]^{1/2}$
9	$\neq 0$	0	x_∞	$-(m+n)x/2$	Одно 0

На рис. 1 показан стационарный портрет и бифуркация рождения-гибели двух вещественных стационарных состояний из комплексных. При полном отсутствии стационарных состояний возникают бесконечно-медленные релаксации – квазихаотическое поведение [8, 9], рис. 2.

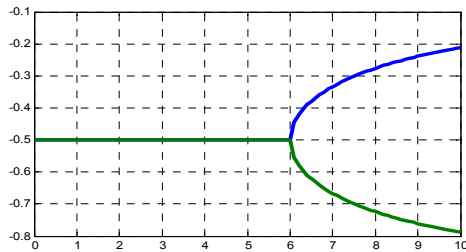


Рис. 1 – Модель 7. Зависимость $x(m)$, при $m>=3n$ рождаются два вещественных корня

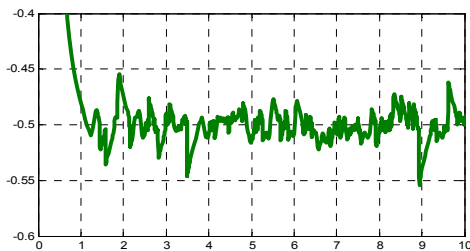


Рис. 2 – Модель 7. Зависимость $x(t)$, нет стационарных состояний (квазихаос) при $m=3n-0.01<3n$

Отметим также, что обратными к (21) преобразованиями

$$x = f^{-1}(x) = -b \pm [b^2 - 4a(c-x)]^{1/2} / (2a) \quad (27)$$

можно вернуть стационарные состояния в исходное состояние. Это значит, что нефизичные стационарные состояния могут быть преобразованы в физические и влиять на свойства системы.

Таким образом квадратичное преобразование, по сравнению с линейным, обладает более разнообразными свойствами. Оно может изменить (увеличить или уменьшить) число стационарных состояний и времена релаксации. В этом смысле исходная линейная схема (6) не инвариантна относительно квадратичного преобразования.

Сконструировать схему, соответствующую уравнению (22), нельзя, т.к. она имеет дробно-рациональный вид, т.е. соответствует кинетическому закону, отличному от ЗДМ. Сохранить возможность интерпретации модели в виде стадийной схемы можно, например, с помощью функций, производная от которых имеет полином в знаменателе – $\ln x' = 1/x$ при $x>0$, $(x^{-k})' = -kx^{-k-1}$, $\arctg(x/a)' = a/(a^2+x^2)$ или разложением неполиномиальной функции в степенной ряд.

Степенное преобразование. Пусть преобразование $f(x)$ в выражении (3) задано степенной функцией с отрицательным показателем (гипербола)

$$x = f(x) = ax^{-k} + b, \quad a \neq 0, b - \text{любое}, k>0 - \text{целое}. \quad (28)$$

Тогда $f'(x) = -akx^{-k-1}$ и (4) применительно к (7) примет полиномиальный вид

$$x' = x [a(m+n) + [b(m+n) - m]x^k] / (ak). \quad (29)$$

В стационарном состоянии $x'=0$ и (29) имеет один нулевой $x_\infty=0$ и k ненулевых корней при $b \neq m/(m+n)$

$$x_\infty = [a(m+n)/[m - b(m+n)]]^{1/k} \equiv S^{1/k}. \quad (30)$$

Из (30) следует, что среди ненулевых корней только два могут быть вещественными $x_\infty = \pm S^{1/k}$ при $S>0$ и четном k или $x_\infty = S^{1/k}$ при $S>0$ и нечетном k или $x_\infty = -S^{1/k}$ при $S<0$ и нечетном k . При $S<0$ и четном k существуют только комплексные ненулевые корни $x_\infty = \pm iS^{1/k}$ (i – мнимая единица), т.е. существует только один нулевой корень. При $b=m/(m+n)$ ненулевые корни сливаются с нулевым (вырожденный случай). Устойчивость стационарных состояний определяется знаком выражения

$$(x')_x = [a(m+n) + [b(m+n) - m](k+1)x^k] / (ak) \quad (31)$$

в соответствующем состоянии. Для нулевого корня $(x')_x = (m+n)/k > 0$ и он всегда неустойчив. Для ненулевых корней $(x')_x = -(m+n) < 0$ и они – устойчивы. Т.е. устойчивых стационарных состояний всего два, но только одно из них – положительное (физичное). Общее решение уравнения (29) запишется

$$x(t) = [(-\exp((m+n)t)bm - \exp((m+n)t)bn + \exp((m+n)t)m + C_1am + C_1an) / [a(m+n)]^{-1/k} \exp((m+n)t/k]. \quad (32)$$

Классификация типовых частных случаев уравнения (29) приведена в табл. 2.

Графические иллюстрации для некоторых моделей табл. 2 приведены на рис. 3-4.

Таблица 2 - Частные случаи уравнения (29)

Мо- дель	a	b	k	Уравнение $x' =$	Стационарные состояния x_∞
10	1	0	1	$x[(m+n)-mx]$	0 и $(m+n)/m$ хв
11	1	0	2	$x[(m+n)-mx^2]/2$	0 и $\pm[(m+n)/m]^{1/2}$
12	1	0	3	$x[(m+n)-mx^3]/3$	0, $[(m+n)/m]^{1/3}$ и два комплекс- ных
13	1	0	4	$x[(m+n)-mx^4]/4$	0, $\pm[(m+n)/m]^{1/4}$ и два комплекс- ных $\pm i[(m+n)/m]^{1/4}$
14	1	0	5	$x[(m+n)-mx^5]/5$	$0, [(m+n)/m]^{1/5}$ и четыре комплексных
15	$\neq 0$	$m/(m+n) > 0$		$x(m+n)/k$	0 (неуст) и дру- гих нет
16	-1	0	2	$x[(m+n)+mx^2]/2$	0 и два ком- плексных $\pm i[(m+n)/m]^{1/2}$

После степенного преобразования релаксационные характеристики также могут измениться. Например, для модели 15 время релаксации $\tau_{\text{лин}} \approx k/(m+n)$ больше линейного времени релаксации для исходной двухстадийной реакции в k раз.

Отметим, что дополнительной линейной заменой вида (10) можно сдвинуть отрицательные стационарные состояния в положительную область и сжать до интервала $[0,1]$. Так, модель 13 после преобразования $x \rightarrow 3(y-1/2)$ примет вид $y = (y-1/2)[(m+n)-81m(y-1/2)^4]/4$. Тогда при $m \geq 0,5$ все стационарные состояния становятся физическими и попадают в интервал $[0,1]$.

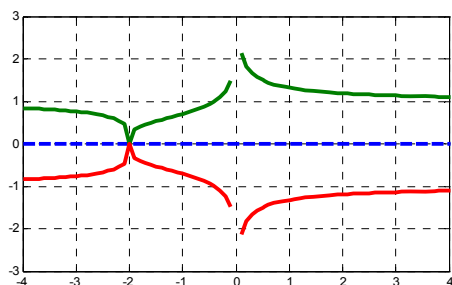


Рис. 3 – Модель 13. Зависимость $x(t)$, два устойчивых состояния при любых t

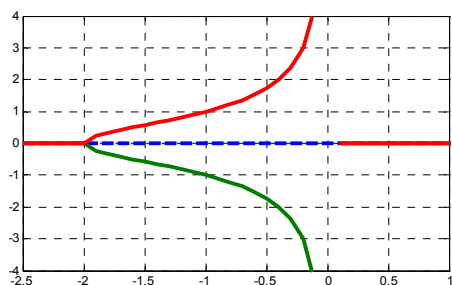


Рис. 4 – Модель 16. Зависимость $x(t)$: два устойчивых состояния при $t < 0$, одно неустойчивое состояние при $t > 0$

Если правую часть уравнения (29) связать со стадиями образования и расходования промежуточного вещества X_2 , то это уравнение можно рассматривать как модель исходной реакции, протекающей по кинетическому закону, отличному от ЗДМ. Тогда при $a > 0$, $b < m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x , а его расходование пропорционально x^{k+1} , что соответствует стадии $kX_1 + X_2 \leftrightarrow (k+1)X_2$. При $a > 0$, $b = m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x , а его расходование отсутствует, что соответствует стадии $kX_1 + X_2 \leftrightarrow (k+1)X_2$. При $a > 0$, $b > m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x и x^{k+1} , а расходование отсутствует, что соответствует стадиям $kX_1 + X_2 \rightarrow (k+1)X_2$, $X_1 + (k+1)X_2 \rightarrow (k+2)X_2$ и т.д. При $a < 0$, $b < m/(m+n)$ образование X_2 отсутствует, а расходование пропорционально x и x^{k+1} , что соответствует стадиям $kX_1 + X_2 \rightarrow (k+1)X_2$, $(k+1)X_2 \rightarrow X_1 + kX_2$ и т.д. При $a < 0$, $b = m/(m+n)$ образование X_2 отсутствует, а расходование пропорционально x , что соответствует стадии $X_2 \rightarrow X_1$. При $a < 0$, $b > m/(m+n)$ образование X_2 пропорционально x^{k+1} , а расходование пропорционально x , что соответствует стадиям $X_2 \rightarrow X_1$, $X_1 + (k+1)X_2 \rightarrow (k+2)X_2$, $2X_1 + (k+1)X_2 \rightarrow (k+3)X_2$ и т.д.

Обратными к (28) преобразованиями

$$x = f^{-1}(x) = [a/(x-b)]^{1/k} \quad (33)$$

можно вернуть стационарные состояния в исходные положения $akx'[a/(x-b)]^{-(1/k+1)} = x' = n - (m+n)x$. При этом можно «избавиться» не только от отрицательных, но и комплексных стационарных состояний. Например, модель 16, имеющая один действительный и два комплексных корня, после замены $x \rightarrow (-1/x)^{1/2}$ примет вид $x' = 1/2(-1/x)^{-1/2}x^2x' = (-1/x)^{1/2}[(m+n)-m/x]/2$. Отсюда получим исходное уравнение $x' = (-1/x)x^2[(m+n)-m/x] = m - (m+n)x$, которое имеет один действительный корень.

Попробуем сконструировать новую схему, соответствующую уравнению (29) с учетом сдвига и сжатия $x \rightarrow 3(x-1/2)$. Как показано выше, в ее основе может быть автокатализ ($k > 0$)

$$1) k X_1 + X_2 = (k+1) X_2, \quad 2) X_2 = X_1. \quad (34)$$

Например, это может быть схема

$$1) A_1 + k X_1 + X_2 = (k+1) X_2, \quad 2) X_2 = X_1 + A_2. \quad (35)$$

Таким образом, степенное гиперболическое преобразование координат сохраняет полиномиальную форму кинетического закона. Линейная двухстадийная схема после такого преобразования может быть интерпретирована как автокаталитическая со всеми ее нелинейными свойствами (множественность стационарных состояний, неустойчивость, изменение времени релаксации).

Пример. Исследуем подробнее схему (35).

Ее динамика описывается уравнением

$$x' = kw_1x(1-x)^k - kw_{-1}x^{k+1} - w_2x + w_{-2}(1-x), \quad (36)$$

Эта модель при $w_{-2} = 0$ всегда имеет одно нулевое стационарное состояние и допускает еще k ненулевых стационарных состояний, которые выписываются явно только при $k \leq 4$. При $k=1$ существует единственный ненулевой корень $0 < x_\infty = w_1/(w_1 + w_{-1} + w_2) < 1$. При $k=2$ получим

$2(w_1 - w_{-1})x^2 - (4w_1 + w_2)x + 2w_1 = 0$ и существуют два ненулевых вещественных корня $(x_\infty)_{1,2} = [(4w_1 + w_2) \pm D^{1/2}] / [4(w_1 - w_{-1})]$ при $w_1 \neq w_{-1}$, где $D = 8w_1w_2 + w_2^2 + 16w_1w_{-1}$. При $k \geq 3$ также существуют не более двух ненулевых вещественных корней. В нулевом стационарном состоянии $(x')_x = kw_1$, а в остальных $(x')_x = -x(2k^2w_{-1}x^{k-1} + w_2 + kw_2)$, т.е. нулевое стационарное состояние всегда неустойчиво, положительные стационарные состояния – устойчивы, а отрицательные – неустойчивы. Явное решение (36) в общем случае не известно. В частном случае при $k=1$: $x(t) = x_0w_1/[w_1 + 2w_{-1} + w_2 - \exp(-w_1(t-t_0))(-w_1 + x_0w_1 + 2x_0w_{-1} + x_0w_2)]$. Линейное время релаксации, в этом случае равно $\tau_{\text{лин}} = 1/w_1$. При $w_{-2} \neq 0$ нулевых стационарных состояний нет, но качественная картина сохраняется. Следовательно, гиперболическое преобразование приводит к увеличению числа устойчивых стационарных состояний линейной реакции до двух (многозначность).

Таким образом, нелинейные преобразования кинетической модели позволяют описать более сложное поведение химической реакции. Так, преобразования кинетической модели линейной двухстадийной реакции приводят к появлению таких новых свойств как изменение числа стационарных состояний, устойчивости и времени релаксации. Увеличение числа устойчивых стационарных состояний означает возможность протекания реакции с различными скоростями в этих стационарных состояниях при разных начальных значениях концентраций реагентов. В отличие от этого для исходной линейной реакции ее стационарная скорость остается одинаковой независимо от начальных условий. При уменьшении же числа стационарных состояний до нуля возникает эффект «квазихаотического» ти-

па. Нелинейные преобразования кинетической модели линейной реакции могут быть связаны с усложнением ее стадийной схемы за счет увеличения молекулярности или числа стадий. Приведенные в данной статье результаты и кинетические портреты можно рассматривать как расширенный кинетический портрет линейной двухстадийной реакции, который может быть полезен при исследовании конкретных реакций, характеризующихся как простым (монотонным), так и сложным (многозначность стационарных состояний) кинетическим поведением.

Литература

1. С.Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М, Наука, 1964, 607 с.
2. В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов, Б.В. Алексеев, *Кинетика и катализ*, **36**, 1, 51-59 (1995).
3. Н.И. Кольцов, Б.В. Алексеев, В.Х. Федотов, И.В. Кожевников, *Докл. РАН*, **352**, 6, 762-764 (1997).
4. М.И. Тёмкин, *Докл. АН СССР*, **152**, 1, 156-159 (1963).
5. М.И. Темкин, *Кинетика и катализ*, **17**, 5, 1095-1099 (1976).
6. B.V. Alekseev, N.I. Koltsov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24**, 3-4, 309-314 (1984).
7. Кольцов Н.И. Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007. 294 с.
8. В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов. Модели хаотической динамики. Часть 1. Линейные инварианты. *Вестник Казан. технол. ун-та*, в печати (2013).
9. В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов. Модели хаотической динамики. Часть 2. Нелинейные и неавтономные инварианты. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2013. Т.16, №22. С. 10-11.