

**ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ЦЕНТРА НООСФЕРНОЙ ЗАЩИТЫ**

УДК 541.124/128

**Кутолин С.А.
Писиченко Г.М.**

**УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА-ПЛАНКА
И КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕПНЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

(Специальный оттиск)

Chem. Lab. NCD
Новосибирск, 1996

Проблему описания цепных физико-химических процессов основными уравнениями кинетики [1], а также построение рациональной классификации таких реакций следует считать важной задачей как в практическом отношении, например, получения ультрадисперсных сред минералов в плазме горения электрической дуги [2-4], так и в понимании обобщенной теории [5] промежуточных продуктов и скрытых форм катализа, например, механизма каталазной и неклассической пероксидазной реакцией [6].

В последнее время казалось бы появились обширные публикации, посвященные основному закону, базисному уравнению, рациональной классификации химической кинетики [7-9], увы, не вносящие ясности в форме методического решения поставленных задач в том числе и путем использования современного физического аппарата уравнений многих тел (функции Грина, уравнение Дайсона, диаграммы Фейнмана), которые так успешно реализуются физиками [10]. Более того, избыточность физической информации [7-9] приводит не только к отсутствию методической ясности, но химической ошибочности ряда положений [7-9], в которых непредубежденный исследователь может разобратся самостоятельно [11,12].

В то же время, используя уравнение Фоккера-Планка, стигмуировавшее развитие методов неравновесной химической термодинамики [13,с.175], а также практические расчеты, например, параметров электрической дуги переменного тока [14], можно указать методический путь к пониманию цепных физико-химических процессов. А в рамках информационно-топологической теории дать простой и исчерпывающий метод классификации цепных процессов, их лимитирующих стадий, производя необходимые функциональные построения по уравнению Фоккера-Планка.

1. УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА-ПЛАНКА И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Рассматривая цепные физико-химические процессы как формы броуновского движения [15] с функцией распределения P любых частиц сортов i, j , общее число которых ω , запишем уравнение Фоккера-Планка для координат y_i, y_j и времени t в соответствии с работами А.Н.Колмогорова [16, стр.159, 199]:

$$\frac{\partial P_{ik}}{\partial t} = TP + \sum_j A_{ik} \frac{\partial P_{ij}}{\partial y_j} + \sum_i \sum_j B^{ij}(y) \frac{\partial^2 P_{ij}}{\partial y_i \partial y_j}, \quad (1)$$

где T - инвариант.

Кинетический анализ цепных реакций для концентрации n_i, n_j любых частиц сортов i, j , общее число которых равно ω

как было показано в работах [1, 17-19] для любого числа сортов частиц записывается в форме уравнения [20, с.23]:

$$\partial n_i / \partial t = U_i + \sum_j a_{ij} n_j + D_i \Delta n_i \quad (2)$$

где a_{ij} - коэффициент, выражающий обобщенную константу скорости реагирования частицы сорта j , в результате чего появляется сорта i ; u_i - скорость процессов, приводящих к появлению частиц сорта i , которые не связаны с реагированием частиц сорта j ; D_i - физический коэффициент диффузии частиц сорта i и Δ - знак оператора Лапласа.

Сравнивая (1) и (2) убеждаемся, что уравнение Фоккера-Планка представляет собой более общую запись уравнения (2) в категории функций распределения частиц P для сортов i и j .

По существу уравнение Фоккера-Планка (1) описывает такой вероятностный процесс, который называется в математике Марковским процессом в непрерывном времени и описывает явление диффузии (третий член уравнения).

Кинетике химического взаимодействия частиц, второй член в уравнении (1), - соответствует марковский процесс в дискретном времени, решением которого для уравнения вида (3) является распределение Пуассона [16, с.82-83] (4), лежащее в основе теории активных ансамблей Н.И.Кобозева в катализе [21].

$$\frac{\partial P_{ik}(y)}{\partial t} = \sum_j A_{ik} P_{ij}(y) \quad (3)$$

$$P(y) = \frac{1}{n!} \left[\frac{A}{B} \right]^n \exp \left[-\frac{A}{B} \right] \quad (4)$$

При этом область λ распределения активных частиц p получает строго математическое толкование как это следует из уравнения Фоккера-Планка (1) и решения (4), т.е. $\lambda = [A/B]$, если полагать:

$$A_{i,i+1} = A; \quad A_{i,i-1} = iB; \quad A_{ii} = -A - (i-1)B; \quad A_{ij} = 0 \quad (5)$$

Простое аналитическое решение уравнения Фоккера-Планка (1) с граничными условиями:

$P(1,t) = 1; P(\infty, t) = 0; P(r,0) = 0, r > 1$ в полярных координатах (r, φ) , но не угла φ , может быть получено из уравнения (6) для $P(r,t)$:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (6)$$

Воспользовавшись преобразованием Лапласа (7), т.е. умножая обе стороны (6) на e^{-at} и интегрируя результат по t в пределах 0 до ∞ , получаем дифференциальное уравнение (8)

$$M(r,k) = \int_0^\infty 2P(r,t)e^{-kt} dt \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial M}{\partial r} + K^2 M = 0 \quad (8)$$

В нашем случае $M(r)$ должно быть решением уравнения Бесселя в форме функций соответствующего рода μ_n и порядка n , т.е. в форме $J_n(\mu_n)$ для действительных n . Тогда величины P могут быть определены в форме (9)

$$P = A_n J_n(\mu_n) e^{-a' k_n t}, \quad (9)$$

где $A_n = \frac{2}{\mu_n J_1(\mu_n)}$; $\mu_n = k_n r$; $a' = \frac{D}{\mu_n}$

Таким образом, если заданы простые механизмы, которыми можно классифицировать промежуточные продукты и скрытые формы катализа как, например, это сделано в работе [5], то, устанавливая взаимоднозначное соответствие между лимитирующими стадиями образования таких продуктов и величинами, входящими в уравнение (9), можно получить соответствующие функциональные решения (9), позволяющие судить о кинетике и динамике цепных физико-химических процессов.

Решение (9) есть не только решение (1), но и решение (2), т.е. есть общее решение для кинетики цепных физико-химических процессов, протекающих как в кинетической, так и диффузионной области химического взаимодействия произвольного числа частиц. Этот важный результат может быть доведен до численных расчетов путем решения дифференциального уравнения Бесселя (10) в координатах: x, y и $k^2 = x^2 - n^2$ для действительных n путем вычислений методом Эйлера на микрокалькуляторе, например, БЗ-21, функций

Бесселя $J_n(\mu_n)$, для корней $\mu_n = x$.

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - n^2) y = 0 \quad (10)$$

Программа решения уравнения (10) по данным [22, с.314] имеет вид:

$$\begin{aligned} &F8 \quad F2 \quad X \quad F7 \quad + \quad P6 \quad F4 \quad X^2 \quad F7 \\ &X \quad F3 \quad F8 \quad - \quad F3 \quad F7 \\ &- \quad F2 \quad X \quad F8 \quad + \quad P8 \quad F2 \quad F3 \quad + \end{aligned}$$

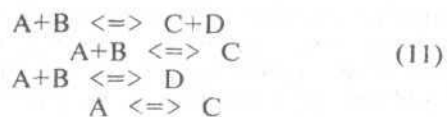
P3 F6 P7 C/П БП PO (70 шагов программы).

Перед пуском программы вводят исходные данные шаг $h=P2$; $x_0=P3$; $y_0=P7$; $y_0=P8$; $n=P4$. При начальных условиях, например, $x_0=0.2$; $y_0=0.09950083$; $y_0=0.49235$; $n=1$ и шаге $h=0.05$ обеспечивается точное определение функции Бесселя первого порядка $J=J_1(x)$ с четырьмя верными знаками, а время счета составляет около 7с. Для первого обращения к программе нажимают клавиши В/О и С/П, при последующих только клавишу С/П.

Разумеется, решение этого уравнения может быть найдено и иным путем-использованием программ типа: «mathcad» и т.п.

2. ИНФОРМАЦИОННО-ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕПНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Пусть имеется несколько химических соединений индивидуального состава: А, В, С, D. Рассмотрим число брутто-реакций, связывающих взаимодействие между А, В, С, D. Тогда число таких независимых брутто-реакций равно $m=4$ в форме (11):



Рассмотрим далее процесс химического взаимодействия между субстратом (S), ферментом (Ф), его промежуточным состоянием (Ф') и продуктом реакции P_г в соответствии с работой [5], полагая, что число независимых брутто-реакций между S, Ф, Ф', P_г равно в соответствии с (11) $m=4$, а первая брутто-реакция имеет вид (12):



Тогда задача классификации цепных физико-химических процессов, приводящих к брутто-реакциям (11) и (12) фактически сводится к нахождению числа сочетаний схем взаимодействия между веществами брутто-реакций m числом простых механизмов n , составляющих данный брутто-процесс, т.е. нахождению величин C_n .

При этом заранее можно оговориться, что если известны методические приемы решения такой задачи, то одного единственного примера классификации механизмов цепных физико-химических реакций вполне достаточно, чтобы выписать все возможные типы сочетаний C_n . Тем самым поставленная задача

классификации цепных физико-химических процессов есть задача фактически алгебраическая. Поэтому воспользуемся для учета каждого возможного механизма данной суммарной реакции алгебраическим методом [23].

Пусть S_1, S_2, \dots, S_i есть стадии некоторых элементарных цепных реакций, совокупность которых в форме n — простых механизмов определяет в конечном счете брутто-процессы (11), (12). Тогда функция $R(n)$ есть линейное преобразование, определяющее реакционный фактор $R(n)$ каждого механизма n , состоящего из элементарных стадий S_1, S_2, \dots, S_i . Решение такого уравнения алгебраически для числа элементарных i -реакций, когда, например, $i=6$ получено [24] в форме (13) в трехмерном векторном пространстве (рис.1).

$$R(n) = (1 - \beta - \gamma)S_1 + (1 - \alpha + \beta + \gamma)S_2 + (1 - \alpha + \beta)S_3 + \alpha S_4 + \beta S_5 + \gamma S_6 \quad (13)$$

При этом простой механизм $R(n)$, состоящий из суммы элементарных реакций S_i при сложении последних дает брутто-реакцию (11), (12). α, β, γ — любые действительные числа. Полагая, что один из шести коэффициентов в (13) равен нулю, получаем уравнение плоскости в трехмерном пространстве.

Как следует из рис.1, простые механизмы, т.е. такие в которых отсутствует наибольшее число стадий, представляются $n=10$ вершинами, выбрав координаты которых и заменяя ими α, β, γ в уравнении (13) получаем полный набор всех цепных механизмов брутто-реакций (11) и (12) (табл.1), например, для $A \rightleftharpoons C$ и (12).

Оценивая число сочетаний из $n=10$ по $m=4$ для цепных физико-химических процессов (табл.1) и (11), (12) получаем классификацию из числа 210 реакций:

$$C_n = \frac{n!}{m!(n-m)!} = C_{10} = 210 \quad (14)$$

а произвольная величина C_n для любых n и m может быть вычислена на микрокалькуляторе [22. с.214]:

F3 P4 P5 I P6 ПП P4 P8 F2 P4 P5
F3 - P6 ПП G4 F8 C/П F4 X P4
F5 I - X > 0 |—| P5 F6 - X = 0 3 F4 В/О

Перед пуском программы вводятся исходные данные в регистры P2= n и P3= m . Время счета для $C_{10}=210$ составляет около 20 С. Полученный результат (14) является важным.

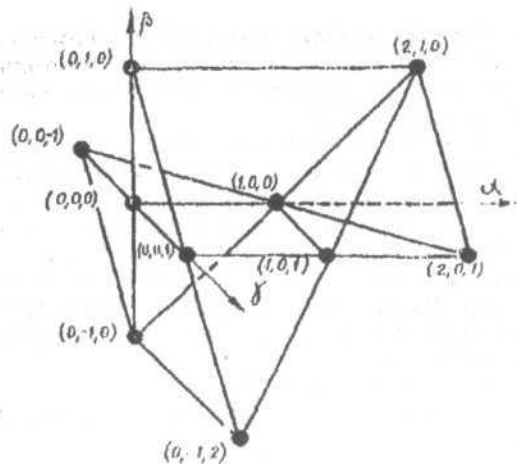


Рис.1. Решение уравнения (13) в трехмерном векторном пространстве. (α, β, γ) — вершины соответствуют описанию простого механизма заданной брутто-реакции (табл.1).

Действительно, если определить удельную каталитическую активность $A_{уд}$ как предел скорости продукта реакции Pr или при $t \rightarrow 0$ для какого-то количества фермента (Φ) и начального субстрата (S_0), то должно положиться с вероятностью P , что имеет место соотношение (15):

$$A_{уд} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dPr}{dt} = \Phi S_0 P, \quad (15)$$

где вероятность P при условии [14] может быть вычислена из

соотношения (16), с которыми случайная величина $m=x$ принимает каждое из своих возможных значений $m=0,1,2,\dots,n$:

$$P_m(x=m) = C_n p^m (1-p)^{n-m}, \quad (16)$$

где P — параметр распределения, определяемый методом моментов P — как отношение среднего арифметического к максимальному числу m — химических типов реакций в общем числе простых механизмов n .

Тогда из (15) и (16) получаем (17),

$$A_{уд} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dP}{dt} = \Phi S_0 C_n p^m (1-p)^{n-m}, \quad (17)$$

что свидетельствует об определяющем значении в удельной каталитической активности биномиального распределения (16), т.е. химических типов реакций и их механизмов в цепных процессах.

Таблица 1. Пример классификации элементарных стадий, простых механизмов цепных процессов брутто-реакций:

I. $A \rightleftharpoons C$

II. $S + \Phi \rightleftharpoons \Phi' + Pr$

Стадия	Элемент I^*	арная реакция II	Координаты вершин (α, β, γ)	Простой механизм	Энтропия информации $H(\alpha, \beta, \gamma)$
S ₁	$A+C \rightleftharpoons A'+C$	$S \rightleftharpoons Pr$	(0,-1,0)	2S ₁ -S ₅	1.2611
S ₂	$A' \rightleftharpoons A^\#$	$S \rightleftharpoons \Phi'$	(0,-1,2)	2S ₂ -S ₅ +2S ₆	1.1290
S ₃	$A^\# \rightleftharpoons C$	$S \rightleftharpoons \Phi$	(0,0,-1)	2S ₁ +S ₃ -S ₆	1.2611
S ₄	$A' \rightleftharpoons C$	$\Phi \rightleftharpoons \Phi'$	(0,0,0)	S ₁ +S ₂ +S ₃	1.3933
S ₅	$2A' \rightleftharpoons C$	$S + \Phi' \rightleftharpoons \Phi + Pr$	(0,0,1)	2S ₂ +S ₃ +S ₆	1.4189
S ₆	$3A + A^\# \rightleftharpoons 2A' + 2C$	$\Phi' \rightleftharpoons Pr$	(0,1,0)	2S ₂ +2S ₃ +S ₅	1.4189
-"	-"	-"	(1,0,0)	S ₁ +S ₄	1.4189
-"	-"	-"	(1,0,1)	S ₂ +S ₄ +S ₆	1.444
-"	-"	-"	(2,0,1)	-S ₃ +2S ₄ +S ₆	1.2867
-"	-"	-"	(2,1,0)	2S ₄ +S ₅	1.2867

Следует указать, что уже Д.А.Дауден [25], используя ранние работы Н.И.Кобозева, а затем и [26, с.20] на примере структуры металлических катализаторов учитывают биномиальное распределение (16) в расчете удельной каталитической активности.

Действительно, в соответствии $pr = \lambda$ для (16) получаем:

$$P_n(m) = C_n (\lambda/n)^m (1-\lambda/n)^{n-m} = (1-\lambda/n)^n n/n^{(n-m+1)/n} \lambda^{m/n} (1-\lambda/n)^m, \quad (18),$$

где:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (1-\lambda/n)^n = \exp(-\lambda), \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{(1-\lambda/n)^m} = 1,$$

а предел каждого члена $(n-m)/n$ ($m=0,1,\dots,n-1$) составляет:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n-m)/n = 1$$

В результате имеем:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n - m) / m = 1. \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(m) = \lambda^m \exp(-\lambda) / m! \quad (19)$$

или
$$P(m, \lambda) = \frac{\lambda^m \exp(-\lambda)}{m!} \quad (20)$$

Откуда из (15) и (20) окончательно имеем давно известный из теории активных ансамблей факт [5] того, что удельная каталитическая активность $A_{уд}$ связана с функцией распределения Пуассона:

$$A_{уд} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dPr}{dt} = \Phi S_0 P(m, \lambda) = \Phi S_0 \frac{\lambda^m e^{-\lambda}}{m!} \quad (21)$$

Тем самым анализ классификации цепных физико-химических процессов приводит к тем же результатам в определении удельной каталитической активности, что и теория активных ансамблей, но при этом указывается число рациональных схем m и число p простых механизмов, определяющих брутто-процесс цепной реакции (11), (12).

Более того, используя не только топологические соотношения типа (13), но и рассчитывая энтропию информации $H_{\alpha\beta\gamma}$ чисел α, β, γ для вершин (α, β, γ) по соотношению (22),

$$H_{\alpha, \beta, \gamma} = -1.443 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \rho \ln \rho \quad (22),$$

где ρ для координат (α, β, γ) вершин принимает значения: $+1 \equiv 7/30$; $-1 \equiv 3/30$; $2 \equiv 3/30$; $0 \equiv 17/30$, получаем (табл.1) возможность рассматривать простой механизм с вершиной (1,0,1) при $H_{101} = 1.444$ бит как лимитирующий по отношению ко всей остальной совокупности простых механизмов (табл.1) процесс, поскольку, как показано еще [27], наиболее вероятный механизм процесса соответствует и наибольшей энтропии информации физико-химической системы.

3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЦЕПНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЛИМИТИРУЮЩЕГО МЕХАНИЗМА

Пример а. Если действительно лимитирующей стадией процесса (12) является простой механизм с энтропией информации $H_{101} = 1.444$ бит, элементарные стадии которого S_2, S_4, S_6 , то, используя сочетания этих элементарных реакций, можно получить необходимые и достаточные функциональные зависимости, описывающие кинетику цепных физико-химических процессов для, например, брутто-схемы (12). Введем константу равновесия в форме уравнения схемы (12):

$$K = \frac{S_6}{(S_4 + S_6)S_2} = \frac{Pr - \Phi'}{(\Phi - Pr)(S - \Phi')} \quad (23)$$

Из уравнения (23) при условии малости величины $\Phi' \rightarrow 0$ следует:

$$K = \frac{Pr}{(\Phi - Pr)S'} \quad (24)$$

откуда получаем для Pr закон Михаэлиса-Шпитальского в форме:

$$Pr = \frac{\Phi k S}{1 + k S} \quad (25)$$

Пример б. Полагая в соответствии с (15) $\frac{dPr}{dt} \rightarrow P$, получаем из (9):

$$\frac{dPr}{dt} = A_n J_n(\mu_n) e^{-a' k_n t} \quad (26)$$

Тогда, вводя обозначения по схеме (12): $A_n = a\Phi$; $J_0(kr) = S_0$:

$$\mu_n = k_n r; \quad a' = a\Phi r^2 \quad \text{и} \quad a' k_n = a\Phi [r^2 k_n] = a\Phi \mu_n,$$

имеем для (26):

$$\frac{dPr}{dt} = a\Phi S_0 \exp(-a\Phi \mu_n t), \quad (27)$$

а зависимость продукта реакции Pr от количества фермента Φ и S_0 будут иметь вид:

$$Pr = a\Phi S_0 (1 - e^{-a\Phi \mu_n t}), \quad (28)$$

где a имеет размерность константы скорости реакции в сек^{-1} , а μ_n — корни функции Бесселя в предположении протекания цепного физико-химического процесса в бесконечном цилиндре радиуса r . Полагая $\mu_n = 1$, получаем уравнения (27) и (28) в точности рекомендуемые [7] для основного базисного типа. Однако в нашем методе данные уравнения получены без «использования диаграмм Фейнмана и уравнений Дайсона».

Пример в. Варьируя степени q элементарных реакций: S_2, S_4 и S_6 лимитирующего простого механизма $S_2 + S_4 + S_6$ с энтропией информации $H_{101} = 1.444$ бит, можно написать следующие условия для схемы (12):

$$\begin{aligned} S_2 = 1; S_2 &= (S - \Phi'); S_2 = (S - \Phi')^2 \dots S_2 = (S - \Phi')^q \\ S_4 = 1; S_4 &= (\Phi - \Phi'); S_4 = (\Phi - \Phi')^2 \dots S_4 = (\Phi - \Phi')^q \\ S_6 = 1; S_6 &= (Pr - \Phi'); S_6 = (Pr - \Phi')^2 \dots S_6 = (Pr - \Phi')^q \end{aligned} \quad (29)$$

Тогда из (29) для схемы (12) по аналогии с условиями к уравнению (26), где было принято: $A_n J_0 = a\Phi S_0$, можно записать

$A_n J = a \Phi S = a S_4 S_2$,
если $\Phi \sim 0$.

Более общие условия могут быть сформулированы, например, следующим образом, в форме преобразований для некоторых величин схемы (12):

1. $A_n J_0 = a \Phi S_0 = a S_4 S_2$, где $\Phi = 0$
2. $A_n J_1 = P H I (a+bS) = S_4 (a+bS_2)$, где $\Phi = -a$;
3. $A_n 2J_1 = \Phi S(a+bS) = S_4 S_2 (a+bS_2)$, где Φ от $-a$ до 0.
4. $A_n J_2 = \Phi S(a+bS+cS^2) = S_4 S_2$, где $\Phi = -a$;
5. $A_n J_1 J_2 = \Phi S(a+bS+cS^2) = S_4 S_2 S_2$ где $\Phi = -a$ до 0.

(30)

Тем самым из соотношений (29) и (30) следуют простые приемы формирования кинетических коэффициентов в уравнениях динамики (27) и кинетики (28) цепных физико-химических процессов. При этом не требуется какого-либо решения интегродифференциальных уравнений дайсоновского типа [8,9], а представления о характере цепных процессов с образованием промежуточных соединений, скрытых форм катализа, расчете удельной каталитической активности сохраняются в соответствии с представлениями, развитыми в [1,5,21]. Более того, из (26) и (27) следует, что при малых величинах показателя экспоненты динамика цепных физико-химических процессов полностью определяется (30.1) величинами предэкспоненты, т.е. функциями Бесселя $J_n(\mu_n)$, что соответствует протеканию периодических процессов в химических и биологических системах [28].

Тогда, например, схеме (30.3) соответствуют автокаталитические процессы; схеме (30.5) — аperiodические цепные процессы.

А в условиях цилиндрической разрядной трубки плазмо-химических реакторов центры зарождения возбужденных частиц оказываются распределены согласно функциям Бесселя (26) как это было показано ранее [20], но в данном случае является результатом решения уравнения Фоккера-Планка применительно к описанию цепных физико-химических процессов.

*Соотношение между величинами a, b, c в (30), поскольку уравнение Фоккера-Планка есть уравнение (6) с частными производными, может рассматриваться в форме зависимостей типа $ac - b^2 < 0$, причем решение параболического типа в точности соответствует равенству нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев С.С. Основные уравнения кинетики цепных реакций: Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. — М.: Издательство АН СССР, 1959. — с.137—149.
2. Короткевич М.Н., Вулих А.И., Кутолин С.А. Английский патент, 1.357.418 от 1 июня 1971.
3. Короткевич М.Н., Вулих А.И., Кутолин С.А. Французский патент, 2.142.203 от 16 июня 1971.
4. Рябов С.Н., Кутолин С.А. Влияние высокочастотных колебаний на активацию плазмохимических процессов в тетрафторметане при пониженном давлении //Ж.физ.химии. — 1984. — Т.58, №7. — С. 1720-1723.
5. Кобозев Н.И. Обобщение теории промежуточных продуктов и скрытые формы катализа //Ж.физ.химии. — 1959. — Т.33, №5. — С. 1002—1015.
6. Нагиев Г.М. О механизме каталазной и неклассической пероксидазной реакций //Вестник Моск. ун-та. сер.2. Химия. — 1984. — Т.25, №3. — С. 254—258.
7. Евдокимов В.Б. Основной закон химической кинетики и базисное уравнение //Вестн.Моск. ун-та, сер.2. Химия. — 1979. — Т.20, №1. — С.3—22.
8. Евдокимов В.Б. Новые представления в кинетике мономолекулярных реакций //Ж.физ.химии. — 1981. — Т.55, №9. — С.2193—2208.
9. Евдокимов В.Б. Рациональная классификация химических реакций //Ж.физ.химии. — 1983. — Т.57, №9. — С.2119—2140.
10. Мигдал А.Б. Теория конечных ферми-систем и свойства атомных ядер.— М.: Наука, 1983. — 430 с.
11. Васильев С.С., Кутолин С.А. Письмо в редакцию ВМУ //Вест. Моск. ун-та. сер.2. Химия. —1987. —Т.28, №4. — С.411.
12. Евдокимов В.Б. Ответ С.С.Васильеву и С.А.Кутолину //Вест. Моск. ун-та. сер.2. Химия. — 1987. — Т.28, №4. — С.412—416.
13. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964. — 456 с.
14. Свирчук Ю.С. Теория электрической дуги переменного тока: Сб. Теория электрической дуги в условиях вынужденного теплообмена. — Новосибирск: Наука, 1977. — С.87—114.
15. Хида Т. Броуновское движение. — М.: Наука, 1987. — 304 с.
16. Колмогоров А.Н. Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Наука, 1986. — 534 с.
17. Васильев С.С. Кинетический анализ цепных реакций. V. Преобразование формы решений основных уравнений кинетики

нетики цепных реакций для случая двух активных частиц //Ж.физ.химии. — 1959. — Т.33, №5. — С.1100—1110.

18. Васильев С.С. Кинетический анализ цепных реакций. VI. Преобразование формы решения основных уравнений кинетики цепных реакций для случая трех сортов активных частиц //Ж. физ.химии.— 1960. — Т.34, №10. — С.2174—2183.

19. Васильев С.С. Кинетический анализ цепных реакций. VII. Преобразование формы решений основных уравнений кинетики цепных реакций методами структурной алгебры для любого числа сортов активных частиц //Ж.физ.химии. — 1964. — Т.38, №9. — С.2214—2222.

20. Васильев С.С. Элементарные процессы, высокочастотные колебания и распределение энергии в электрических разрядах при средних давлениях //В кн.: Химия и физика низкотемпературной плазмы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971. — 156 с.

21. Кобозев Н.И. Физические и математические основы теории активных центров //Успехи химии. — 1956. — Т.25, №5. — С.546—631

22. Трохименко Я.К., Любич Ф.Д. Инженерные расчеты на микрокалькулято рах. — Киев: Техника, 1980. — 383 с.

23. Milner P.C. Algebraic Method of the Mechanism for Summary Reactions //J.Electrochem. Soc., 1964. — v.111. — p. 128—132.

24. Happel J., Sellers P.H. Matric Method in the Chemical Reactions //Land EC Fundamentals, 1982. — v.21. — p. 67—75.

25. Dowden D.A. In «Proc.5-th Intern. Congress on Catalysis» (J.W.High tower, ed), North — Holland, Amsterdam. 1973. — p.621—629.

26. Anderson J.R. Structure of Metallic Catalysts.Academie Press Inc. (London) Ltd. 1975. — 461 p.

27. Кобозев Н.И., Страхов Б.В. Энтропия информации каталитических систем //4-й Международный конгресс по катализу. — М.; 1968, препринт №72. — С.71—80.

28. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. — М.: Наука, 1974. — 181 с.