

СВОБОДНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ГОМОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Я. О. ШАБЛОВСКИЙ

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Поступило: 30.08.2024

Выявлены закономерности колебательного протекания гомогенных и гетерогенных гомофазных реакций. Определены условия свободных колебаний концентрации и температуры в закрытой гомогенной реакционной системе. Дано аналитическое описание закономерностей образования структур Лизеганга.

Библ. ссылок 21

Ключевые слова: гомогенная гомофазная реакция, гетерогенная гомофазная реакция, свободные колебания реакции, концентрационные колебания, волны реакции, структуры Лизеганга.

Введение

Предмет нашего исследования – гомогенные и гетерогенные гомофазные реакции. Именно в этом классе реакций обнаружено много процессов, протекание которых имеет волновой характер. Интерес к ним предопределяется особыми технологическими возможностями, возникающими при внедрении таких процессов в практику синтеза [1, 2]. Важное методологическое значение имеет общность характерных черт волновых процессов разной природы [3], позволяющая использовать методы математического моделирования. С их помощью в химии волновых процессов уже получен ряд важных результатов [4]. Вместе с тем, приходится констатировать [5, 6], что необходимые условия возникновения волн реакции до сих пор не выяснены.

А.О. Тоноян с соавт. установила, что основополагающим фактором для перехода гомогенной реакции в волновой режим является изменение концентраций реагентов [7]. Этот факт имеет принципиальное значение для нашего дальнейшего рассмотрения, поскольку указывает на то, что концентрационные и пространственные волны реакции могут быть обусловлены свободными колебаниями. Данная работа является продолжением наших исследований [8] и нацелена на определение условий возникновения свободных колебаний при протекании гомофазных реакций.

Теоретический анализ

Общеизвестно, что в закрытой реакционной системе возможны только те процессы, для которых

$$\delta(\Delta_r G) < 0. \quad (1)$$

Здесь и далее G – молярная энергия Гиббса, Δ_r – изменение соответствующей величины, связанное с протеканием реакции. Длительное время, следуя [9], полагали, что химические колебания возникают в реакционной системе, далёкой от равновесия; при этом мера такой удалённости оставалась неопределённой. Позднее возобладала точка зрения, что химические колебания возникают на границе равновесного состояния, а именно, при выходе реакции из устойчивого стационарного режима [10]. Критика подхода [9] в работе [10] справедлива, однако предложенная авторами [10] альтернативная концепция далеко не безупречна. Руководствуясь фундаментальным критерием (1), мы будем исходить из того, что при химических колебаниях недостижимы невырожденные стационарные состояния, т.е. недостижимы состояния

$$\left. \begin{array}{l} \delta(\Delta_r G) > 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) > 0. \end{array} \right\} \quad (2)$$

Требование исключения состояний (2) означает, что у реакции в колебательном режиме химическое равновесие может достигаться только при

$$\left. \begin{array}{l} \Delta_r G = 0, \\ \delta(\Delta_r G) \neq 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) \leq 0. \end{array} \right\} \quad (3)$$

Требование (3) допускает две возможности:

$$\left. \begin{array}{l} \delta(\Delta_r G) < 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) < 0 \end{array} \right\} \quad (4)$$

либо

$$\left. \begin{aligned} \delta(\Delta_r G) &\neq 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) &= 0. \end{aligned} \right\} (5)$$

В случае (4) достижимое в ходе реакции состояние равновесия абсолютно неустойчиво. Следовательно, в окрестности такого состояния реакционная система бистабильна. Если при этом в реакционной системе обеспечено исключение состояний (2), то колебательный в ней процесс будет сопровождаться циклическими скачкообразными переходами из состояния $\Delta_r G < 0$ в состояние $\Delta_r G > 0$ и обратно, совершаемыми за счёт энергии, поступающей извне. В этом случае волны реакции будут представлять собой триггерные волны (волны переключения), свойственные гетерофазным реакциям. В самом деле, если ход реакции предопределяется процессами на фазовой границе, то при её протекании неизбежно возникнет хемомеханическая, электрокинетическая и т.п. обратная связь. Вследствие этого осцилляции реакций на макроскопической фазовой границе представляют собой химические автоколебания. Их изучение ведётся с начала прошлого века [11].

Для нашего рассмотрения интерес представляет случай (5). В этом случае протеканию реакции в колебательном режиме будут соответствовать непрерывные переходы реакционной системы из состояния $\Delta_r G < 0$ через состояние $\Delta_r G = 0$ в состояние $\Delta_r G > 0$ и обратно. Поскольку мы рассматриваем свободные колебания реакции, необходимо предварительно проанализировать энергетическую обеспеченность такого процесса. Для этого мы применим эксергетический анализ.

Будем исходить из того, что эксергия есть часть совокупной энергии системы, доступная для преобразования в другие виды энергии. Соответственно, химическая эксергия есть энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в смеси с заданным соотношением компонентов в заданных термодинамических условиях. Стандартная методология эксергетического анализа [12] опирается на априорные реакции «энергетического обесценивания». Выбор таких реакций заведомо неоднозначен и потому уже более полувека является предметом непримиримых дискуссий. Чтобы обойти это затруднение, мы применим понятие химической эксергии не к компоненту реакционной смеси, а к процессу в данной смеси.

Примем следующие обозначения: T – температура, S – молярная энтропия, H – молярная энтальпия. Общеизвестно, что если протекающая реакция ($\Delta_r G < 0$) является эндотермической ($\Delta_r H > 0$), то для осуществления этой реакции требуется подвести теплоту

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S.$$

Если же реакция – экзотермическая ($\Delta_r H < 0$), то теплота

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S$$

при $\Delta_r S < 0$ отдаётся во внешнюю среду, а при $\Delta_r S > 0$ поглощается из внешней среды. Эти два фундаментальных равенства показывают, что энергетическую обеспеченность химической реакции можно количественно охарактеризовать величиной химической эксергии

$$\Xi = -T \Delta_r S. \quad (6)$$

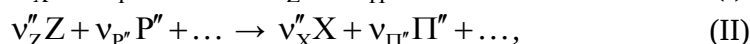
Определение (6) удовлетворяет обоим основополагающим требованиям эксергетического анализа: во-первых, оно сочетает энергетический баланс реакционной смеси с балансом её энтропии, а во-вторых,

$$\Xi|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Отрицательная величина Ξ равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система поглотит из окружающей среды; если же величина Ξ положительна, то она равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система отдаст окружающей среде. Эндотермические реакции с положительной химической эксергией невозможны, следовательно, экзотермические реакции с отрицательной химической эксергией необратимы. Последнее имеет принципиальное значение для нашего дальнейшего исследования.

Свободные колебания гомогенной гомофазной реакции

Рассмотрим закрытую гомогенную реакционную систему



в которой возможно реверсирование $X \leftrightarrow Z$. Обозначим $\Delta_r G'$ и $\Delta_r G''$ изменения молярной энергии Гиббса при протекании полуциклов (I) и (II). Пусть $\bar{a}'_X$ и $\bar{a}'_Z$ – псевдоравновесные значения активностей a_X и a_Z реверсируемых компонентов X и Z , соответствующие остановке протекания полуцикла (I), т.е. состоянию

$$\Delta_r G' = 0, \quad (7)$$

$\bar{a}''_X$ и $\bar{a}''_Z$ – псевдоравновесные значения тех же активностей, соответствующие остановке протекания полуцикла (II), т.е. состоянию

$$\Delta_r G'' = 0. \quad (8)$$

Циклическое реверсирование $X \leftrightarrow Z$ в режиме свободных колебаний происходит при

$$\begin{cases} (\bar{a}'_X)^{v'_X} > (\bar{a}'_Z)^{v'_Z}, \\ (\bar{a}''_X)^{v''_X} < (\bar{a}''_Z)^{v''_Z} \end{cases} \quad (9)$$

и требует одновременного выполнения условий

$$\begin{cases} \Delta_r H' < 0, \Xi' < 0; \\ \Delta_r H'' < 0, \Xi'' < 0, \end{cases} \quad (10)$$

где $\Delta_r H'$ и $\Delta_r H''$ – тепловые эффекты реакций (I) и (II), Ξ' и Ξ'' – их химические эксергии.

Докажем условия (9), (10).

Первичная предпосылка возникновения свободных колебаний – недостижимость невырожденного стационарного состояния – для гомогенной системы соответствует неустойчивости по отношению к диффузии (см. [9, с. 88]). В силу этого обстоятельства при концентрационных колебаниях достижимы только безразличные либо неустойчивые равновесия. У закрытой гомогенной системы безразличное химическое равновесие неосуществимо, тогда как неустойчивых равновесий может быть несколько: если в этой системе возможно протекание нескольких реакций, то каждой из них в общем случае присуще своё парциальное химическое равновесие.

У системы (I), (II) два парциальных равновесия, определяемых равенствами (7) и (8). Для реакций (I) и (II) соответственно имеем:

$$\Delta_r G' = RT \left(\ln \frac{(a_Z)^{v'_Z} \cdot (a_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(a_X)^{v'_X} \cdot (a_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}_Z')^{v'_Z} \cdot (\bar{a}_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(\bar{a}_X')^{v'_X} \cdot (\bar{a}_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} \right), \quad (11)$$

$$\Delta_r G'' = RT \left(\ln \frac{(a_X)^{v''_X} \cdot (a_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(a_Z)^{v''_Z} \cdot (a_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}_X'')^{v''_X} \cdot (\bar{a}_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(\bar{a}_Z'')^{v''_Z} \cdot (\bar{a}_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} \right), \quad (12)$$

где a – активность соответствующего компонента, $\bar{a}$ – её псевдоравновесное значение. Концентрации остаются неотрицательными даже если их вариации биполярны, поэтому концентрационные колебания асимметричны: амплитуды прироста концентраций отличны от амплитуд их спада. Следовательно, при свободных колебаниях гомогенных реакций должно иметь место цикличное альтернирование преобладающего процесса. Цикличное альтернирование реакций (I) и (II) будет обеспечено, если оба равновесия (7) и (8) неустойчивы, а их положения на оси концентраций (активностей) не совпадают. Применяя эти требования к равенствам (11), (12), окончательно получаем: при свободных концентрационных колебаниях в системе (I), (II) выполняются условия (9).

Очевидно, что число собственных частот колебательной реакции в закрытой гомогенной системе равно числу пар реверсируемых компонентов этой системы. Система (I), (II) содержит одну пару реверсируемых компонентов X – Z, поэтому свободные колебания в данной системе являются одночастотными. Изменения концентраций (активностей) всех компонентов замкнутой реакционной системы стехиометрически

взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого в одночастотной системе (I), (II) возможны только антифазные изменения активностей a_x и a_z : минимуму величины a_x соответствует максимум величины a_z , и наоборот. Данное ограничение позволяет заключить: полуциклы свободных концентрационных колебаний в закрытой гомогенной системе суть необратимые реакции.

Количественно указанное требование выражают неравенства (10), обусловленные тем, что экзотермические реакции с отрицательной химической эксергией необратимы в силу невозможности эндотермической реакции с положительной химической эксергией. На качественном уровне выполнение этого требования можно оценивать, используя правило Бертолле-Михайленко.

В нетермостатированном реакторе из-за термохимических различий полуциклов ($\Xi' \neq \Xi''$, $\Delta_r H' \neq \Delta_r H''$) концентрационным колебаниям в реакционной смеси неизбежно будут сопутствовать симбатные либо антибатные температурные колебания. Благодаря этому при выполнении условий (10) в гомогенной реакционной системе можно посредством температурных колебаний индуцировать концентрационные колебания.

Если же реактор термостатирован, то следует учитывать, что при выполнении условий (10) реакция (I) протекает при

$$T > T' = \frac{\Delta_r H'}{\Delta_r S'},$$

а реакция (II) – при

$$T > T'' = \frac{\Delta_r H''}{\Delta_r S''},$$

где $\Delta_r S'$ и $\Delta_r S''$ – соответственно изменения молярной энтропии при протекании реакций (I) и (II). С учётом данных неравенств в термостатированном реакторе свободные концентрационные колебания возможны только при температурах, превышающих большее из двух пороговых значений T' и T'' .

Сделанные выводы подтверждаются имеющимися в литературе экспериментальными данными. Вырождение концентрационных колебаний при переохлаждении реакционной смеси наблюдалось в работе [13]. Прямую регистрацию температурных колебаний гомогенной реакции, сопутствующих её концентрационным колебаниям, произвели авторы [14]. В работе [15] был продемонстрирован обратный эффект – индуцирование колебательной гомогенной реакции температурными волнами.

Свободные колебания гетерогенной гомофазной реакции

При колебательном протекании гетерогенных гомофазных реакций наблюдается ритмическая регулярность областей выделения осадка,

называемых структурами Лизеганга. Ритмически-регулярное осадкообразование (точнее, его внешнее проявление) известно с древнейших времён: речь идёт о характерном строении минералов осадочного происхождения. Тем не менее, химический механизм ритмически-регулярного осадкообразования до сих пор считается неясным [16]. Учитывая это, мы предварительно проанализировали имеющиеся экспериментальные данные [17] в свете суперпозиционного принципа Кюри. Результаты проведённого анализа позволяют уверенно констатировать: анизотропия пространственной конфигурации структур Лизеганга однозначно определяется группой предельной симметрии, соответствующей спонтанному либо индуцированному нарушению изотропии в данной реакционной системе.

Благодаря указанной групповой подчинённости структур Лизеганга основные количественные закономерности их образования можно выявить, рассмотрев одномерную диффузию в изотропной реакционной среде, т.е. проанализировав формирование слоёв Лизеганга. При этом рассмотрении мы будем опираться на два положения.

Во-первых, при формировании слоя Лизеганга диффузия ионов внешнего электролита в растворе внутреннего электролита происходит в отсутствие конвекции. Это позволяет использовать для описания пространственно-временного распределения концентрации $\tilde{c}$ внешнего электролита в растворе внутреннего электролита стандартные приёмы математической теории диффузии [18]:

$$\tilde{c}(r;t) = \frac{\tilde{c}_0}{2\sqrt{\pi\mathcal{D}t}} \exp\left(-\frac{r^2}{4\mathcal{D}t}\right), \quad (13)$$

где $\tilde{c}_0$ – “входная” концентрация внешнего электролита, $\mathcal{D}$ – его коэффициент диффузии, $\mathbf{r}$ – радиус-вектор, t – время.

Во-вторых, ионы внешнего электролита при диффузионном переносе в растворе внутреннего электролита вступают с ним в реакцию и образуют седиментационно устойчивую взвесь, частицы которой в пределах формируемого ими слоя Лизеганга замещают в данном растворе внешний электролит. Следовательно, коэффициент диффузии внешнего электролита в растворе внутреннего электролита должен рассматриваться как комплексная величина:

$$\mathcal{D} = D - i\Gamma, \quad (14)$$

где D – вещественная часть, характеризующая приток внешнего электролита в зону реакции, Γ – мнимая часть, характеризующая необратимое замещение внешнего электролита в зоне реакции её продуктом, i – мнимая единица.

Равенства (13), (14) дают:

$$\tilde{c}(r; t) = \tilde{c}_0 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \exp\left(-\frac{\varsigma r^2}{t}\right) \cos\left\{\frac{\varpi r^2}{t} - \frac{\tilde{\varphi}}{2}\right\}, \quad (15)$$

где

$$\tilde{D} = \frac{1}{4\sqrt{D^2 + \Gamma^2}}, \quad \tilde{\varphi} = \arctg \frac{\Gamma}{D}, \quad \varsigma = \tilde{D} \cos \tilde{\varphi}, \quad \varpi = \tilde{D} \sin \tilde{\varphi}.$$

Слоям Лизеганга соответствуют значения $\tilde{c} < 0$, т.к. частицы взвеси продукта реакции замещают внешний электролит в растворе внутреннего электролита, занимая при своём образовании в объёме этого раствора квазистационарное положение. С учётом данного неравенства из (15) получаем общее соотношение, определяющее пространственно-временную ритмичность слоёв Лизеганга:

$$\pi(4N - 3) \leq \left| \frac{2\varpi r^2}{t} - \tilde{\varphi} \right| \leq \pi(4N - 1), \quad (16)$$

где N – порядковый номер слоя.

Из (16) следует, что слой Лизеганга с порядковым номером N образуется на расстоянии

$$r_N = \sqrt{\frac{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 3)}{2\varpi} t} \quad (17)$$

и имеет толщину

$$\delta_N = \left| \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 1)} - \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 3)} \right| \cdot \sqrt{\frac{t}{2\varpi}}. \quad (18)$$

Равенства (17) и (18) показывают, что с ростом порядкового номера слоя Лизеганга расстояния между соседними слоями и их толщины изменяются симбатно. Верхний знак в равенствах (17) и (18) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} > \tilde{\varphi}, \quad (19)$$

обычно реализующемуся на практике. А именно, при выполнении условия (19) расстояния между соседними слоями Лизеганга и их толщины с ростом порядкового номера увеличиваются. Нижний знак в равенствах (17) и (18) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} < \tilde{\varphi}. \quad (20)$$

При выполнении условия (20) толщины слоёв и расстояния между ними с ростом порядкового номера будут уменьшаться. С таким случаем экспериментаторы встречаются очень редко и считают его аномальным (см., например, [19]). В действительности варианты (19) и (20) альтернативны.

Особой разновидностью структур Лизеганга являются радиально-лучистые образования. На практике они обычно встречаются в минеральных сростаниях [20], но могут быть получены и в лабораторных условиях [21, с. 68–80]. После эмпирического обобщения, сделанного авторами классической монографии [21], эта разновидность структур Лизеганга не подвергалась теоретическому анализу. Чтобы выявить химическую природу таких структур, рассмотрим реакцию систему, занимающую объём V , и выделим внутри неё малый объём $\hat{v} \ll V$, задавая его расположение радиус-вектором $\mathbf{r}$. Состояние реакционной смеси будем оценивать по величине концентрации $C(t)$ некоторого контролируемого компонента этой смеси в фиксированном объёме $\hat{v}$. Если колебательная реакция не локализована на стационарной макроскопической фазовой границе, а протекает во всём объёме V , то при любом выборе $\hat{v}(\mathbf{r})$ зависимость $C(t)$ окажется непрерывной функцией времени t . Эти нелокальные колебания концентрации, в свою очередь, вызовут колебания массы $\hat{m} = \rho \hat{v}$ вещества в объёме $\hat{v}$, а точнее, колебания средней плотности ρ этого вещества:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \wp \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (21)$$

где $\wp = \partial \rho / \partial C$. Практический интерес представляют только периодические колебания. К таким колебаниям применима теорема Фурье, благодаря чему без ущерба для строгости можно записать

$$\frac{\partial C}{\partial t} \sim C(t). \quad (22)$$

Из (21), (22) следует: при колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации.

Применительно к рассмотренным в предыдущем разделе гомогенным гомофазным реакциям это означает, что при распространении фронта реакции, протекающей с чередованием полуциклов (I), (II), возникнет пространственное чередование областей с повышенной концентрацией компонента X и областей с повышенной концентрацией компонента Z . При гетерогенных гомофазных реакциях конфигурация вышеупомянутых пространственных волн зависит от эффективной размерности реакционной системы.

Если реакционная система квазиодномерна (сферически-симметричное либо радиально-симметричное реакционное пространство), то ритмически-регулярное осадкообразование также квазиодномерно {слои Лизеганга (15) – (20)}, т.к. в этом случае радиус-вектор $\mathbf{r}$ вырождается в скаляр, равно как величины D и Γ в выражении (14).

Если же реакционная система не является квазиодномерной, то величины D и Γ в выражении (14) окажутся векторами соответствующей размерности. Вследствие этого ту же размерность будет иметь пространственная периодичность структуры Лизеганга: эта структура в об-

шем (трёхмерном) случае окажется периодической не только по модулю r , но также по зенитному и по азимутальному углам. В квазидвумерном случае (квазиплоское реакционное пространство) структура Лизеганга будет периодической по модулю r и по полярному углу; именно такие наблюдения (“лучистые розетки”) описаны в монографии [21].

Закключение

I. Критеризовано протекание гомофазных реакций в режиме свободных колебаний, определены условия возникновения свободных колебаний концентрации в закрытой гомогенной реакционной системе [соотношения (3), (5), (9), (10)].

II. Дано аналитическое описание закономерностей ритмически-регулярного осадкообразования (структур Лизеганга). Если реакционная система квазиодномерна, то ритмически-регулярное осадкообразование также квазиодномерно {слои Лизеганга (15) – (20)}. Если же реакционная система не является квазиодномерной, то в общем случае структуры Лизеганга периодичны не только по модулю радиус-вектора, но также по зенитному и по азимутальному углам. В квазиплоском реакционном пространстве структура Лизеганга будет периодической по модулю радиус-вектора и по полярному углу (“лучистые розетки”).

ԱԶԱՏ ՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐԸ ՀՈՄՈԳԵՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

ՅԱ. Օ. ՇԱԲԼՈՎՍԿԻ

Հոդվածում ուսումնասիրված են հոմոգեն և հետերոգեն ռեակցիաների ալիքային ռեժիմները: Որոշված են փակ հոմոգեն համակարգում ջերմաստիճանի և ազատ կոմպենտրացիոն տատանումների առաջացման պայմանները: Հատուկ ուշադրություն է դարձվում այն փաստին, որ քիմիական տատանումները առաջանում են ոչ միայն դրական կամ բացասական արձագանքների պատճառով: Ռեակցիայի տատանումները պայմանավորված են ռեակցիոն խառնուրդի ազատ էներգիայի նվազմամբ, և այս նվազումը բոլոր քիմիական ռեակցիաների շարժիչ գործոնն է:

FREE OSCILLATIONS OF HOMOPHASE REACTIONS

YA. O. SHABLOVSKY

Homogeneous and heterogeneous homophase reactions in their wave regimes are studied. Conditions for arising free concentrational oscillations in a closed homogeneous reaction system are determined. Quantitative description for the wave regime of a heterogeneous homophase reaction is given with special attention to forming Liesegang patterns. In an oscillating chemical reaction, the concentrations of

some components of the reaction mixture pass repeatedly through the same value, but the reaction proceeds continuously toward completion. Thermodynamical mechanism of such reactions is revealed, along with the phenomenology that these reactional systems exhibit, from single-frequency chemical oscillations to concentrational waves and Liesegang patterns. Special attention is paid to the fact that chemical oscillations arise not only due to positive or negative feedback. The oscillations in a reaction are driven by the decrease in free energy of the reaction mixture, and this decrease is the driving factor of all chemical reactions, but not all chemical reactions exhibit oscillations. Chemical oscillations have at least three common features. First, the reaction mixture is far from stable equilibrium. Second, the reaction is to be able to follow two different pathways. Third, one of these pathways produces a certain intermediate, while another pathway consumes it, and the concentration of this intermediate acts as a trigger that switches the reaction repeatedly from one pathway to the other.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Давтян С.П., Давтян Д.С.* – Фронтальная полимеризация как новый метод синтеза полимерных материалов // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, № 3–4, с. 191.
- [2] *Давтян С.П., Тоноян А.О.* – Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2014, с. 660
- [3] *Тоноян А.О., Kotikyan S.Y., Davtyan S.P.* – Analogies between chemical and biological processes occurring in autowave mode // Review Journal of Chemistry, 2016, v. 6, № 3, p. 218.
- [4] *Икрамов Р.Д., Мустафина С.А.* – Алгоритм поиска констант скоростей колебательной реакции на примере реакции Белоусова-Жаботинского // Башкирский химический журнал, 2015, т. 22, № 1, с. 87.
- [5] *Поваров В.Г.* – О некоторых издержках современного моделирования колебательных химических процессов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Химия. 2007. № 3, с. 75.
- [6] *Кольцов Н.И.* – Автоколебания химических реакций в закрытой изотермической системе // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII, № 2, с. 21.
- [7] *Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Минасян А.А., Сираванян М.А., Давтян С.П.* – Исследование кинетики потери стационарности автоволн в реакции Белоусова-Жаботинского по аналогии с фронтальной полимеризацией // Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, № 4, с. 565.
- [8] *Шабловский Я.О.* – Колебательные и асимптотические режимы криохимических реакций // Хим. ж. Армении, 2022, т. 75, № 3–4, с. 272.
- [9] *Glansdorff P., Prigogine I.* – Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations // London, New York: 'John Wiley & Sons Ltd', 1971. 306 p.
- [10] *Walz D., Caplan S.R.* – Chemical oscillations arise solely from kinetic nonlinearity and hence can occur near equilibrium // Biophys. J., 1995, v. 69, № 5, p.p. 1698.
- [11] *Hedges E.S., Myers J.E.* – The problem of physico-chemical periodicity // New York, London: 'Longmans, Green & Co.'; 'E. Arnold & Co.', 1926, p. 95.
- [12] *Michalakos Ch., Fouillou J., Lupton R.C.* – Calculating the chemical exergy of materials // J.Ind.Ecol. 2021, v. 25, № 2, p. 274.

- [13] *Vukojević V.B., Pejić N.D., Stanisavljev D.R., Anić S.R., Kolar-Anić L.Z.* – Determination of Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , malonic acid and quercetin by perturbation of a non-equilibrium stationary state in the Bray–Liebhafsky reaction // *The Analyst*, 1999, v. 124, № 2, p. 147.
- [14] *Ito Y., Nogawa M., Yoshida R.* – Temperature control of the Belousov-Zhabotinsky reaction // *Langmuir*, 2003, v. 19, № 23, p. 9577.
- [15] *Novak J., Thompson B.W., Wilson M.C., Taylor A.F., Britton M.M.* – Low frequency temperature forcing of chemical oscillations // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, v. 13, № 26, p. 12321.
- [16] *Nabika H., Itatani M., Lagzi I.* – Pattern formation in precipitation reactions: The Liesegang phenomenon // *Langmuir*, 2020, v. 36, № 2, p. 481.
- [17] *Beneke K.* – Liesegang named in literature (Published 1826–2005) // *Kiel, Christian-Albrechts Univ.*, 2006, p. 145.
- [18] *Bird R.B.* – Theory of diffusion // *Adv. Chem. Eng.*, 1956. v. 1, p. 155–239.
- [19] *Flicker M., Ross J.* – Mechanism of chemical instability for periodic precipitation phenomena // *Chem. Phys. J.*, 1974, v. 60, № 9, p. 3458.
- [20] *Макагонов Е.П.* – Структура сростков минеральных индивидов (симметрия, соподчинение, классификация, свойства) // Дисс. канд. геол.-минер. наук: 04.00.20, Миасс: Ин-т минералогии УНЦ АН СССР, 1983, с. 231.
- [21] *Шемякин Ф.М., Михалёв П.Ф.* – Физико-химические периодические процессы // Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1938, с. 186.