

ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С КИНЕТИКОЙ МАРСЕЛИНА–ДЕ ДОНДЕ В ЗАКРЫТОМ РЕАКТОРЕ

© Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15
E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 февраля 2024 г.

После доработки 5 ноября 2024 г.

Принята к публикации 5 ноября 2024 г.

Исследованы закономерности релаксационных процессов одностадийной химической реакции, протекающей в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения с неидеальной обобщенной кинетикой Марселина–Де Донде, описывающей скорость реакции через термодинамические функции — химические потенциалы и функции неидеальности реagenтов. Найдены условия, при которых даже при линейных поправках на неидеальность длительность релаксации изменяется по сравнению с идеальной кинетикой закона действующих масс.

Ключевые слова: химическая реакция; времена релаксации; кинетика Марселина–Де Донде; химические потенциалы; закрытый реактор идеального смешения

DOI: 10.31857/S0044461824050086; EDN: NCRONW

Одним из постулатов химической кинетики является кинетический закон (КЗ), который служит базой теоретического анализа моделей химических реакций. В настоящее время в литературе обсуждаются два типа КЗ — идеальный кинетический закон действующих масс (ЗДМ) и неидеальный закон Марселина–Де Донде (МДД). Классическая химическая кинетика основана на использовании идеального ЗДМ. Этот эмпирический закон выражает прямую пропорциональность скорости необратимой элементарной реакции $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightarrow \dots$ произведению концентраций A_j реагентов A_j , участвующих в стадии с учетом стехиометрии $r = k \prod_j A_j^{\alpha_j}$, где k — константа скорости стадии; α_j — стехиометрические коэффициенты j -того реагента, участвующего в стадии. При постоянной температуре такая зависимость является монотонно возрастающей функцией от концентраций реагентов, которая имеет достаточно тривиальные свойства. Для линейных реакций (состоящих только

из мономолекулярных стадий) идеальный КЗ принимает простейший вид $r = kA$. Идеальная кинетика, очевидно, упрощает описание наблюдаемых в опытах кинетических зависимостей. Основным ограничением ЗДМ является то, что он выполняется достаточно точно только для идеальных изотермических систем, которые на практике встречаются достаточно редко, и применим к элементарным реакциям, протекающим необратимо при небольших концентрациях реагентов [1, 2].

Неидеальные КЗ изучались и формировались в работах [3–6], в [7–11] исследована их термодинамика и влияние неоднородности катализатора, а в [12] — особенности биологической кинетики. КЗ МДД обобщает ЗДМ и выражает зависимость скорости элементарной реакции через термодинамические функции — химические потенциалы реагентов $\mu_j = \ln A_j + f_j$, где f_j — функции неидеальности реагентов (поправки на неидеальность). Скорость реакции

в неидеальных условиях описывается соотношением вида $r = k \prod_j A_j^{a_j} \exp(f_j)$, которое совпадает с ЗДМ при $f_j = 0$.

Динамика химической реакции включает два качественно различных этапа релаксации — вблизи равновесия (в его малой окрестности) и вдали от него (до достижения малой окрестности). Вблизи равновесия химическая система подобна линейной и характеризуется линейным временем релаксации (временем уменьшения отклонения от равновесия в e -раз. При удалении от равновесия проявляются нелинейные свойства реакции, которые характеризуются нелинейным временем релаксации или ее длительностью (временем достижения любой достаточно малой окрестности равновесия).

Релаксация химических реакций, протекающих по идеальному ЗДМ, впервые рассмотрена М. И. Темкиным и подробно исследована в [13–18]. В [13, 14] получены оценки линейных времен релаксации для большого числа различных классов многостадийных каталитических реакций. В [16] приведены простые приближенные оценки нелинейных времен релаксации, позволяющие оценить длительность протекания каталитических реакций без математического анализа их кинетических моделей. В [15, 17] с помощью линейных и нелинейных времен релаксации исследована адсорбция CO_2 на хромоксидном катализаторе. Кинетические особенности быстрых релаксаций в рамках ЗДМ рассмотрены в [18].

Релаксация химических реакций, протекающих по неидеальным КЗ произвольного вида, изучалась в [19, 20]. В [19] приведены оценки времен релаксации по суммарной стационарной концентрации веществ в открытой изотермической системе в зависимости от стехиометрии стадийной схемы реакции. В [20] описан метод оценки времен релаксации в открытой неизотермической системе с помощью концентрационно-температурных релаксационных инвариантов.

Цель работы — исследование закономерностей релаксационных процессов в зависимости от вида химических потенциалов реагентов для реакции, протекающей в закрытой изотермической системе по КЗ МДД.

Теоретическая часть

Рассмотрим химическую реакцию



где A и B — реагенты (исходное вещество и продукт реакции). К реакциям, протекающим по схеме (1),

относятся, например, реакции изомеризации углеводородов с участием линейных изомеров бутена $\text{транс-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{цис-C}_4\text{H}_8$ 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 γ -излучения в присутствии сенсibilizаторов; изомеризация циклопарафинов с напряженным циклом под действием УФ-лучей [21]. Аналогичные схемы могут быть частью ферментативных реакций, включающих различные превращения фермента — изомеризацию, иммобилизацию, ингибирование.

Кинетическая модель реакции (1) в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения (РИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [7, 10, 11]:

$$A' = -r_+ + r_-, \quad B' = r_+ - r_-, \quad (2)$$

где $A = A(t)$, $B = B(t)$ — концентрации реагентов, безразмерные (б/р); t — время (с); r_+ , r_- — скорости стадий в прямом и обратном направлениях при любом КЗ (1/с). В закрытом РИС в любой момент времени независимо от вида КЗ выполняется линейный стехиометрический закон сохранения (ЗС)

$$A(t) + B(t) = 1. \quad (3)$$

Скорости стадий в кинетике МДД выражаются соотношениями [3–8]

$$r_+ = k_+ \exp \mu_A, \quad r_- = k_- \exp \mu_B, \quad (4)$$

где k_+ , k_- — константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях (1/с); μ_A , μ_B — химические (с точностью до множителя) потенциалы реагентов (далее потенциалы) (б/р):

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + f_A, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + f_B, \quad (5)$$

здесь μ_{A0} , μ_{B0} — начальные потенциалы (далее опущены) (б/р); $f_A = f_A(A, B)$ и $f_B = f_B(A, B)$ — неизвестные функции неидеальности реагентов (б/р).

Кинетическая модель (2) с учетом (3)–(5) принимает вид

$$A' = -k_+ \exp \mu_A + k_- \exp \mu_B, \quad B = 1 - A. \quad (6)$$

Координаты равновесий модели (6) определяются решениями алгебраического трансцендентного уравнения

$$k_+ \exp \mu_A = k_- \exp \mu_B. \quad (7)$$

Решение этого уравнения $A_{\text{eq}}, B_{\text{eq}}$ единственно, так как является точкой пересечения положительной горизонтали k_+/k_- с функцией $\exp(\mu_B - \mu_A)$ при условии, что последняя строго монотонна.

Достаточное условие устойчивости равновесия кинетической модели (6) можно записать в виде [1, 7–11]

$$\lambda = \partial A' / \partial A < 0, \quad (8)$$

где λ — собственное число (с.ч.), т. е. корень характеристического уравнения кинетической модели (6), вычисленный в равновесии.

Движение к устойчивому равновесию характеризуется линейным и нелинейным временами релаксации. Линейное время релаксации описывает динамику реакции вблизи равновесия и определяется как обратная величина с.ч. [9]:

$$\tau = 1/|\lambda|. \quad (9)$$

Полная длительность реакции (нелинейное время релаксации) характеризует динамику системы в целом (вблизи и вдали от равновесия). Это время теоретически бесконечно, и поэтому на практике его можно рассчитать только приближенно, например, как время первого достижения малой окрестности равновесия по любому реагенту [8, 9]:

$$\tau_\varepsilon \approx \{t: |A(A_{\text{eq}}, \varepsilon) - A_{\text{eq}}| \leq \varepsilon\}, \quad (10)$$

где $\varepsilon > 0$ — размер малой окрестности равновесия (б/р).

Динамика реакции (1) при движении к равновесию зависит от вида функций неидеальности f_A и f_B , которые, вообще говоря, являются нелинейными. Разлагая их в ряд и ограничиваясь линейными слагаемыми этого ряда (в первом приближении), будем считать их линейными по концентрациям реагентов:

$$f_A = a_{11}A + a_{12}B; f_B = a_{21}A + a_{22}B, \quad (11)$$

где a_{11}, a_{12} и a_{21}, a_{22} — коэффициенты неидеальности реагентов А и В (константы). Для этих функций соотношения (5) и (6) запишутся

$$\mu_A = \ln A + a_{11}A + a_{12}B, \mu_B = \ln B + a_{21}A + a_{22}B, \quad (12)$$

$$A' = -k_{+1}A \exp(a_{11}A + a_{12}B) + k_{-1}B \exp(a_{21}A + a_{22}B). \quad (13)$$

Исследуем с помощью соотношений (2)–(13) закономерности релаксационных процессов реакции (1) в зависимости от вида химических потенциалов

с различными коэффициентами неидеальности реагентов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Идеальная кинетика ЗДМ. В этом случае все коэффициенты неидеальности реагентов в (11) равны нулю и уравнение (6) линейно:

$$A' = -k_{+}A + k_{-}(1 - A) = -(k_{+} + k_{-})A + k_{-}. \quad (14)$$

При этом в закрытом изотермическом РИС реакция (1) характеризуется единственным равновесием (впервые доказано Я. Б. Зельдовичем)

$$A_{\text{eq}} = k_{-}/(k_{+} + k_{-}). \quad (15)$$

Из (8)–(10), (14) следует, что $\lambda = \partial A' / \partial A = -(k_{+} + k_{-}) < 0$, т. е. это равновесие устойчиво, и время релаксации равны

$$\tau = 1/(k_{+} + k_{-}). \quad (16)$$

$$\tau_\varepsilon \approx \tau |\ln[k_{-}(B_{\text{eq}} - \varepsilon) - k_{+}(A_{\text{eq}} + \varepsilon)]|. \quad (17)$$

Динамика изменения концентраций реагентов реакции (1) для кинетики ЗДМ при $k_{+} = k_{-} = 1$ и $\varepsilon = 0.002$ показана на рис. 1.

Неидеальная кинетика МДД. В этом случае некоторые (или все) коэффициенты неидеальности реагентов в (11) отличны от нуля, а кинетическая модель (13) становится нелинейной и не интегрируется в квадратурах. При этом уравнение неидеального равновесия принимает вид

$$(B_{\text{eq}}^*/A_{\text{eq}}^*) \exp[(a_{21}A_{\text{eq}}^* + a_{22}B_{\text{eq}}^*) - (a_{11}A_{\text{eq}}^* + a_{12}B_{\text{eq}}^*)] = K, \quad (18)$$

где $A_{\text{eq}}^*, B_{\text{eq}}^*$ — координаты неидеального равновесия; $K \equiv k_{+}/k_{-}$ — константа равновесия. Далее все неидеальные величины, аналоги идеальных величин, также обозначены звездочкой (*).

В общем случае (при произвольных коэффициентах неидеальности) трансцендентное уравнение (18) не решается аналитически (точно). В частном случае из (18) следует, что если функции неидеальности реагентов одинаковы, т. е. коэффициенты неидеальности удовлетворяют условиям

$$a_{11} = a_{21}, a_{12} = a_{22} \quad (19)$$

(причем a_{11} и a_{12} могут не совпадать), то равновесие реакции с кинетикой МДД совпадает с равновесием этой же реакции с кинетикой ЗДМ:

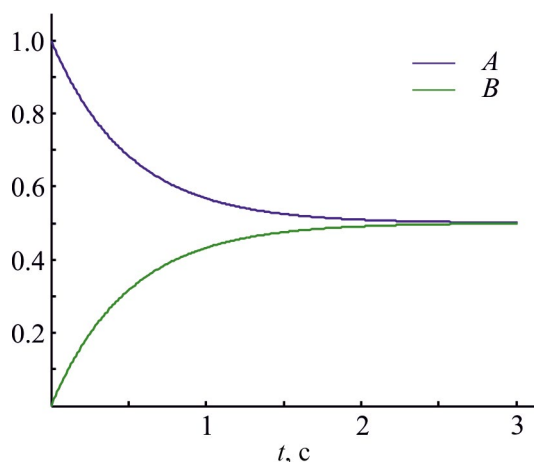


Рис. 1. Динамика реакции (1) с кинетикой закона действующих масс при $\alpha = 0$, $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = 0$ ($\tau = 1/2$, $\tau_\varepsilon \approx 3.17$).

$$A^*_{\text{eq}} = A_{\text{eq}}, B^*_{\text{eq}} = B_{\text{eq}}. \quad (20)$$

Исследуем подробнее времена релаксации реакции (1) для различных сочетаний значений коэффициентов a_{11} , a_{21} , a_{12} , a_{22} функций неидеальности реагентов.

1. Функции неидеальности реагентов одинаковы, т. е. все коэффициенты неидеальности равны $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} \equiv \alpha$. Тогда условия (19) выполняются и координаты равновесия не изменяются по сравнению с координатами равновесия для реакции с кинетикой ЗДМ (равновесие неподвижно). При этом, согласно (8), с.ч.

$$\lambda^* = -(k_+ + k_-)\varepsilon\alpha < 0, \quad (21)$$

т. е. равновесие остается устойчивым.

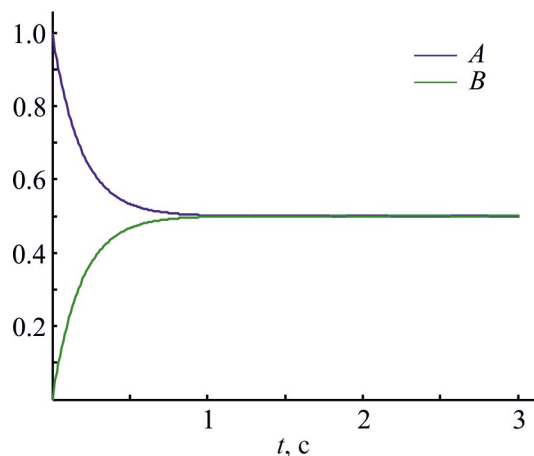


Рис. 2. Динамика реакции (1) с кинетикой Марселина-Де Донде при $\alpha = 0$, $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = 0$ ($\tau^* \approx 0.18$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1.02$).

Линейное время релаксации (9) принимает значение

$$\tau^* = 1/[(k_+ + k_-)\varepsilon\alpha] = \tau \exp(-\alpha). \quad (22)$$

Следовательно, при $\alpha > 0$ линейное время релаксации уменьшается в $\varepsilon\alpha$ раз, а при $\alpha < 0$ увеличивается во столько же раз.

Нелинейное время релаксации (10) определяется соотношением, аналогичным (17):

$$\tau^*_\varepsilon \approx \tau^* |\ln[k_-(B_{\text{eq}} - \varepsilon) - k_+(A_{\text{eq}} + \varepsilon)]|. \quad (23)$$

Динамика изменения концентраций реагентов для положительных и отрицательных значений α при $k_+ = k_- = 1$, $\varepsilon = 0.002$ показана на рис. 2, 3. Из этих рисунков следует, что даже при равных коэффициентах неидеальности (однородная неидеальность) времена релаксации и соответственно скорость реакции (1) изменяются по сравнению с идеальной кинетикой. Однако следует отметить, что этот случай соответствует пропорциональному изменению констант скоростей стадий, что не позволяет экспериментально отличить его от идеального («квазиидеальность»).

2. Функции неидеальности реагентов одинаковы, условие (19) выполняется, но не все коэффициенты неидеальности равны. Тогда равновесие продолжает оставаться тем же, что и при кинетике ЗДМ. Линейное время релаксации (9) для реакции (1) с кинетикой МДД зависит от координат равновесия и определяется соотношением

$$\tau^* = \tau \exp(-\alpha^*), \quad (24)$$

где $\alpha^* \equiv a_{11}A_{\text{eq}} + a_{12}B_{\text{eq}}$. Отсюда следует, что τ^* уменьшается при $\alpha^* > 0$, т. е. реакция ускоряется в $\exp(\alpha^*)$

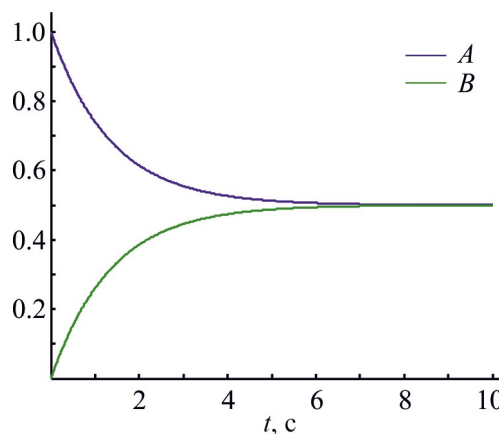


Рис. 3. Динамика реакции (1) с кинетикой Марселина-Де Донде при $\alpha < 0$, $a_{11} = a_{21} = a_{12} = a_{22} = -1$ ($\tau^* \approx 1.36$, $\tau^*_\varepsilon \approx 9.84$).

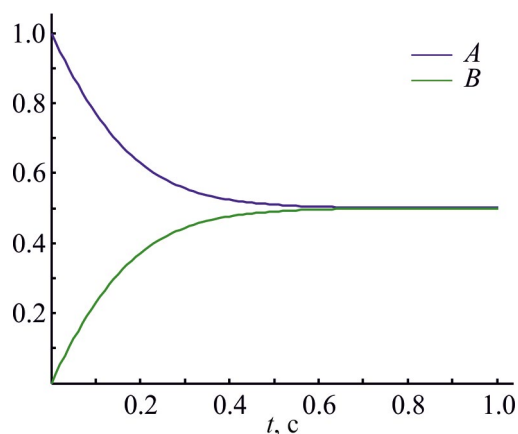


Рис. 4. Динамика реакции (1) с кинетикой Марселина–Де Донде при $a_{11} = 1$, $a_{12} = 2$, $a_{21} = 1$, $a_{22} = 2$ ($\tau^* \approx 0.11$, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0.72$).

раз. При $\alpha^* < 0$ соответственно τ^* увеличивается, а реакция замедляется во столько же раз.

Нелинейное время релаксации (10) не выражается через элементарные функции и для реакции (1) определяется выражением

$$\tau_{\varepsilon}^* \approx \exp[-\tau(k_+a_{12} + k_-a_{11})]|Ei[1, \tau\varepsilon(a_{11} - a_{12})]|, \quad (25)$$

где Ei — экспоненциальный интеграл [22]. Динамика изменения концентраций реагентов для неравных коэффициентов неидеальности при $k_+ = k_- = 1$, $\varepsilon = 0.002$ приведена на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что при неравных коэффициентах неидеальности (неоднородная неидеальность) времена релаксации и скорость реакции (1) могут изменяться еще сильнее, чем при равных коэффициентах. Неоднородная неидеальность реализуется, например, при изменении режимов перемешивания реакционной смеси.

3. Функции неидеальности реагентов различны, но условия (19) не выполняются (неоднородная подвижная неидеальность). Тогда равновесие A^*_{eq} , B^*_{eq} реакции (1) с кинетикой МДД сдвигается по сравнению с равновесием с кинетикой ЗДМ (равновесие становится подвижным). В этом случае с.ч. определяется выражением

$$\lambda^* = -k_+(1 + a_{11}A^*_{eq} - a_{12}A^*_{eq})\exp(f^*A) - k_-(1 + a_{22}B^*_{eq} - a_{21}B^*_{eq})\exp(f^*B), \quad (26)$$

которое может менять знак. При $\lambda^* < 0$ равновесие остается устойчивым и линейное время релаксации (9) равно

$$\tau^* = 1/|\lambda^*|. \quad (27)$$

При $\lambda^* \geq 0$ равновесие теряет устойчивость и становится нефизичным.

Нелинейное время релаксации (10) описывается выражением

$$\tau_{\varepsilon}^* \approx \exp[-\tau(k_+a_{12} + k_-a_{11})]|Ei(1, \tau s)|, \quad (28)$$

где $s = (a_{11} - a_{12})[(A^*_{eq} + \varepsilon)(k_+ + k_-) - k_-]$.

Например, при $k_+ = k_- = 1$, $a_{11} = 2$, $a_{12} = 1$, $a_{21} = 3$, $a_{22} = 4$, $\varepsilon = 0.002$ из (18), (26)–(28) следует $A^*_{eq} \approx 0.8017$, $B^*_{eq} \approx 0.1983$, $\lambda^* \approx -40.33$, $\tau^* \approx 0.02$, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0.10$, т. е. равновесие остается устойчивым, но меняет положение. При $a_{11} = 1$, $a_{12} = 5.4$, $a_{21} = 2$, $a_{22} = 1$ равновесие $A^*_{eq} \approx 0.013$, $B^*_{eq} \approx 0.987$ становится неустойчивым, $\lambda^* \approx 27.20$ и времена релаксации не определяются. Координаты равновесия рассчитаны численно по уравнению (18).

Отметим, что модели неидеальной кинетики, в том числе с кинетикой МДД, не должны противоречить термодинамическим ограничениям. Эти ограничения выполнены, если матрица частных производных по концентрациям реагентов для потенциалов (9) реакции (1) симметрична и неотрицательно определена (все ее главные миноры — неотрицательны) [7–11], т. е. при $a_{12} = a_{21}$, $(1/A^* + a_{11})(1/B^* + a_{22}) \geq a_{12}a_{21}$. Иначе неидеальная кинетическая модель может быть нефизичной и непригодной для описания кинетики реакции (1).

Из проведенного анализа следует, что динамика химической реакции с кинетикой Марселина–Де Донде отличается от динамики этой же реакции, протекающей по ЗДМ. Это отличие зависит от параметров функций неидеальности реагентов и оказывает влияние на длительность и устойчивость релаксационных процессов химической реакции.

Выводы

В закрытом изотермическом реакторе скорость одностадийной химической реакции с кинетикой Марселина–Де Донде и линейными функциями неидеальности реагентов всегда изменяется по сравнению с кинетикой закона действующих масс. При одинаковых функциях неидеальности реагентов (однородная неидеальность) равновесие единственно, устойчиво и его координаты не изменяются по сравнению с равновесием реакции с кинетикой закона действующих масс. При этом времена релаксации изменяются пропорционально линейной комбинации коэффициентов неидеальности и координатам равновесия реагентов. Разные функции неидеальности реагентов (неоднородная неидеальность) оказывают

более сильное влияние на закономерности протекания реакции. При этом изменяется не только длительность релаксационных процессов, могут изменяться и координаты единственного равновесного состояния по сравнению с идеальной кинетикой. Неоднородная неидеальность реализуется, например, при изменении режимов перемешивания реакционной смеси, что может быть положено в основу управления и повышения эффективности осуществления химических реакций.

Благодарности

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

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кольцов Николай Иванович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

Список литературы

- [1] Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ. под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с. [Prigogine I., Defey R. Chemical thermodynamics. London; New York; Toronto: Longmans green and Co., 1954. 480 p.]
- [2] Куперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с.
- [3] Marcelin R. Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique // Ann. Phys. 1915. V. 3. N 9. P. 120–231.
- [4] Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства / Пер. с англ. под ред. В. М. Глазова. М.: Металлургия, 1984. 134 с. [De Donde T., Van Risselberg P. Thermodynamic theory of affinity. M.: Metallurgy, 1984. 134 p.]
- [5] Horn F., Jackson R. General mass action kinetics // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
- [6] Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 46. N 1. P. 1–41.
- [7] Bykov V. I., Tsybenova S. B., Yablonsky G. S. Chemical complexity via simple models. Berlin; New York: Germany. De Gruyter, 2018. 364 p.
- [8] Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
- [9] Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
- [10] Быков В. И., Цыбенкова С. Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД, 2011. 400 с.
- [11] Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2014. 328 с.
- [12] Варфоломеев С. Д., Семенова Н. А., Быков В. И., Цыбенкова С. Б. Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация n-ацетиласпарагиновой кислоты // Докл. Акад. наук СССР. 2019. Т. 484. № 4. С. 441–446. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446> [Varfolomeev S. D., Semenova N. A., Bykov V. I., Tsybenova S. B. Kinetics of chemical processes in the human brain. Trigger effect and self-stabilization of n-acetylaspatic acid // DAN USSR. 2019. V. 484. N 2. P. 23–27. <https://doi.org/10.1134/S0012501619020039>].
- [13] Кольцов Н. И., Федотов В. Х., Алексеев Б. В. Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2023. 252 с.
- [14] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 18–26. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14060041> [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I. Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions // Russ J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. N 3. P. 309–316]. <https://doi.org/10.1134/S1990793114030191>].
- [15] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ботавина М. А., Липидус А. Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 582–591 [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Botavina M. A., Lapidus A. L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719–726. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>].
- [16] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 63–67. ID 21314856.
- [17] Кольцов Н. И. Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам релаксации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 2. С. 46–52. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5584>
- [18] Кольцов Н. И. Кинетические особенности быстрых релаксаций химических реакций // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23–30. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X> [Kol'tsov N. I. Kinetic characteristic features of the fast relaxations of chemical reactions // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 5. P. 765–772. <https://doi.org/10.1134/S1990793120050061>].

- [19] *Кольцов Н. И.* Времена релаксации химических реакций с произвольной кинетикой // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 4. С. 437–443.
<https://doi.org/10.31857/S004446182204003X>
[*Kol'tsov N. I.* Relaxation times of chemical reactions with arbitrary kinetics // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 4. P. 499–505.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222040048>].
- [20] *Kol'tsov N. I.* Relaxation invariants of chemical reactions // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V. 135. N 5. P. 2307–2321.
<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02253-3>
- [21] *Жоров Ю. М.* Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983. 306 с.
- [22] *Андреева Т. Г.* Математика: Специальные функции и некоторые приложения. СПб: РГГМУ, 2013. С. 9.
-

* Научное редактирование проведено научным сотрудником ИНХС им. А. В. Топчиева РАН А. Я. Якимовой.