



Ценность – системное понятие кинетики сложных (многостадийных) химических реакций

Тавадян Л.А. Мартоян Г.А.

Институт химической физики НАН РА

ИПХФ РАН - 60

г. Черноголовка, РФ - 2016

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ



Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА





ИХФ РАН - 85



ИПХФ РАН - 60



ИХФ НАН РА - 56



Лауреат Нобелевской премии премии академик Н.Н. Семенов и его ученик и соратник академик А.Б. Налбандян.

Основные научные направления ИХФ НАН РА

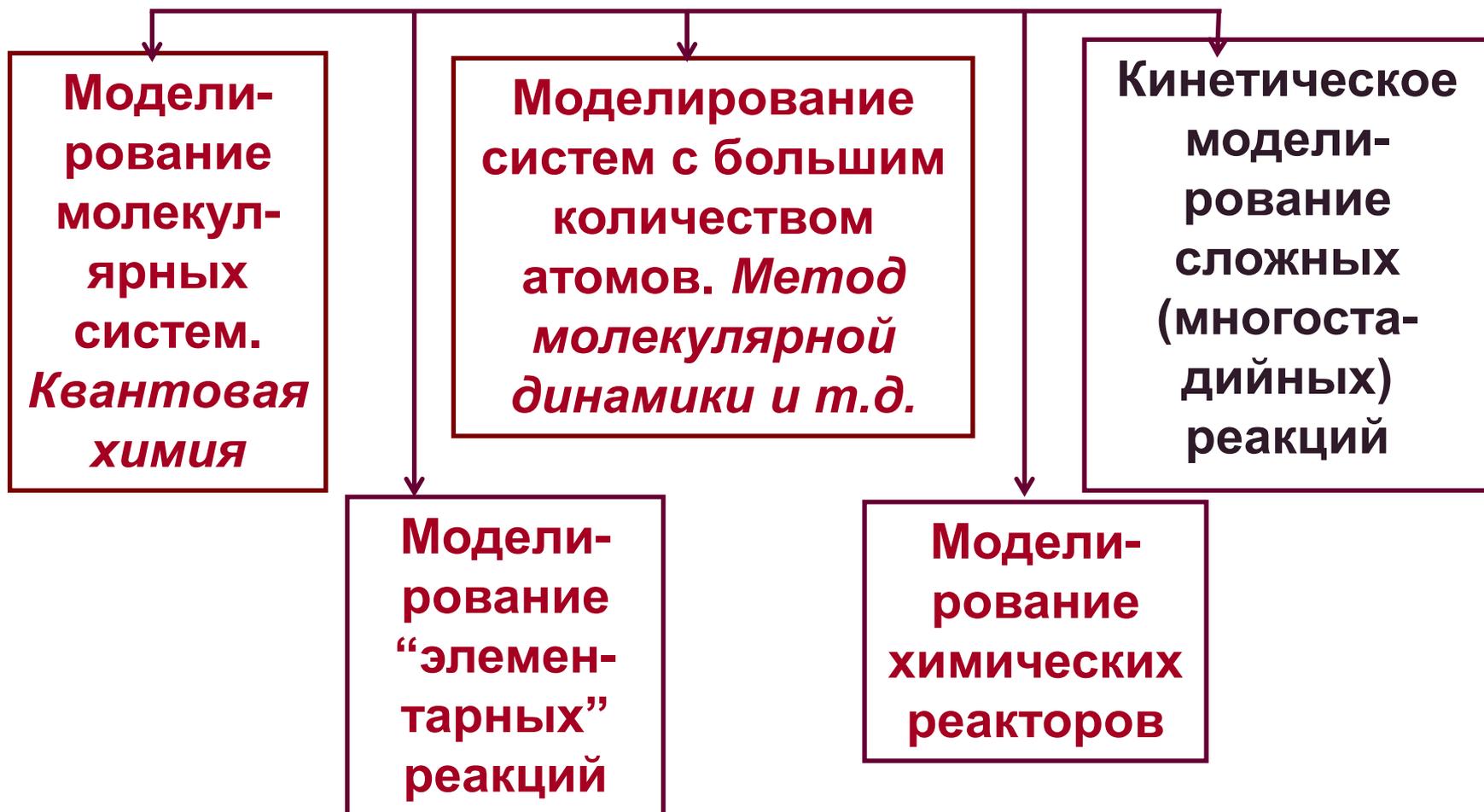
- Свободно-радикальные реакции, химия свободных радикалов
- Новые функциональные материалы
- Процессы горения. Синтез соединений и материалов в режиме горения
- Катализ, нанокатализ
- Комплексная переработка рудных металл-содержащих концентратов
- Численное моделирование и анализ механизмов сложных (многостадийных) химических реакций

ЦЕЛЬ ЛЕКЦИИ

Представить новый численный
(компьютерный) ценностный
кинетический метод исследования сложных
(многостадийных) химических реакций
основанный на

*гамильтоновой системизации
реакционных
механизмов*

Численное моделирование в ХИМИИ



Кинетическое моделирование сложных химических реакций

1. Постановка задачи—каково назначение кинетической модели реакции?
2. Построение гипотезы относительно кинетической модели.
3. Конструирование кинетической схемы, k , c_0 , P , T и т.д.
4. Составление математической модели реакции.

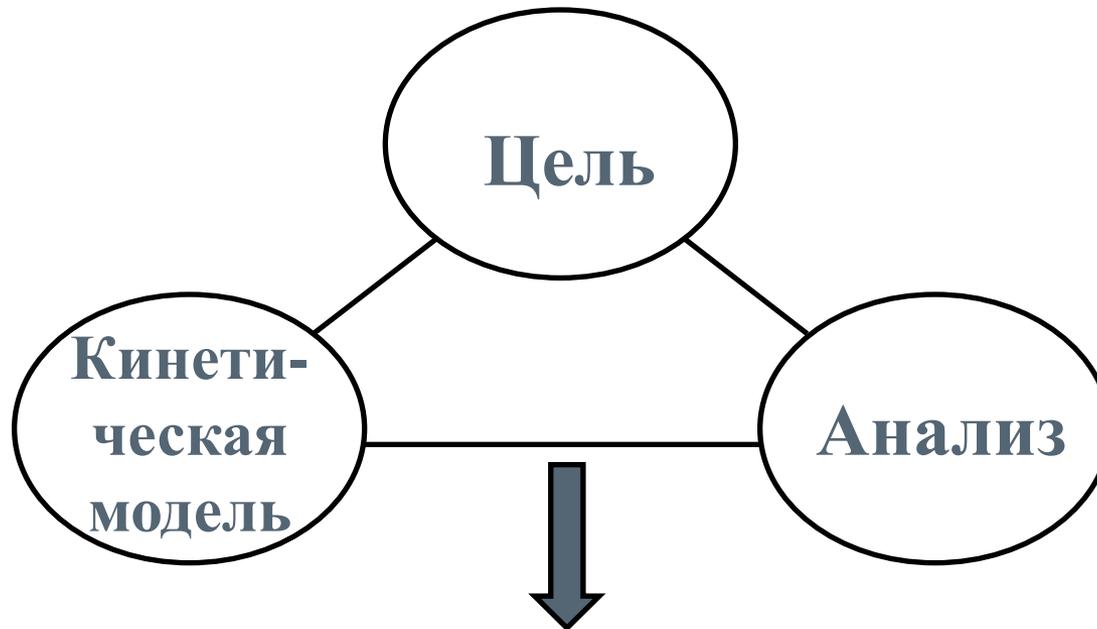
$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(\mathbf{c}, \mathbf{k}), \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad c(t_0) = c_0$$

5. Интегрирование системы уравнений.
6. Проверка адекватности модели экспериментальным результатам.
7. Корректировка модели при необходимости.
8. Анализ кинетической модели.
9. Сокращение (*оптимизация*) кинетической модели.
10. Прогноз и управление.

Гамильтоновая вычислительная кинетика

(Ценностный метод)

Кинетическое исследование *сложных* (*многостадийных*) реакций



- выявление «химической сущности» реакции
- прогноз
- управление

Прозрачность идеи кинетической модели при
численном моделировании достигается
Гамильтонианом (H) (ценностные величины)



Какова основная идея численного ценностного метода?

Основные положения:

- **Различные виды движения материи**, включая химическое превращение, с наиболее общих позиций **характеризуются подобными понятиями**.
Применяемые математические средства основываются на этом положении: **гамильтоновая системизация механизмов реакций**.
- **“Химизация”** численной кинетики сложных реакций осуществляется **понятием кинетических ценностей** отдельных стадий и химических компонентов.

Классические уравнения движения

Цель $\int_0^t (T-U) dt \rightarrow \min$

Принцип наименьшего действия

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d x_i}{d t} = \frac{\partial H}{\partial P_i} = f_i \\ \frac{d P_i}{d t} = - \frac{\partial H}{\partial x_i} = - \frac{\partial U}{\partial x_i} \\ H = -(T-U) + \sum P_i f_i \end{array} \right.$$

Цель!

Кинетические уравнения

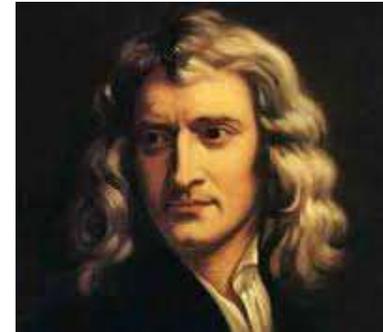
Сопряженные уравнения импульсов. Второй закон Ньютона

Гамильтониан

T, U - кинетическая и потенциальная энергии системы

f_i, P_i, x_i - скорость, импульс и координата

$$\{x_i, P_i\}, \quad P_i(t) \implies x_i(t)$$



Исаак Ньютон
1643-1727



У.Р. Гамильтон
1805 - 1865

$H, p_i, x_i -$

**системные понятия
классической динамики**

Цель!

$$p_i = \partial(T-E)/\partial \dot{f}_i -$$

ценностная величина

ВЕЛИКОЕ ДОСТИЖЕНИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ
ДИНАМИКИ СОСТОИТ В ТОМ, ЧТО ЕЕ ЗАКОНЫ
УДАЛОСЬ ВЫРАЗИТЬ ЧЕРЕЗ ОДНУ ВЕЛИЧИНУ -
ГАМИЛЬТониАН

Н



И. Пригожин

1917-2003

I. Prigogine. From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences, Freeman & Company, San Francisco, 1980.

Ценностный анализ кинетических моделей

Гамильтониан
$$H = -F + \sum_{i=1}^n (\Psi_i(t) \times f_i(t))$$

(F – целевой параметр)

$$\begin{cases} \frac{dc_i(t)}{dt} = f_i(k_1, k_2, \dots, k_n; c_1, c_2, \dots, c_m) = \frac{\partial H}{\partial \Psi_i} & \text{Кинетические уравнения} \\ \frac{d\Psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial c_i} & \text{Сопряженные уравнения ценностей компонентов} \end{cases}$$

Сопряженные уравнения ценностей компонентов

Кинетика:



Кинетическая значимость химических компонентов и отдельных стадий (*Ценностные величины*)

F - целевой параметр

Ценность компонента реакции

$$\Psi_i(t) = \frac{\text{Отклик реакции}}{\text{Вариация скорости образования компонента } i} = \frac{\partial F[f_1(t), \dots, f_n(t)]}{\partial f_i} \Big|_{f_i = f_i(t_0)}$$

Ценность отдельной стадии

$$G_j(t) = \frac{\text{Отклик реакции}}{\text{Вариация скорости отдельной стадии}} = \frac{\partial F[r_1(t), \dots, r_m(t)]}{\partial r_j} \Big|_{r_j = r_j(t_0)}$$

Ценностный вклад отдельной стадии

$$h_j(t) = (\text{ценность стадии}) \times (\text{скорость стадии}) = G_j(t) \times r_j(t)$$

химическое уравнение реакции



... и ее *ценность*

$$G_j(t) = (\nu_C \Psi_C + \nu_D \Psi_D) - (\nu_A \Psi_A + \nu_B \Psi_B)$$

Ценностные величины

Ценности отдельных стадий и компонентов химических реакций-

новые системные понятия (кинетические величины) химической кинетики

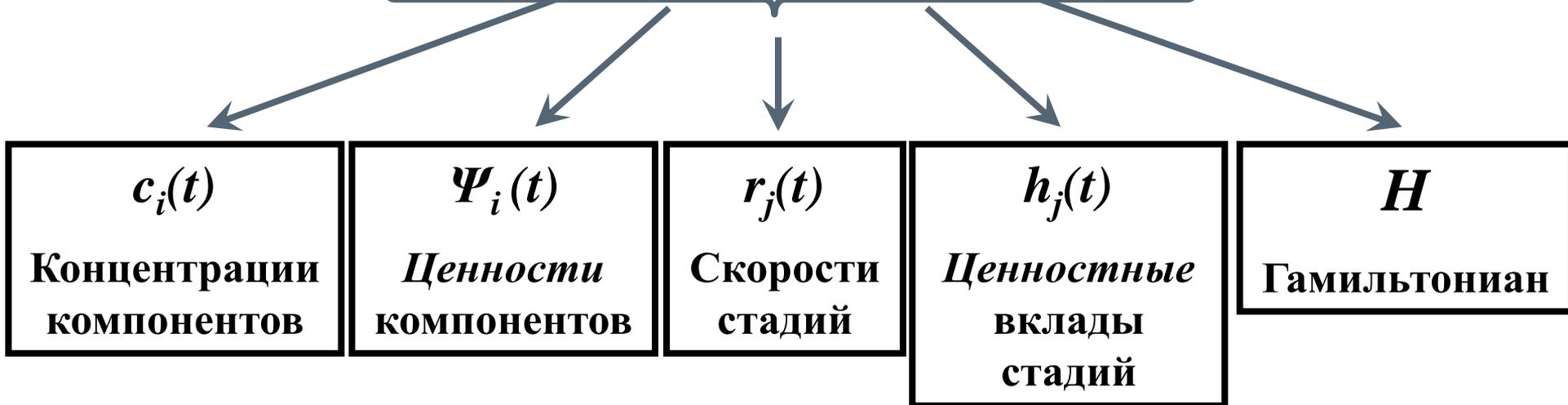
$$\psi_i(t)$$

$$h_j(t)$$

VALKIN

Вычислительная программа для кинетического анализа *ценностным методом* механизмов сложных реакций

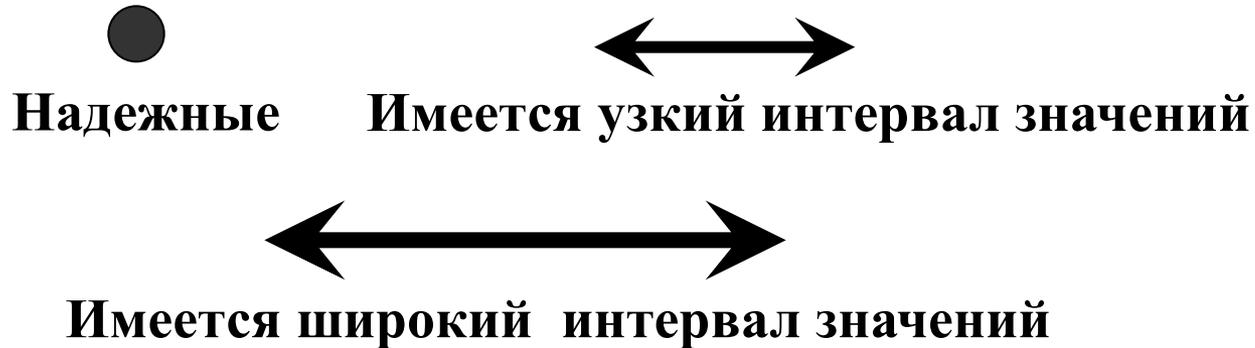
Кинетические выходные данные



Решаемые задачи ценностным методом

1. Выявление *ценностей* (кинетических значимостей) химических компонентов и отдельных стадий реакции
2. Сокращение избыточных моделей сложных реакций
3. Выявление эффективных параметров управления и оптимальное управление сложными реакциями
4. Прогноз, численные эксперименты
5. Определение молекулярного дизайна эффективного стимулятора и ингибитора реакции
6. Выявление критических (неустойчивых) условий реакций

Как преодолеть проблему иерархии надежности значений констант скорости реакций кинетической модели?



Ценностной анализ позволяет h_i

А) Оценить приемлемость применения значений констант скорости заданной точности.

Б) Определить стадии на которых необходимо сконцентрировать внимание исследователей.

**Ценностное выявление и ранжировка
кинетической значимости
отдельных стадий и компонентов
сложной реакции**

Антиоксиданты

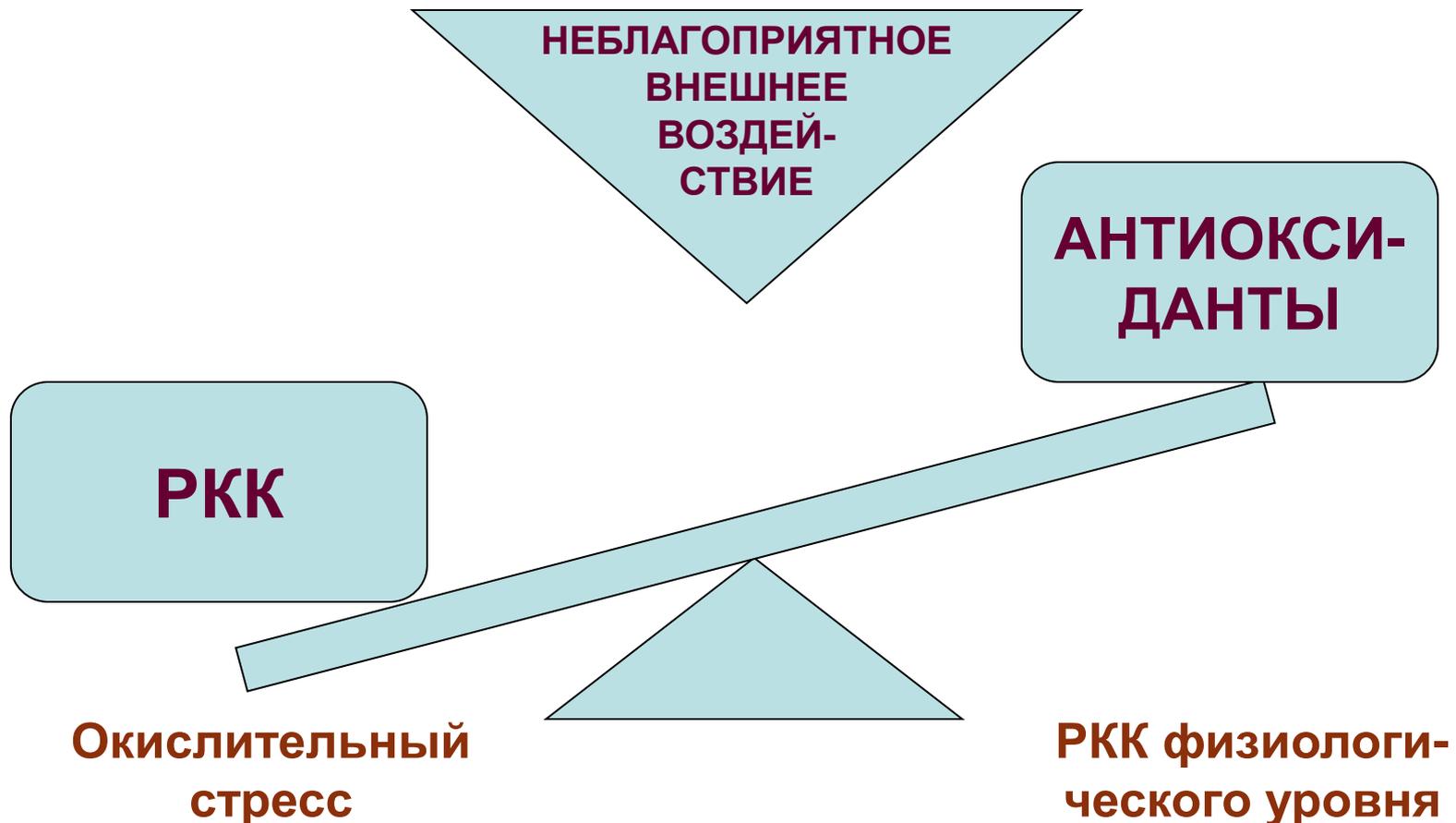
(химический механизм действия)

Важен баланс!

(Свободно-радикальная биология и медицина)

Реакционно-способные компоненты кислорода (РКК)

$\cdot\text{OH}$, $\text{LOO}\cdot$, $\text{LO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $^1\text{O}_2$, NO , ONOO^- , H_2O_2 , LOOH

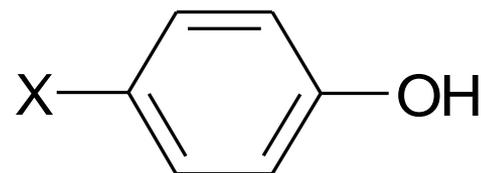


Академик Н.М. Эмануэль

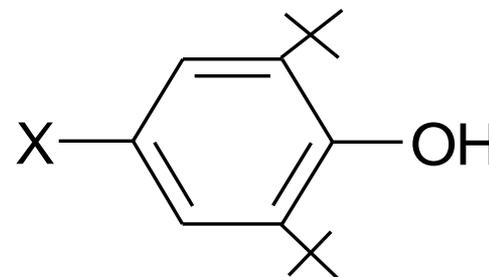


ФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ

✓ **Стерически - незатрудненные фенолы**



✓ **Стерически - затрудненные фенолы**

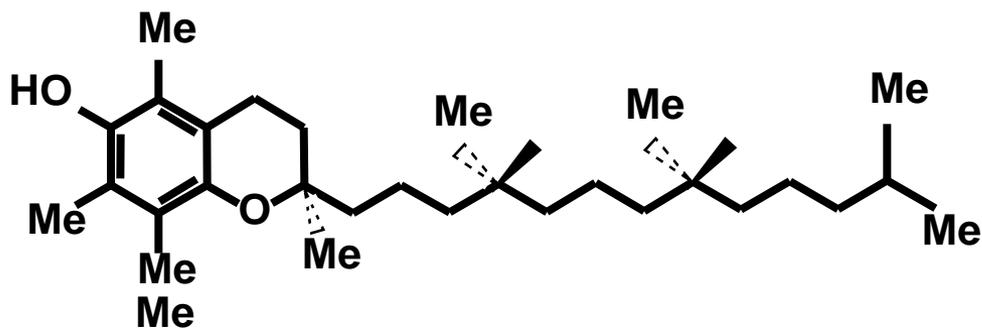


✓ **Токоферолы , полифенолы (флавоноиды) и др.**

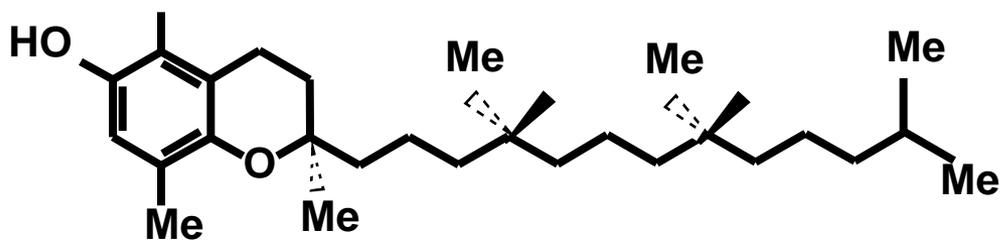
Токоферолы



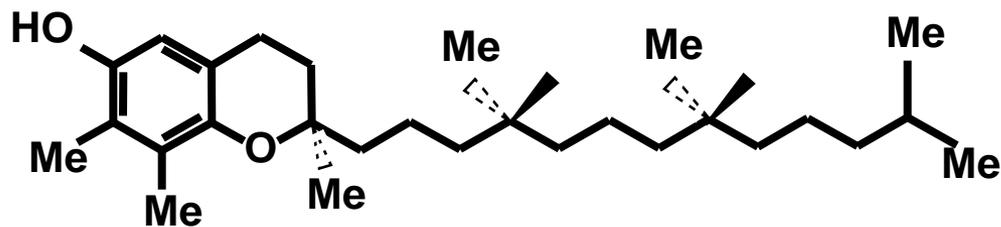
α - Токоферол



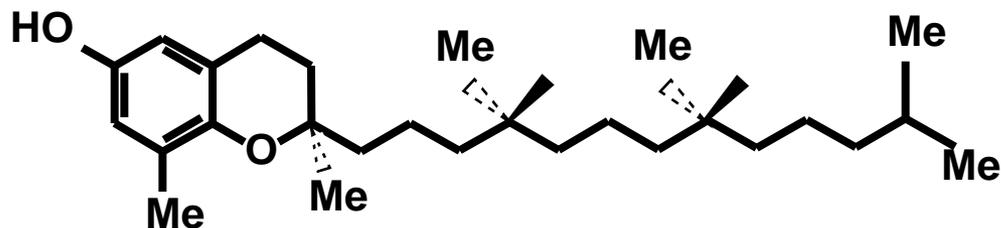
β - Токоферол



γ - Токоферол

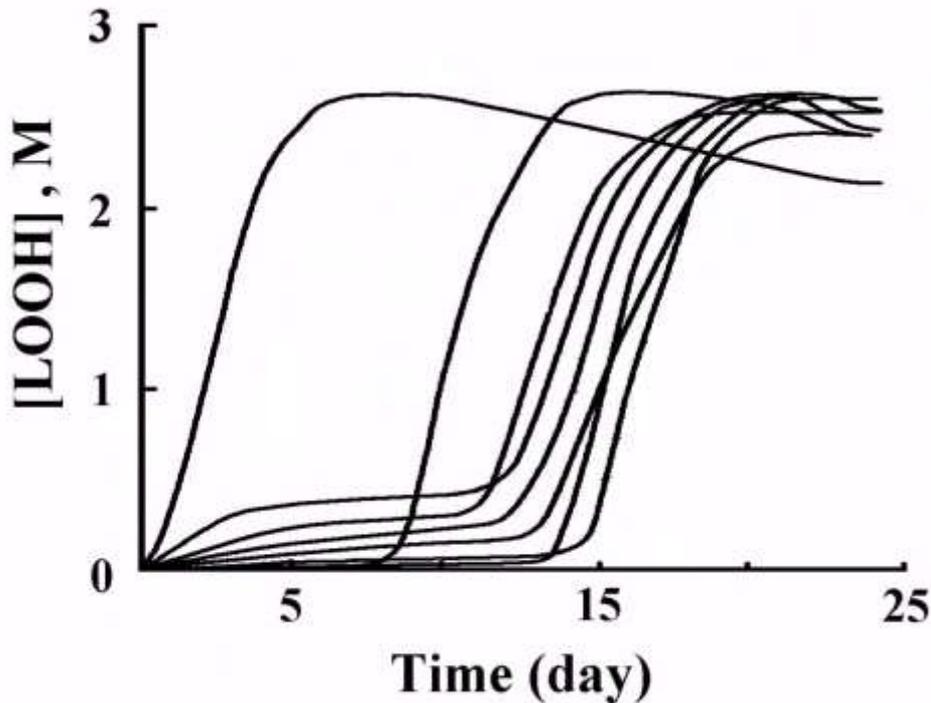


δ - Токоферол

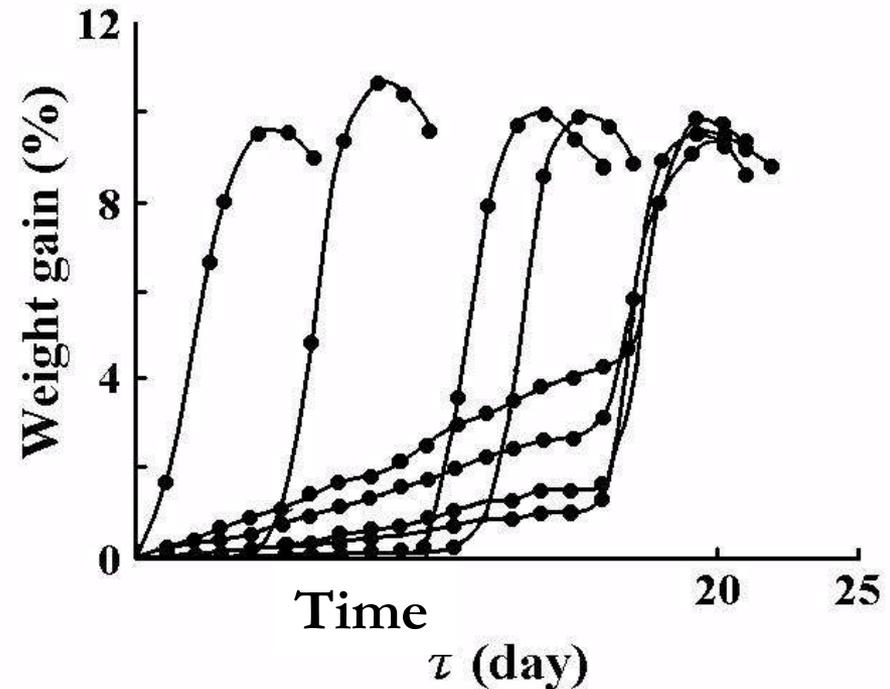


Сравнение расчетных и экспериментальных результатов при 50°C / α -Токоферол/

Расчеты (53 стадии)



Эксперимент



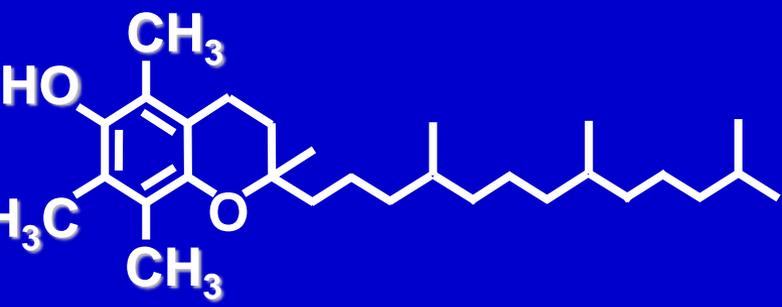
L. Tavadyan, A. Khachoyan, G. Martoyan, A. Kamal-Eldin: Chem. & Phys Lipids. (2007)147:30-45.

K. Mukai, S. Naborio, S. Nagaoka: Intern. J. Chem. Kinetics (2005) 37:605-610.

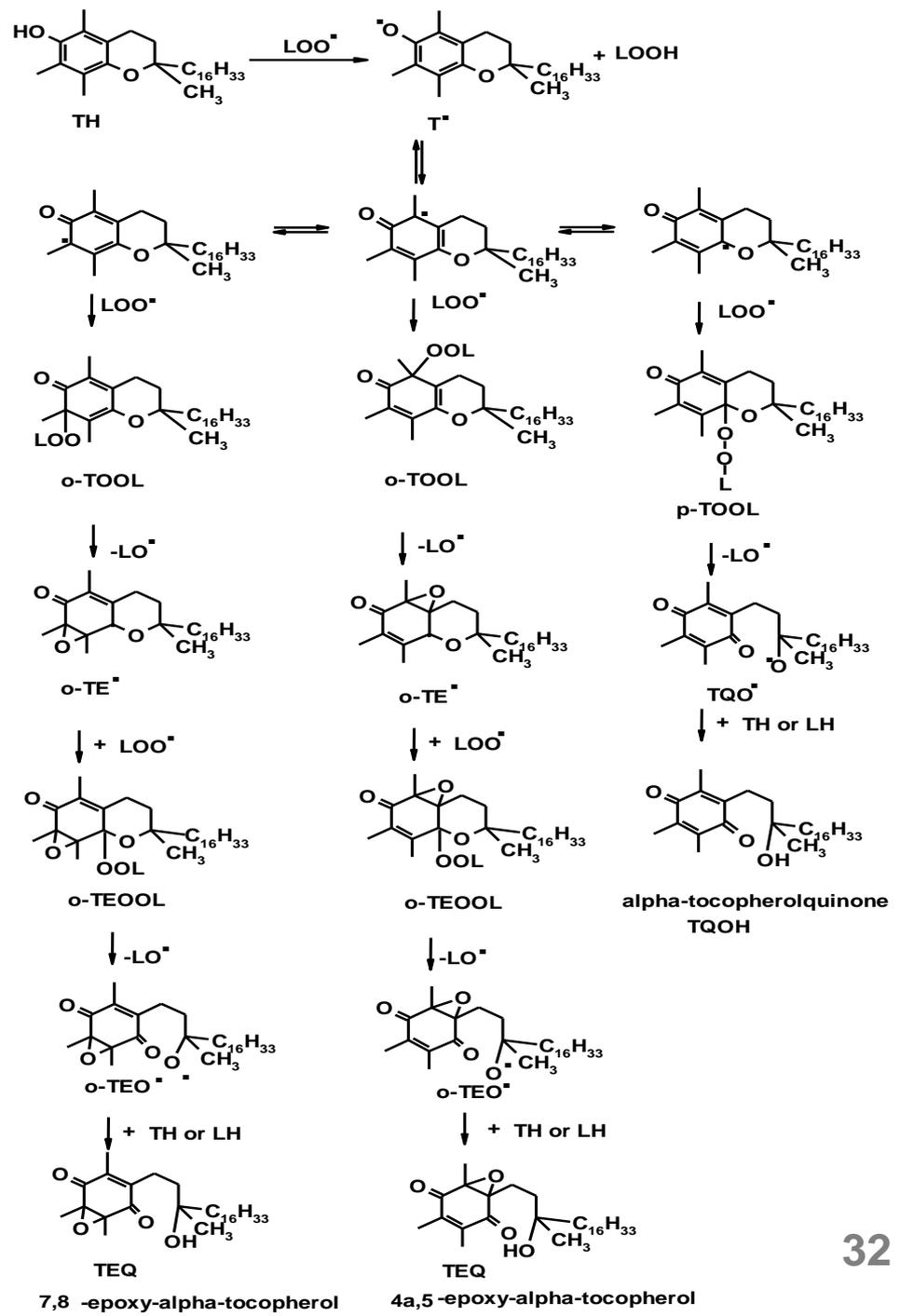
Ценностные вклады стадий (53)

N	Реакционные стадии	Ценностные вклады	
		$[\text{TH}]_0 = 3 \times 10^{-4}$	$[\text{TH}]_0 = 2 \times 10^{-2}$ M
22	$\text{TH} + \text{LO}^\bullet \rightarrow \text{T}^\bullet + \text{LOH}$		
23	$\text{TH} + \text{LOO}^\bullet \rightarrow \text{T}^\bullet + \text{LOOH}$		
24	$\text{TH} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{T}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$		
25	$\text{T}^\bullet + \text{LH} \rightarrow \text{TH} + \text{L}^\bullet$		
26	$\text{T}^\bullet + \text{LOOH} \rightarrow \text{TH} + \text{LOO}^\bullet$		
27	$\text{T}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TH} + \text{HOO}^\bullet$		
29	$\text{T}^\bullet + \text{T}^\bullet \rightarrow \text{TH} + \text{TMQ}$		
32	$\text{LOO}^\bullet + \text{TMQ} \rightarrow \text{NRP}$		
33	$\text{LOOH} + \text{TH} \rightarrow \text{LO}^\bullet + \text{T}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$		
38	$\text{T}^\bullet + \text{LOO}^\bullet \rightarrow \text{o-T-OOL}$		
39	$\text{T}^\bullet + \text{LOO}^\bullet \rightarrow \text{p-T-OOL}$		
40	$\text{o-T-OOL} \rightarrow \text{LO}^\bullet + \text{o-TE}^\bullet$		

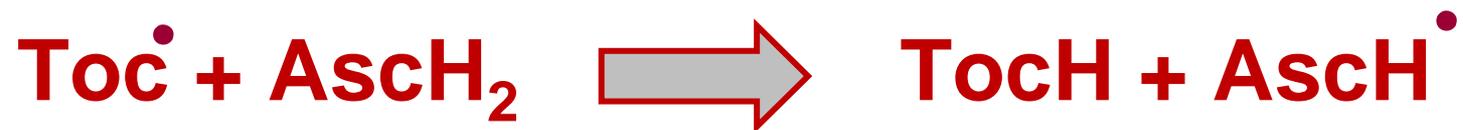
Маршруты окислительного превращения α -токоферола



Tavadyan L.A. et. al. *Chem. Phys. Lipids*. 2007, v.147, pp30-45



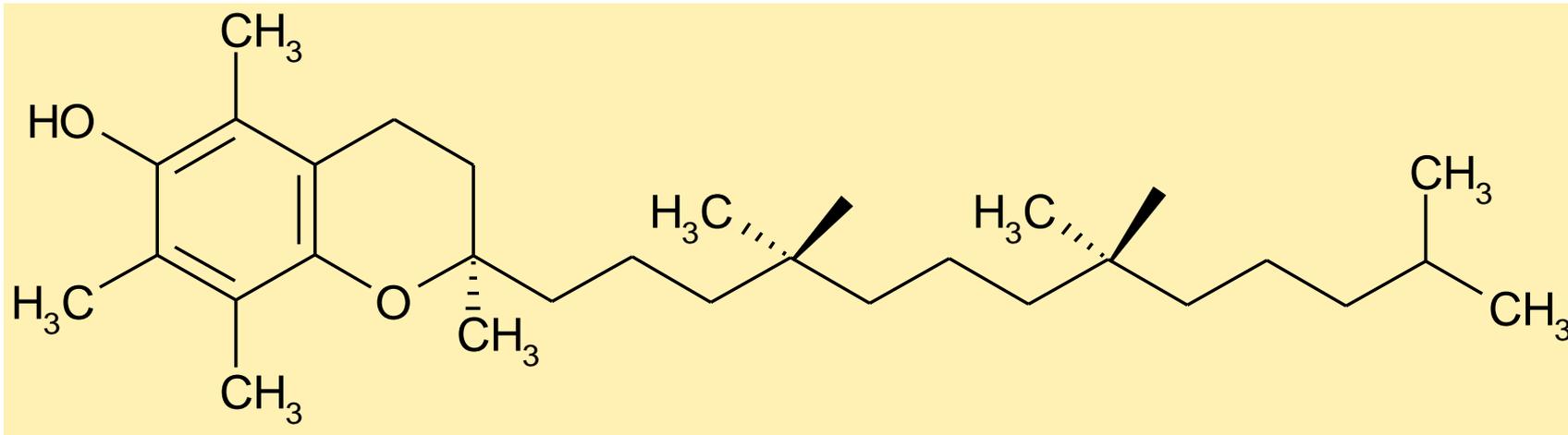
“Нейтрализация “– восстановление токофероксильных радикалов в условиях *in vivo*



Сокращение кинетической модели пероксидного окисления метиллинолеата, ингибированного α -токоферолом

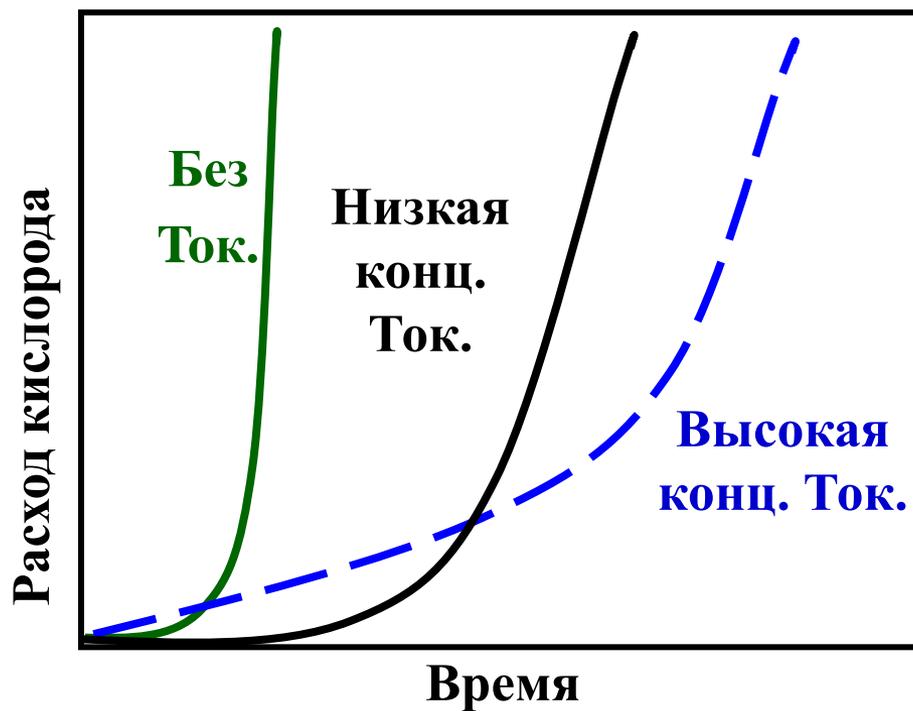
Критерий избыточности стадий	Количество избыточных стадий	Количество стадий в минимальном механизме	Ценностный критерий избыточности стадии
$\delta = 0$	0	53 (32)	-
$\delta < 6 \%$	17	36 (22)	$\bar{h}_j < 10^{-6}$
$\delta < 20 \%$	23	30 (19)	$\bar{h}_j < 7 \times 10^{-6} \div 10^{-5}$
$\delta < 40 \%$	28	25 (17)	$\bar{h}_j < 2 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-5}$

α-Токоферол

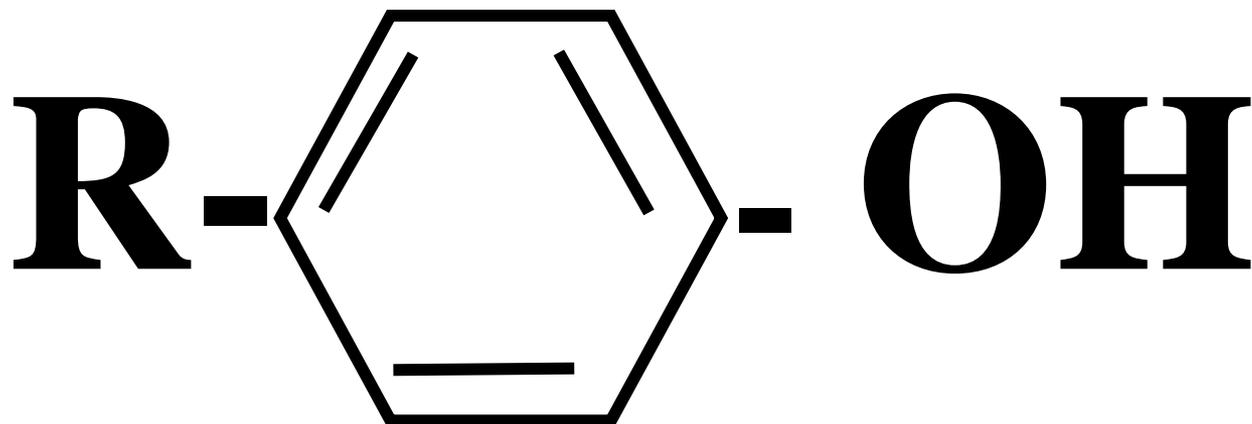


Механизм действия ?

Эффективность ?



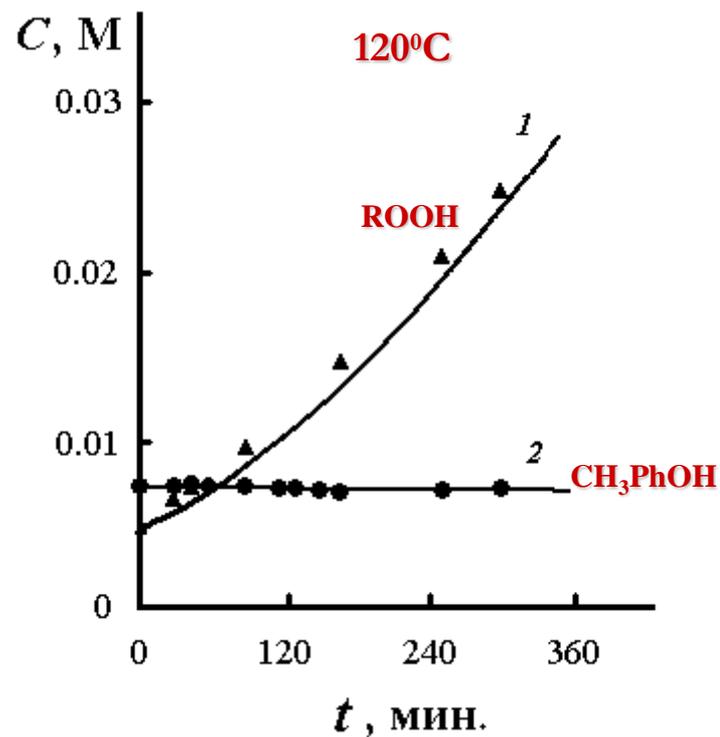
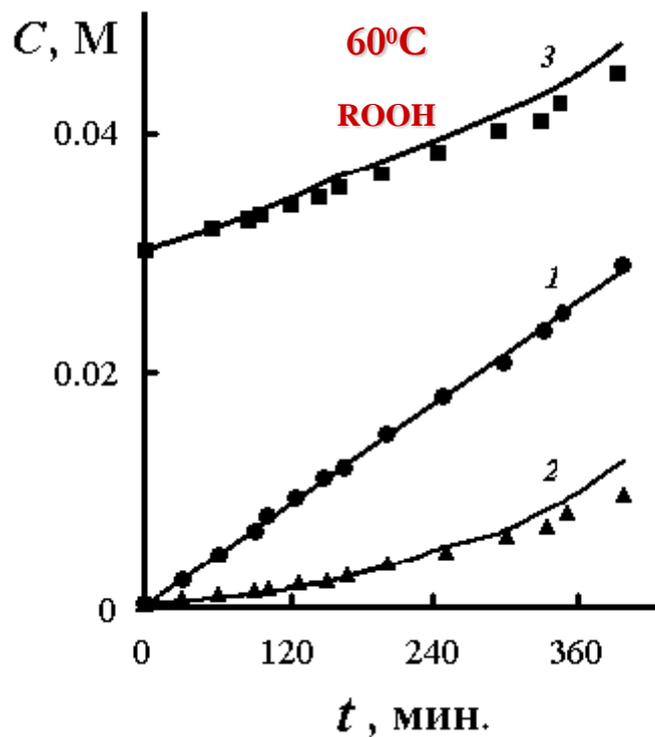
Пара-замещенные фенолы



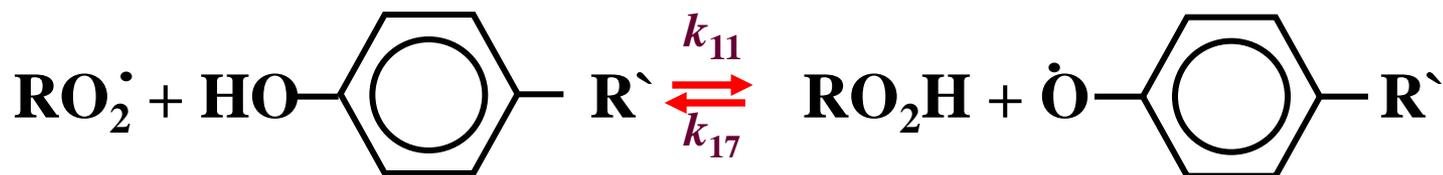
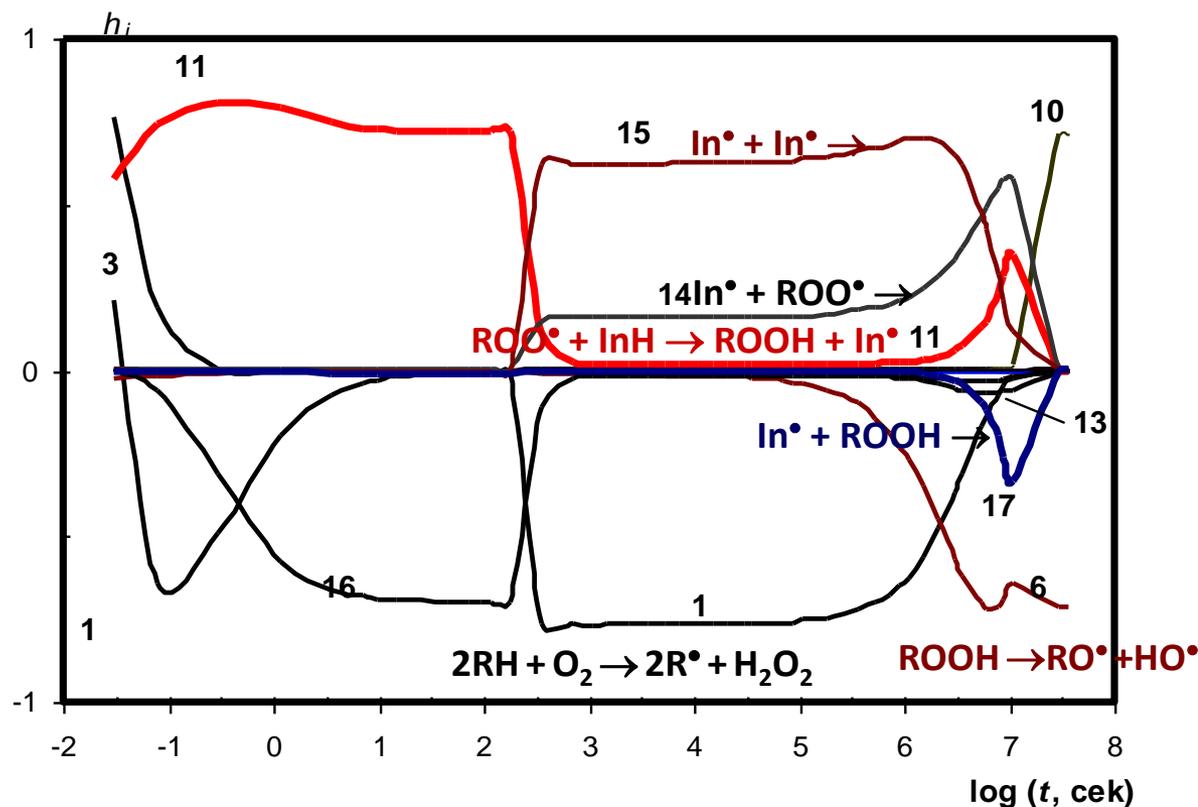
Кинетическая модель окисления этилбензола ингибированного пара- замещенными фенолами



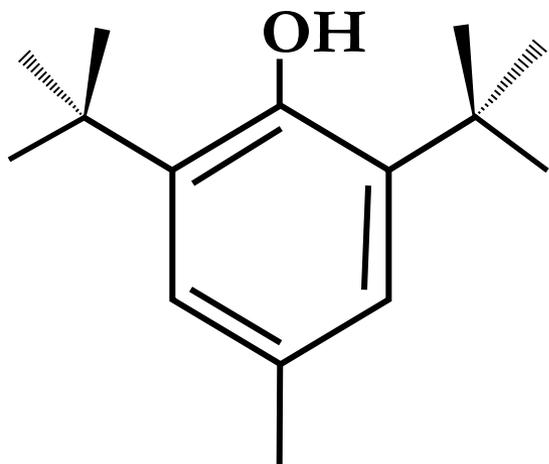
Сопоставление расчетных данных с экспериментом



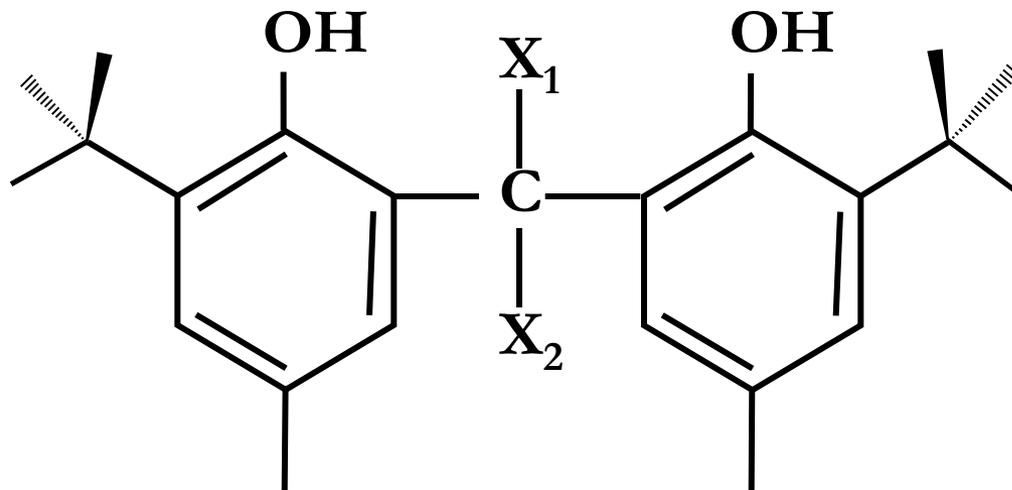
Динамика ценностных вкладов отдельных стадий в реакции жидкофазного окисления этилбензола ингибированного *пара*-метилфенолом



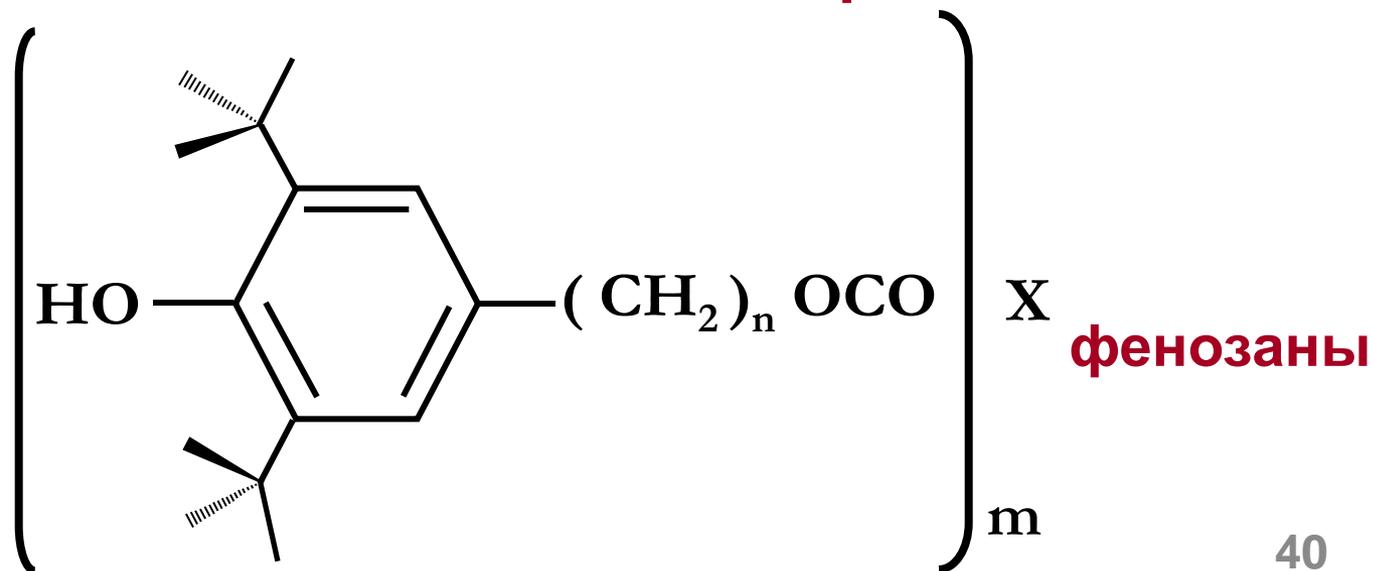
Орто-третбутил- замещенные фенольные антиоксиданты



ВНТ

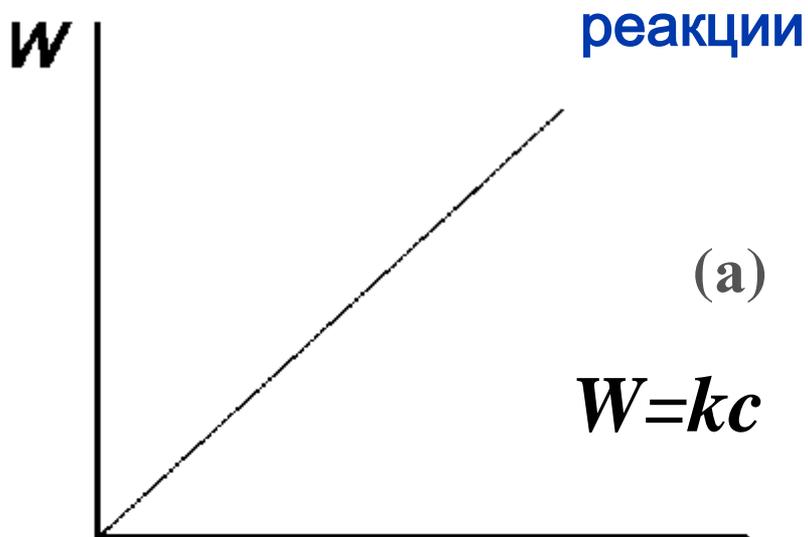


о-бисфенолы



Критические явления

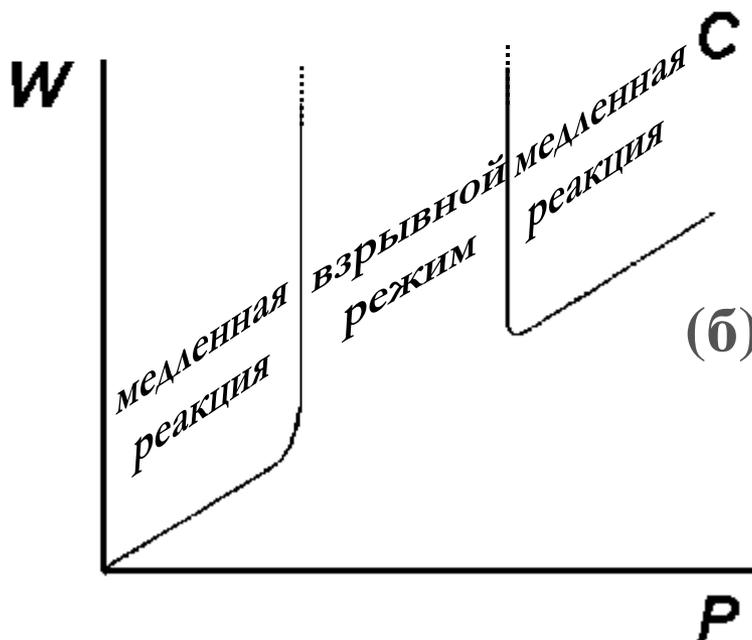
КРИТИЧНОСТЬ – повышенная чувствительность к исходным условиям количественных и *качественных* характеристик реакции



(a)

$$W = kc$$

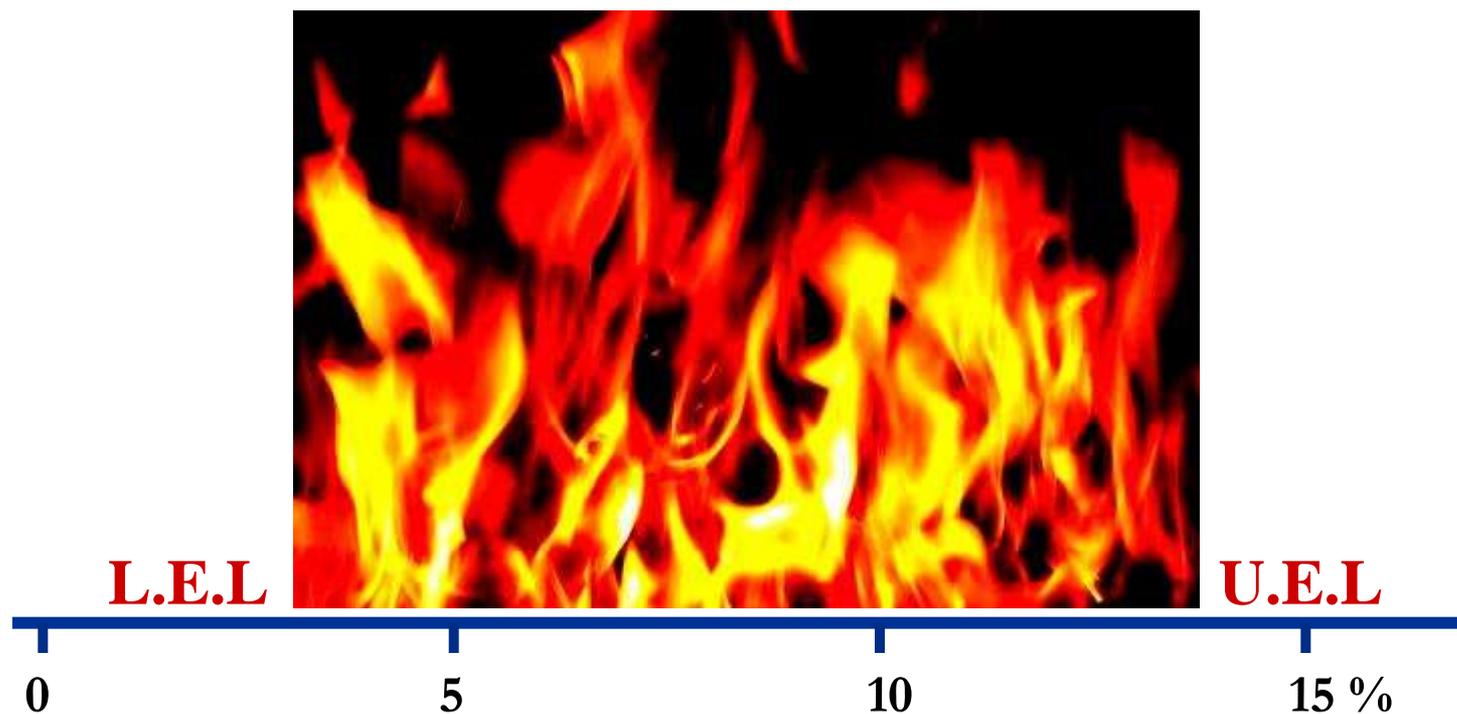
(К. Гулберг , П. Вааге)



(б)

(Н.Н. Семенов)

Пределы воспламенения

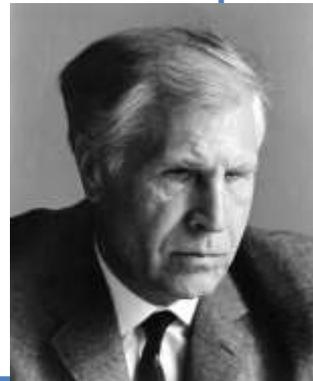


Численный критерий критических состояний сложных реакций– экстремальное поведение (неустойчивость)

$$I(t) = C(t) = \sum_{i=1}^n c_i(t)$$

$$I(t) = C(t) = \int_{t_0}^t \frac{dC}{dt} dt \rightarrow \text{extremum}$$

$$\sup_{\Phi} H = 0, \quad \Phi - \text{исходные параметры}$$



Л.С. Понтрягин
1908-1988

- **Численное определение критических условий согласно выбранному критерию экстремального поведения реакции.**
- **В критических условиях реакций расчет ценностных вкладов отдельных стадий и химических компонентов («химическая структура» критического состояния реакции)**

Эффективность численных расчетов и Гамильтониан

Задача: Преодоление проблемы “жесткости” при
численном решении системы дифференциальных
уравнений химической кинетики

$$H(t) = \text{const}$$

$$t \ll \tau \text{ реакции}$$

Классические уравнения Н.Н.Семенова критических условий разветвленных цепных реакций



Н.Н. Семенов
1896-1986

$$n(t) = r_0 / \varphi \times \exp(\varphi t - 1)$$

$$I(t) = n_t = \int_0^t \dot{n}_t dt \longrightarrow \text{extremum}$$

$\sup H = 0$

Критерий критических условий

1. $\varphi = f - g = 0$

Одноцентровый подход

2. $\varphi = 2 (bS)^{1/2}$

*“Положительное” взаимодействие
кинетических цепей*

3. $\varphi = fa/g - c = 0$

Вырожденно-разветвленные цепные реакции

Тепловое воспламенение

(Уравнения Н.Н. Семенова)

$$I(t) = \int_0^t \frac{d(NT)}{dt} dt \rightarrow \text{extremum}$$

Критерий критических состояний

Математическая модель реакции

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(\mathbf{k}, \mathbf{c}), \quad \mathbf{c}(t_0) = \mathbf{c}_0$$

$$c_v \rho \frac{dT}{dt} = \underbrace{Q^+}_{\text{Heat release}} - \underbrace{Q^-}_{\text{Heat removal}}, \quad T(t_0) = T_0$$

Критические условия

1. $Q^+ = Q^-$

2. $\frac{dQ^+}{dT} = \frac{dQ^-}{dT}$

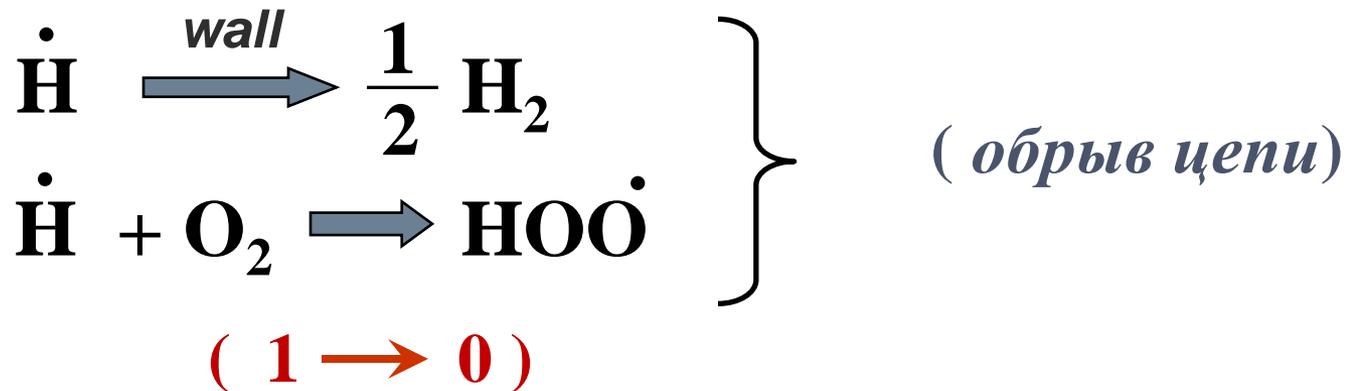
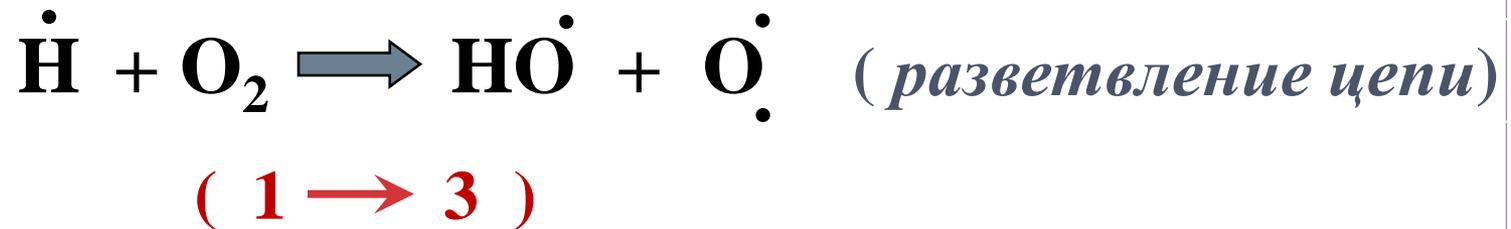
Примеры численного ценностного выявления и исследования критических состояний реакций

1. Разветвленные цепные реакции ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$)
2. Вырожденно-разветвленные цепные реакции
3. Осциллирующие реакции (реакция Белоусова – Жаботинского)

Разветвленные цепные реакции

(реакция: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$)

Реакционная система (H₂, O₂)



Реакционная схема $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (53 отдельные стадии)

Критерий критических состояний

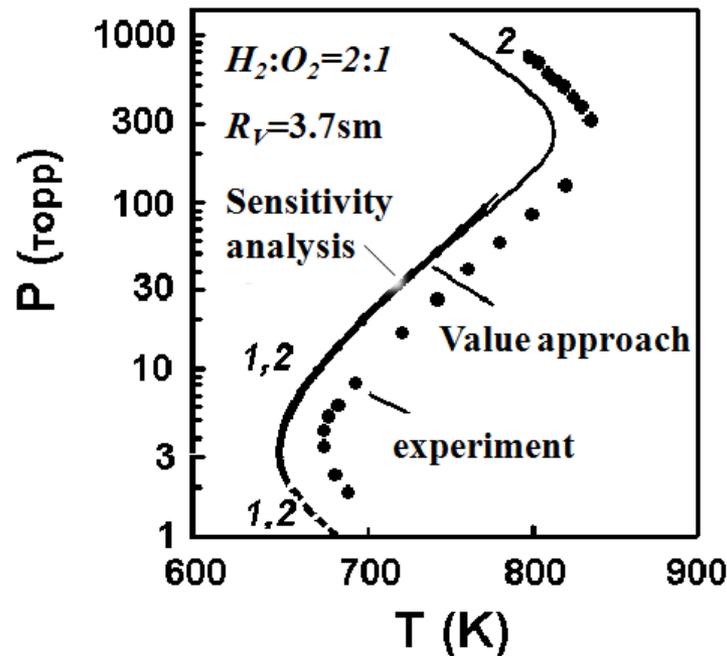
Анализ чувствительностей

$$S([\dot{H}]_{\max}, \phi) = \frac{\partial [\dot{H}]_{\max}}{\partial \phi} \frac{\phi}{[\dot{H}]_{\max}} \rightarrow \text{extrem.}$$

Ценностный подход

$$\sum \Delta[C_i] \rightarrow \text{extrem.}$$

$$\sup_{\phi} H = 0$$



1. Wu H., Cao G., Morbidelli M. *J. Phys. Chem.* 1993, v.97, p. 8422
2. Martoyan G.A., Tavadyan L.A. *Lecture notes in computer science, Springer-Verlag, 2004, v.3044, p.309.*

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ: ВОДОРОД – КИСЛОРОД ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$)

42 – отдельные стадии

9 – химических компонентов

Maas U., Warnatz J. *Combustion and Flame* (1988)v.74, p. 53-59.

Полная описательная способность кинетической модели сложной реакции не столь реальна , но это цель.

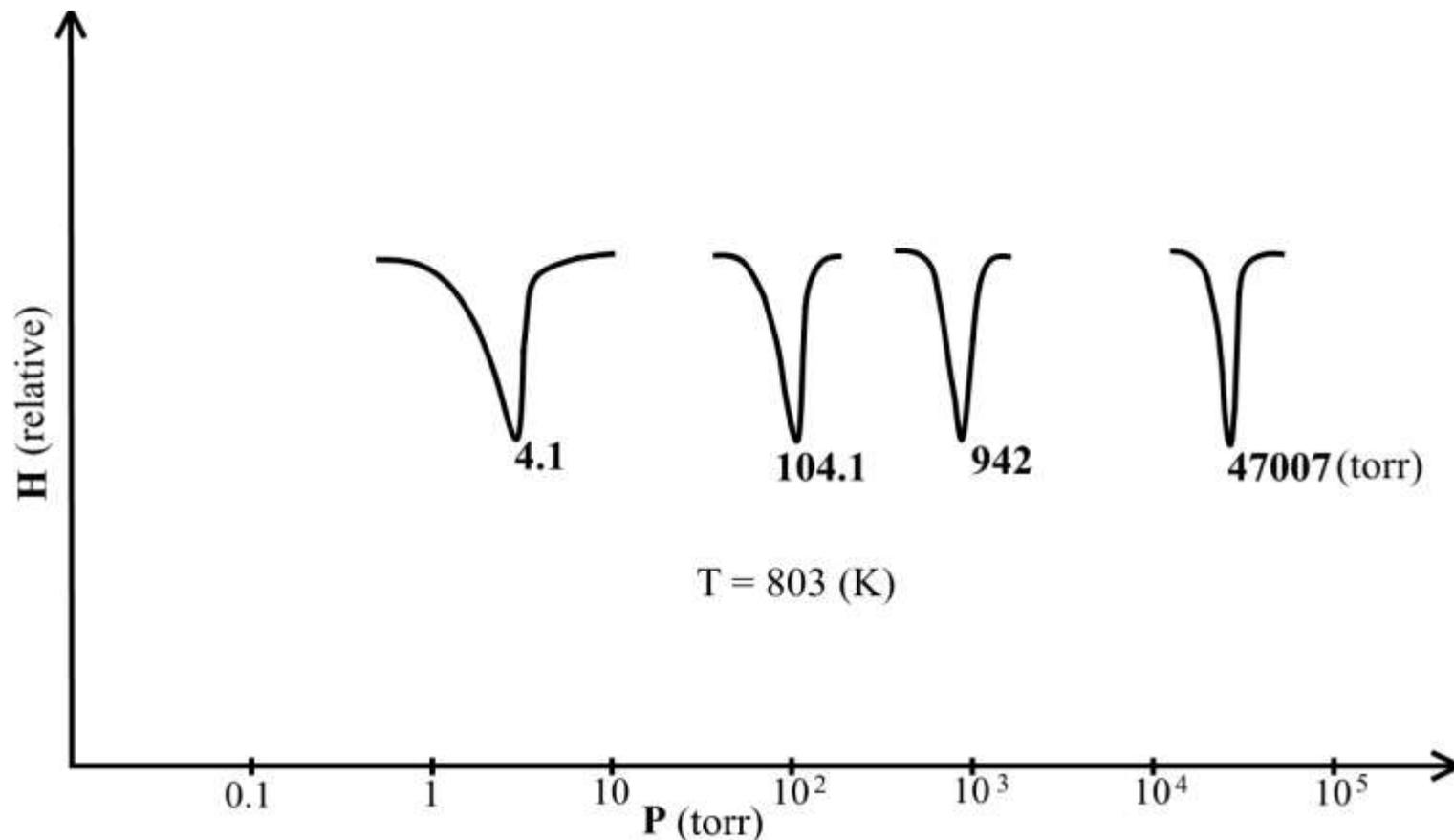
Общее (H) уравнение шестого порядка (отдельные стадии 1-3 кинетического порядка) может иметь МАХ шесть действительных физико-химически осмысленных корней уравнения

$$H = \psi_0 F + \sum_{i=1}^m \psi_i f_i (\mathbf{c}, \mathbf{k}, \Phi) = 0$$

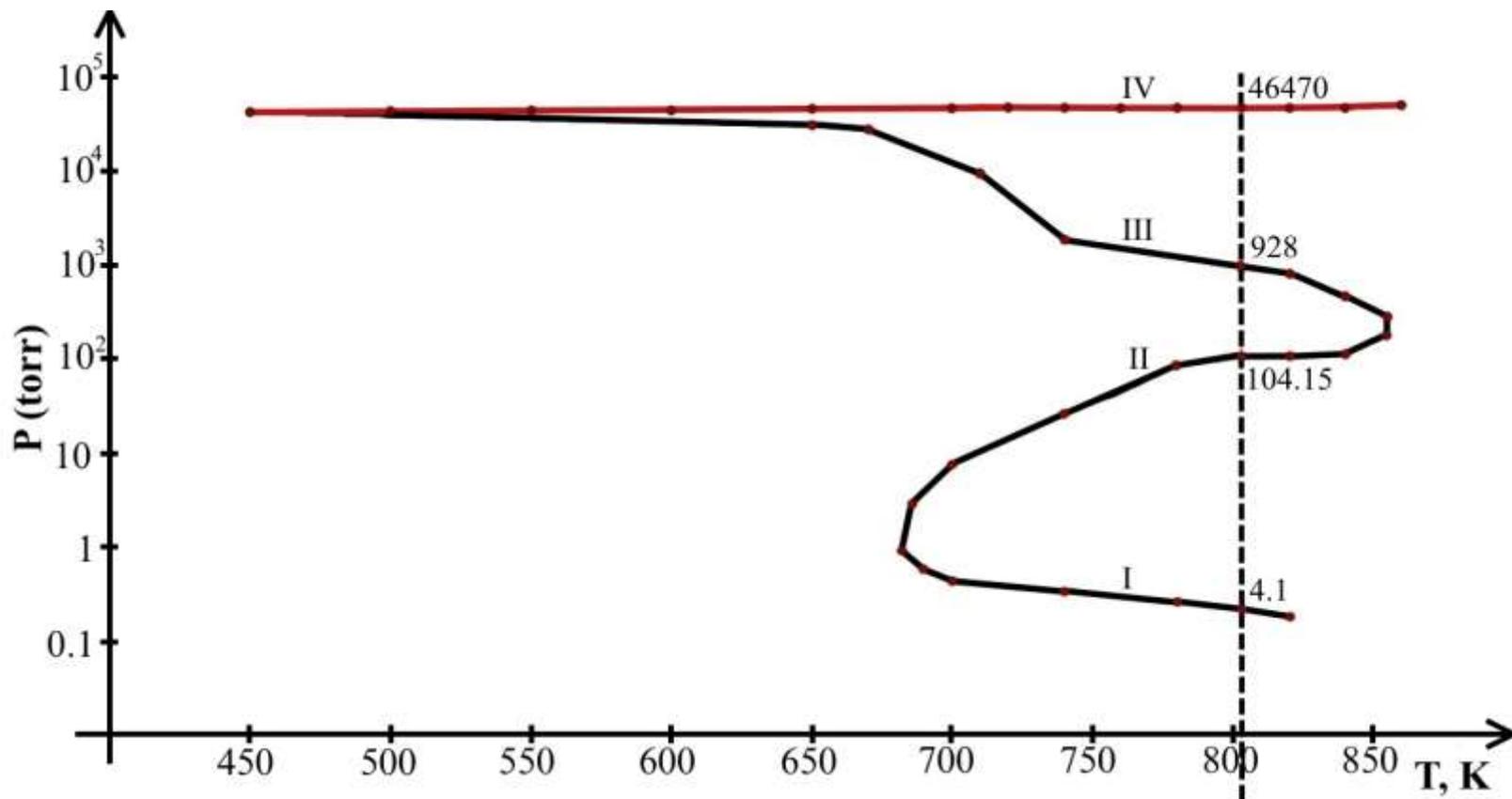
**Уравнения
пределов
воспламенения**

Имеется 6 теоретически возможных пределов (критических состояний) реакционной системы

Гамильтониан – “индикатор” критического состояния - “неустойчивости” реакционной системы !



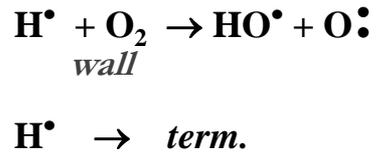
Имеется более 3-х пределов самовоспламенения в реакционной системе водород-кислород ?



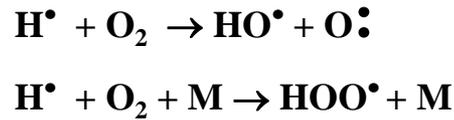
Истина существует, цель науки вести ее поиски.

Упрощенная химия пределов самовоспламенения реакционной смеси водород-кислород

I предел



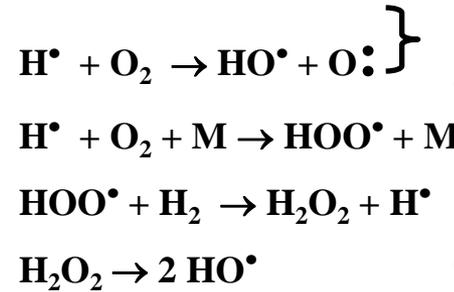
II предел



$$\Psi(\text{H}^\bullet) \gg \Psi(\text{HOO}^\bullet)$$

N.N. Semenov;
C.N. Hinshelwood

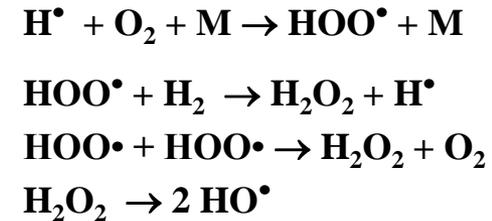
III предел



$$\Psi(\text{HOO}^\bullet) \approx \Psi(\text{H}^\bullet)$$

V.V. Azatyan;
X. Wang, C.K. Law;
Ценностный подход

IV “предел”



$$\Psi(\text{H}^\bullet) \gg \Psi(\text{HOO}^\bullet)$$

$$[\text{H}^\bullet] \ll [\text{HO}^\bullet], [\text{HOO}^\bullet]$$

Ценностный подход



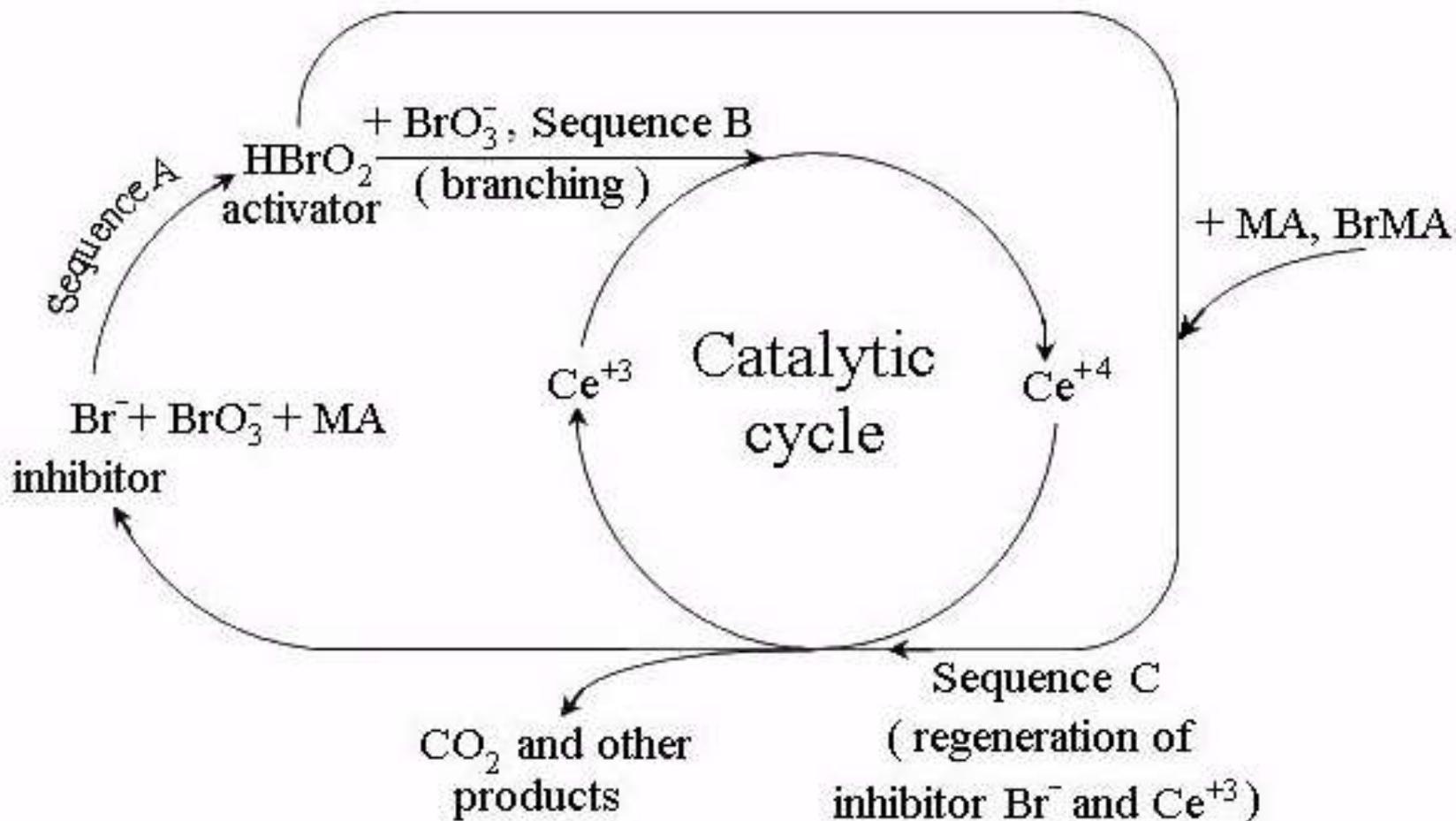
Осциллирующие реакции

Самоорганизация тесно связана с когерентностью (т.е. с синхронностью реакции во времени)



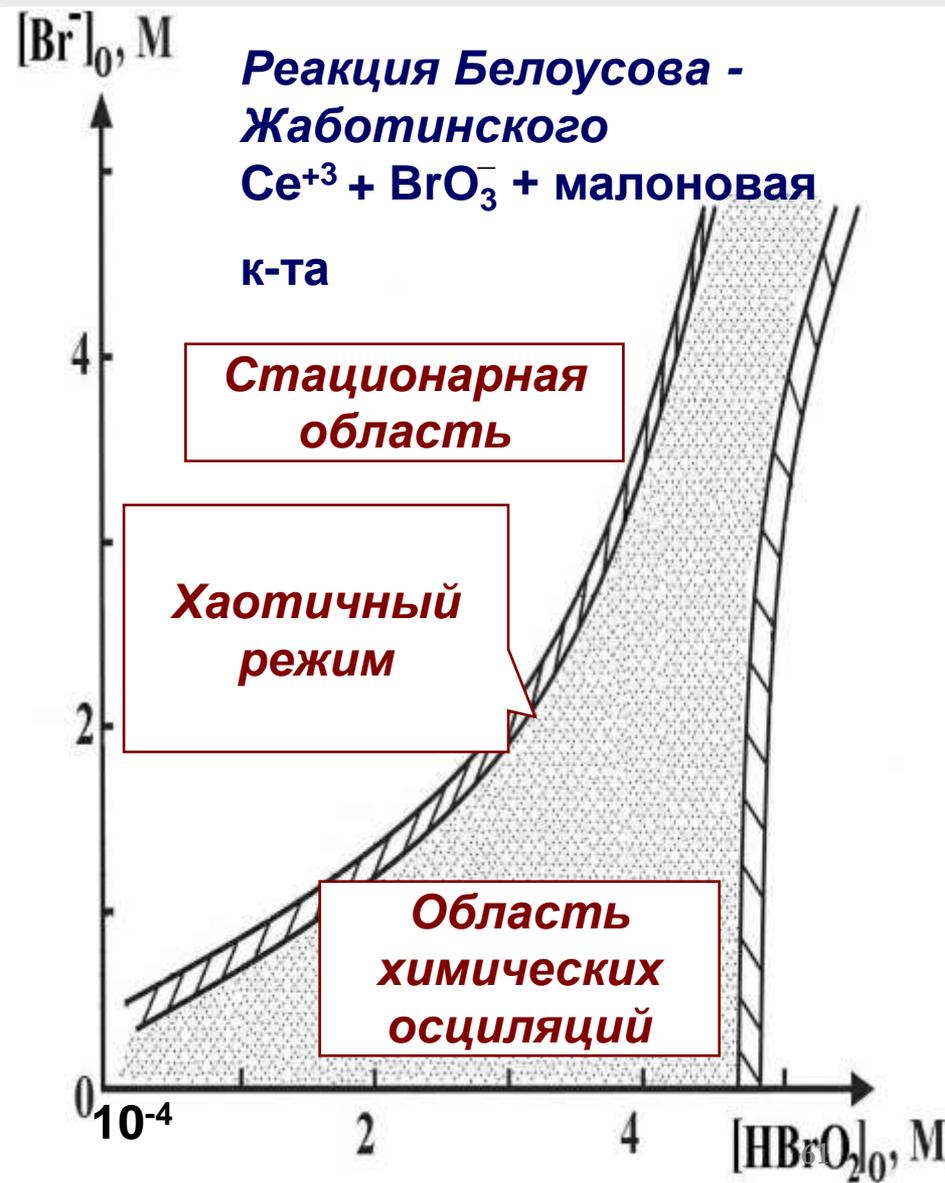
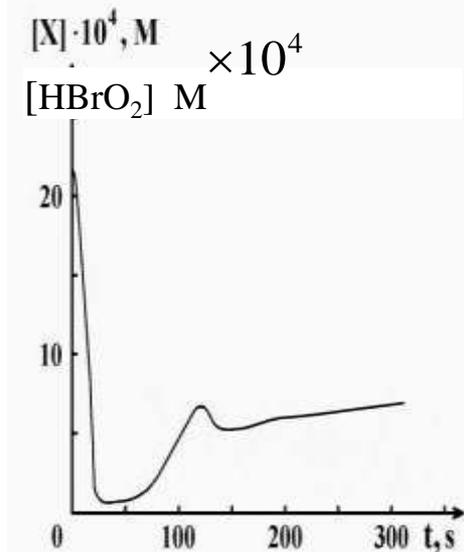
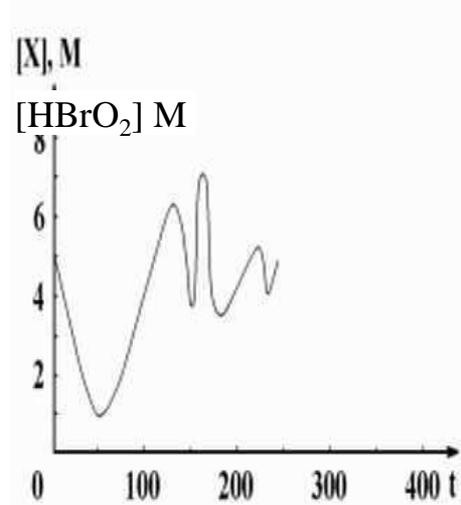
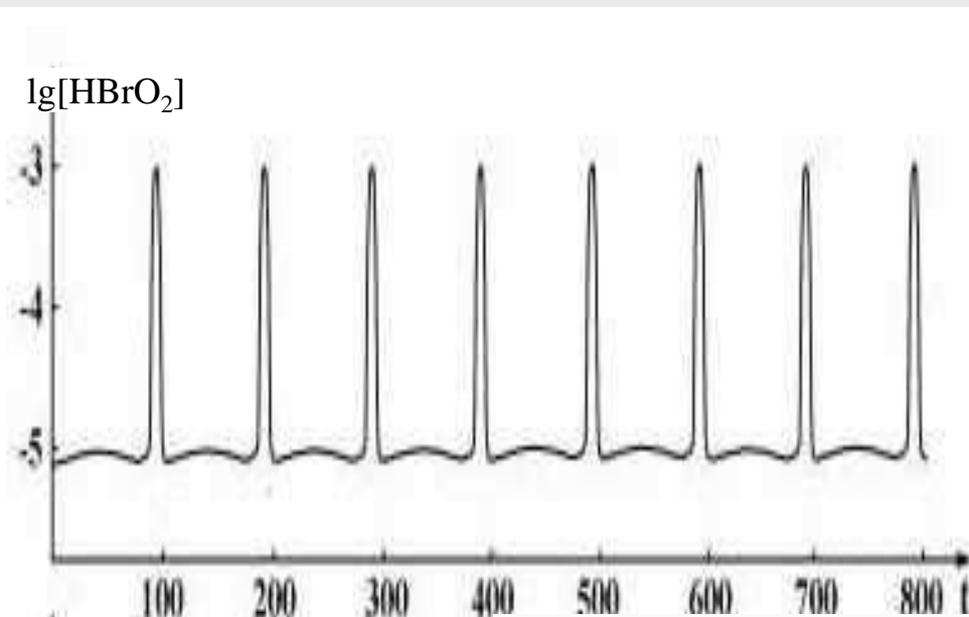
Реакция Белоусова – Жаботинского популярный пример когерентности

Упрощенная схема осцилирующей Б-Ж реакции



MA – malonic acid

Выявление критических состояний автоколебательных реакций

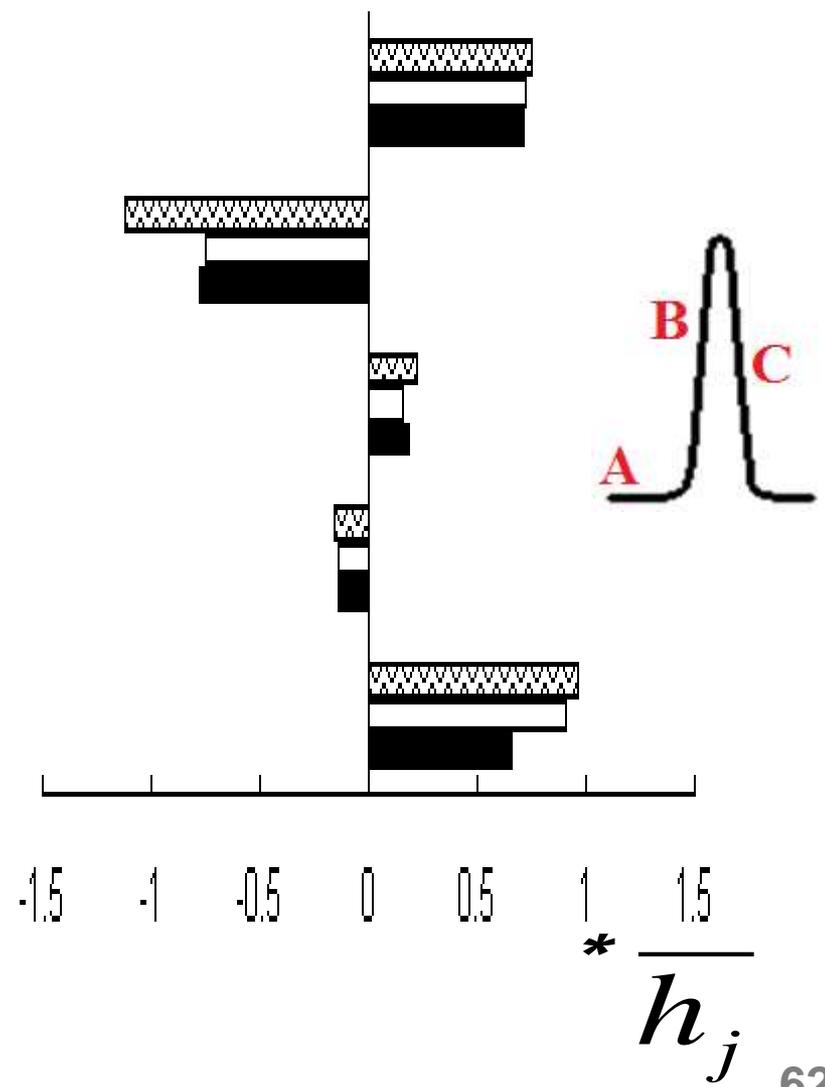
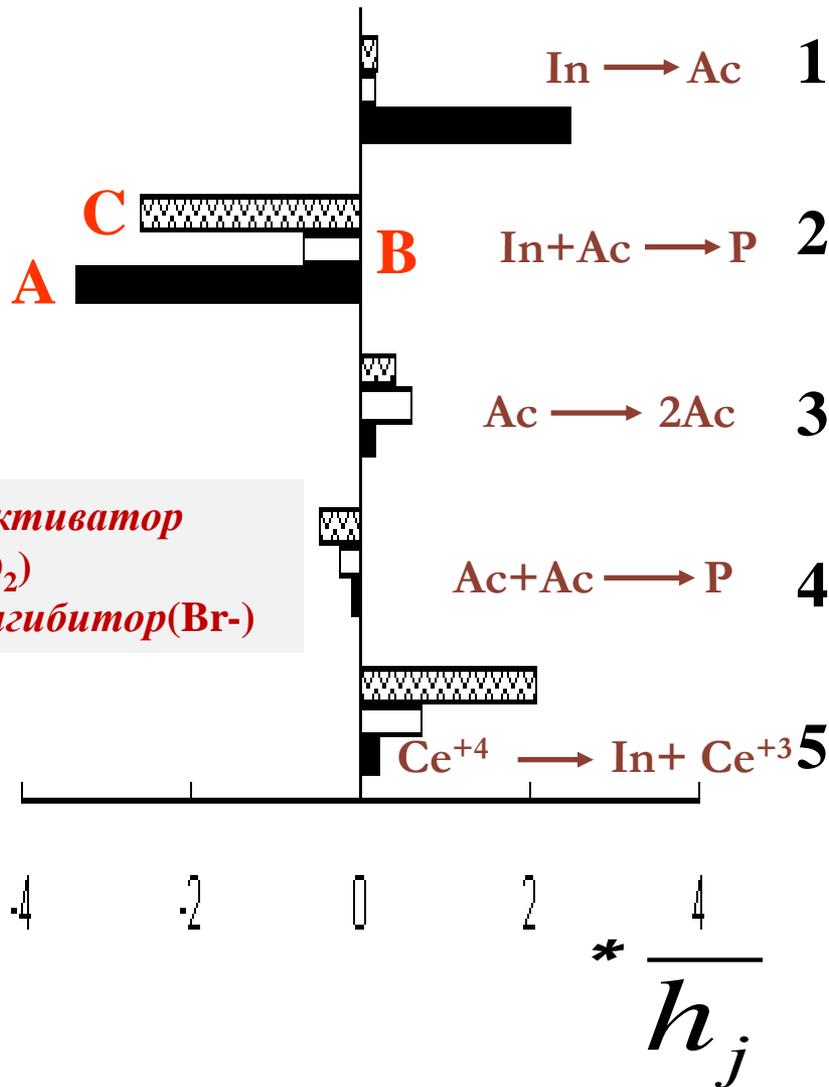


Ценностные вклады стадий в химических последовательностях А, В и С

Режим осцилляций

N

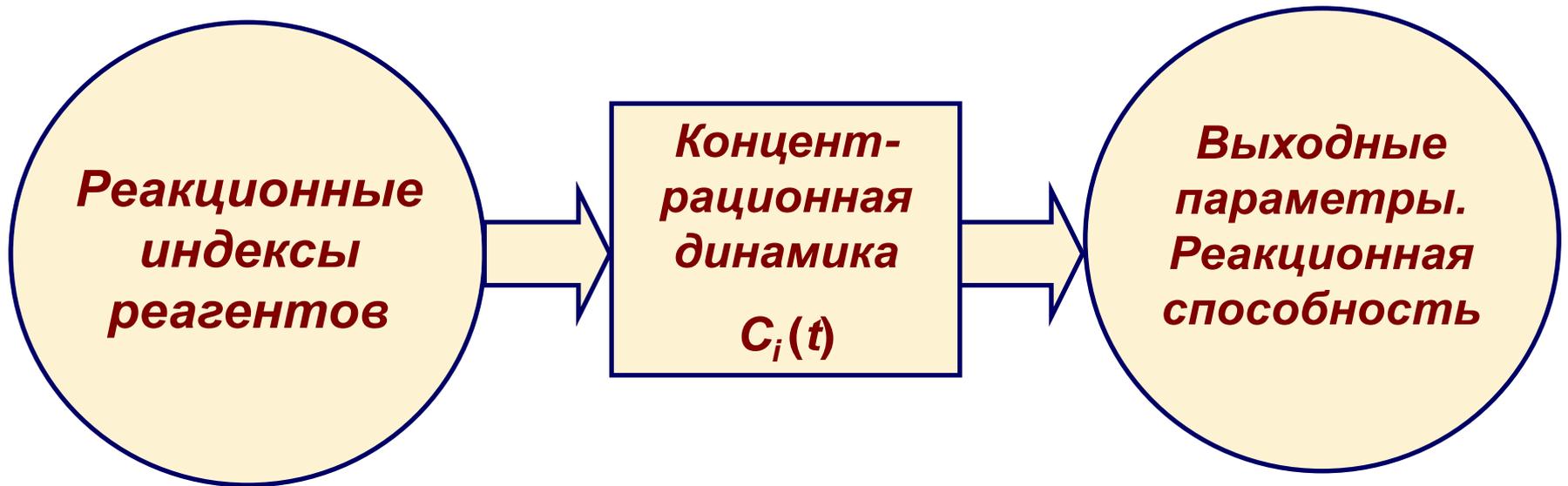
Стационарный режим



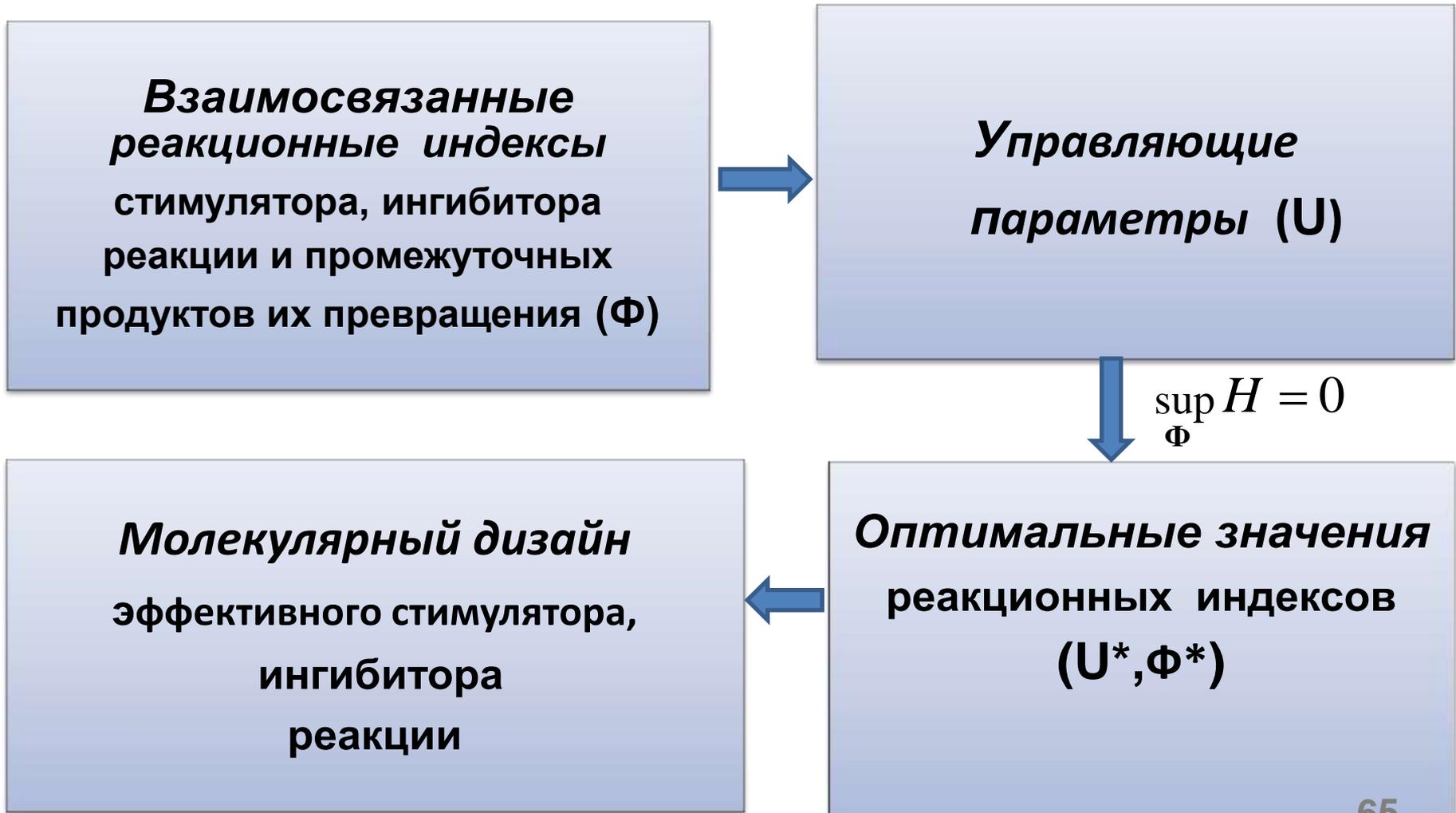
Оценка прогностической способности кинетической модели многостадийной реакции



Сложные реакции. Реакционная способность

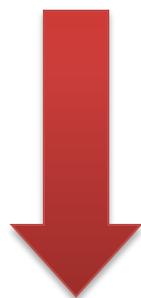


ЭФФЕКТИВНЫЕ СТИМУЛЯТОРЫ И ИНГИБИТОРЫ РЕАКЦИИ

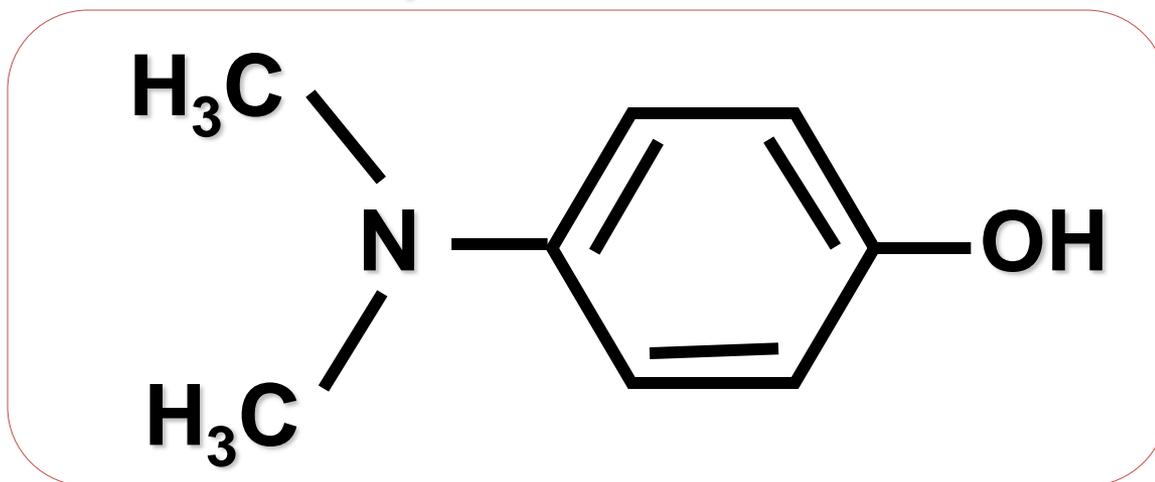


Эффективный антиоксидант

$$BDE^*(OH) = 355 \text{ кДж/моль } (\sigma^* = -0.6)$$



*Расшифровка
молекулярной
структуры*



$$([InH]_0 = 10^{-4} \div 10^{-1} \text{ M})$$

Ценностные вклады реакций с участием пара-замещенных фенолов

Номер стадии	реакции	σ^* , \bar{h}_j , пара-	\bar{h}_j , пара-
		N-диметиламинофенол -0.6 0 0.6	метилфенол -0.6 0 0.6
11	$\text{ROO}^\bullet + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}^\bullet$		
13	$\text{ROOH} + \text{InH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RO}^\bullet + \text{In}^\bullet$		
16	$\text{In}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \text{R}^\bullet$		
17	$\text{In}^\bullet + \text{ROOH} \rightarrow \text{InH} + \text{ROO}^\bullet$		

***Эффективность антиоксиданта
(стимулятора реакции) определяется его
оптимальным, системным поведением!***

Методы численного анализа кинетических моделей сложных реакций

1. Метод анализа чувствительностей отдельных стадий (выявление лимитирующих стадий)

$$S_{ij}(t) = \left(\frac{\partial c_i}{\partial k_j} \right)_t$$

2. Метод анализа скоростей стадий

$$\left| r_{ij} \right| / \sum_{ij} \left| r_{ij} \right| < \varepsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

3. Метод с применением термодинамического критерия. Вклад стадии в изменение энтропии или потенциала Гиббса химической реакции.

Численные методы анализа механизмов сложных реакций

Методы	Метод анализа термодинамических вкладов отдельных стадий	Метод анализа скоростей стадий	Метод анализа чувствительностей $S_{ij} = \partial C_i / \partial k_j$	Ценностный метод $G_i = \partial F / \partial r_j$
Характеристики				
Кинетическая значимость отдельных стадий реакции	+	+	+	+
Кинетическая значимость компонентов реакции	-	-	+	+
Целевой фактор	-	-	+	+
Выявление эффективных параметров управления	+	+	+	+
Оптимальное управление	-	-	-	+
Оценка прогностической способности кинетической модели	-	-	-	+
Выявление и анализ критических состояний реакций	-	-	+	+
Выявление молекулярного дизайна эффективного стимулятора и ингибитора реакции	-	-	-	+

Перспективы и задачи кинетического моделирования сложных химических реакций

Практическое значение определения кинетических значимостей отдельных стадий

- *“оптимизация”* механизма реакции;
- влияния компонентов реакционной системы и отдельных кинетических параметров на *целевой функционал (постановка задачи)*;
- определение эффективных параметров *оптимального управления* химическими реакциями и их временных траекторий.

Задачи расчетных процедур

- Выбор *целевого функционала - показателя качества* исследуемой реакции, функционально согласованного с численными расчетами.
- Взаимосвязь с экспериментом (*обратная связь, согласованность*).
- Использование достоверных методов численного решения систем дифференциальных уравнений математических моделей реакций.

L. A. Tavadyan
G. A. Martoyan

Analysis of
Kinetic Models
of Chemical
Reaction Systems

Value Approach

*Chemistry Research
and Applications*

NOVA

**Nova Science
Publishers,
New York, 2014**

Химическая кинетика



Спасибо за внимание!