

УДК 517.958+544.4

© М. Н. Назаров

## О ПОСТРОЕНИИ КОРРЕКТНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В рамках данной работы была построена базовая модель химической кинетики, которая использует только физически обоснованные уравнения и параметры. В частности, были преодолены три недостатка классических моделей: удалены все технические параметры, согласована размерность основных уравнений динамики и дано корректное описание термодинамики. При этом основной задачей итоговой модели была автоматизация анализа сложных реакций с разложением их на элементарные стадии. Для достижения этих целей были введены следующие упрощающие положения: постоянство объема реакционной среды, изолированность объема и преобладание жидкого агрегатного состояния.

*Ключевые слова:* химическая кинетика, катализ, моделирование биохимии.

### Введение

Существуют два основных подхода к моделированию химической кинетики. Первый подход заключается в построении *регрессионных моделей кинетики*, которые используют технические уравнения и параметры для описания динамики реакций (см. [1]).

Для простейшей реакции вида  $k_1 B_1 + k_2 B_2 \rightarrow k_3 C$  уравнение регрессионной модели имеет вид

$$rate(t) = A(T) \cdot [B_1]^{x_1} [B_2]^{x_2},$$

где  $rate(t)$  — скорость реакции,  $[B_i]$  — молярные концентрации, а  $x_1$  и  $x_2$  — свободные технические параметры, которые в общем случае могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами  $k_1$  и  $k_2$ . При этом зависимость коэффициента  $A(T)$  от температуры среды  $T$  в рамках регрессионных моделей, как правило, описывается по закону Аррениуса:

$$A(T) = a e^{-E/(RT)},$$

где  $a$  — свободный параметр,  $E$  — энергия активации реакции,  $R$  — газовая постоянная.

Изменение концентраций субстратов  $[B_i]$  постулируется в таких моделях пропорциональным скорости реакции:  $d[B_i](t) = -rate(t)dt$ . Аналогичная формула используется и для учёта изменения концентрации  $[C]$  продукта реакции:  $d[C](t) = rate(t)dt$ .

Для регрессионных моделей химической кинетики характерна ориентация на описание реакционных систем с относительно небольшим количеством реакций, а моделирование производится, как правило, с привлечением технических уравнений и параметров без акцента на механизме реакций (примеры см. в [1]). Главным достоинством такого подхода является возможность достижения оптимального соотношения между точностью и затратами на поиски параметров в узком диапазоне начальных условий.

Основным приложением регрессионных моделей кинетики являются задачи промышленной химии, поскольку для технологических процессов характерны небольшое<sup>1</sup> количество реакций и узкие диапазоны для начальных условий.

Регрессионные модели хорошо зарекомендовали себя при описании технологических процессов промышленной химии, но при этом они оказались практически не пригодными для моделирования биохимических процессов. Основными препятствиями на пути применения данных

<sup>1</sup>Количество реакций, которые протекают в отдельной фазе технологического процесса, как правило, стараются целенаправленно сократить, чтобы упростить контроль за процессом.

моделей в биохимии являются игнорирование механизмов реакций и термодинамики среды, а также использование технических коэффициентов в моделях.

Альтернативный подход к моделированию химической кинетики заключается в построении *физически строгих*<sup>2</sup> моделей. Разработка данных моделей проводилась с оглядкой на недостатки регрессионных, и, как следствие, при их составлении в явном виде учитываются механизмы реакций и термодинамика (примеры см. [2]). Однако ни одной полноценной «физически строгой» модели в рамках данного подхода создано не было, и все существующие на данный момент модели не корректны с точки зрения физики.

Рассмотрим проблемы данных моделей на конкретных примерах. Пусть простейшая реакция вида  $k_1 B_1 + k_2 B_2 \rightleftharpoons k_3 C$  является элементарной<sup>3</sup> и обратимой. Скорость протекания прямой стадии этой реакции обозначим за  $v^+$ , а энергию активации прямой стадии за  $E^+$ . Вводя по аналогии дополнительные обозначения для обратной стадии  $v^-$  и  $E^-$ , мы можем оценить количество реакций в единицу времени для прямой и обратной стадии по следующим формулам (см. формулы (1.2) в работе [2]):

$$\omega^+(t) = v^+ e^{\left(-\frac{E^+}{R \cdot T(t)}\right)} e^{k_1 \mu_{B_1}(t) + k_2 \mu_{B_2}(t)}; \quad \omega^-(t) = v^- e^{\left(-\frac{E^-}{R \cdot T(t)}\right)} e^{\sum k_3 \mu_C(t)}, \quad (1)$$

где  $\mu_s(t)$  — это химический потенциал для вещества  $s$ . В большинстве моделей данного направления для вычисления химического потенциала используется выражение  $\mu_s = \ln[s]$ , где в качестве  $[s]$  выступает молярная концентрация вещества  $[s] = \nu_s/V$ . При этом молярные концентрации ( $[B_1]$ ,  $[B_2]$  и  $[C]$ ) сами по себе, как правило, используются в таких моделях в качестве основных переменных в уравнениях динамики (см. формулы (1.5) в [2]):

$$\frac{d[B_i]}{dt} = k_i \cdot (\omega^-(t) - \omega^+(t)), \quad \frac{d[C]}{dt} = k_3 \cdot (\omega^+(t) - \omega^-(t)). \quad (2)$$

**Утверждение 1.** *Модели химической кинетики, построенные на основе уравнений (1) и (2) и применяющие в качестве основных переменных концентрации веществ, не будут корректными с точки зрения согласования уравнений динамики по размерности.*

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Нарушение согласования размерности будет наблюдаться в таких моделях даже для простейших реакций:  $B_1 + B_2 \rightarrow C$ . Уравнение для этого случая имеет вид

$$\frac{d[C]}{dt} = v^+ \cdot [B_1] \cdot [B_2] \cdot e^{\left(-\frac{E^+}{R \cdot T(t)}\right)}, \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{m}^3} \right] \neq \left[ \frac{\text{mol}^2}{\text{sec} \cdot \text{m}^6} \right]$$

В самом общем случае оценка для вероятности столкновения молекул в моделях, использующих уравнения (1) и (2), будет не безразмерной величиной, если в качестве переменных  $[B_1]$ ,  $[B_2]$  и  $[C]$  используются концентрации. Наличие размерности у вероятности столкновения молекул очевидно делает такие модели некорректными.  $\square$

Существует также альтернативный вариант для уравнений (1) и (2), в которых вместо концентраций используется объемная доля  $[s]_d$ . С точки зрения описания правых частей уравнения применение объемной доли будет корректно, так как  $[s]_d$  в первом приближении действительно задает вероятность обнаружения одной молекулы в отдельной точке объема. Однако в подобных моделях все равно остается проблема согласования уравнений по размерности.

**Утверждение 2.** *Модели химической кинетики, построенные на основе уравнений (1) и применяющие в качестве основных переменных объемные доли веществ  $[s]_d$ , не будут корректными с точки зрения согласования уравнений динамики по размерности.*

<sup>2</sup>Под физической строгостью подразумевается отсутствие технических уравнений и коэффициентов и формальное обоснование для всех уравнений модели.

<sup>3</sup>Химическую реакцию будем называть элементарной, если она протекает без промежуточных стадий (подробнее о природе элементарных реакций см. [3, глава 3]).

Доказательство. Уравнения динамики (2) для данного случая будут иметь вид

$$\frac{d[B_i]_d}{dt} = k_i \cdot (\omega^-(t) - \omega^+(t)), \quad \frac{d[C]_d}{dt} = k_3 \cdot (\omega^+(t) - \omega^-(t)),$$

а в качестве химического потенциала будет использована объёмная доля  $\mu_s = \ln[s]_d$  вещества. В этом случае в левой части уравнений будут стоять проценты в единицу времени, а в правой — число молекул в единицу времени, что делает итоговую модель некорректной.  $\square$

Вторым недостатком всех существующих моделей данного направления является чрезвычайно грубое описание термодинамики (см. вторую формулу из блока (1.5) работы [2]):

$$c_p \frac{d[T]}{dt} = (\omega^+(t) - \omega^-(t)) \cdot (E^-(t) - E^+(t)).$$

Проблему создает коэффициент теплоемкости  $c_p$ , который в большинстве моделей данного направления полагается константой. При этом модели, использующие аддитивную формулу для подсчета теплоемкости через молярные или удельные теплоемкости, тоже далеки от физической строгости, так как без учета всех возможных промежуточных продуктов элементарных стадий реакций у раствора будет «избыточная теплоемкость».

Недостатки классических моделей удалось преодолеть в рамках данной работы. Для достижения требуемой степени строгости заглавная модель уделяет особое внимание формальному обоснованию своих уравнений, а также их согласованию по размерности. В частности, делается акцент на полном моделировании механизмов реакций: разложении всех сложных реакций на элементарные стадии. Как непосредственное следствие модель может быть использована для автоматизации анализа механизмов реакций. В дополнение к этому становится возможным формально обосновать использование аддитивной формулы для общей теплоемкости системы, так как в модели учитывается вклад всех возможных промежуточных продуктов реакций.

Наличие физического смысла у параметров позволяет гарантировать, что их значения могут быть экспортированы из моделей малой размерности в более крупные модели. Таким образом, становится целесообразным создавать базы данных из универсальных параметров и использовать их для ускорения формализации систем с большим числом реакций.

Поскольку данная модель позиционируется как базовая<sup>4</sup>, то для упрощения формализации рассматриваться будут только изолированные гомогенные среды идеального смешения с преобладанием жидкости в качестве основного агрегатного состояния.

## § 1. Описание модели

При построении данной модели мы пренебрегаем:

1. Распределением молекул в объеме;
2. Конечной скоростью рассеивания тепловой энергии;
3. Обменом веществом и энергией с внешней средой и изменением давления;
4. Фазовыми переходами между агрегатными состояниями;
5. Сложными реакциями  $r$  (все реакции считаются элементарными).

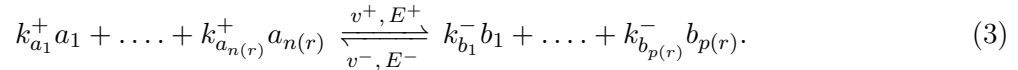
**Определение 1.** Произвольную элементарную химическую реакцию  $r$  будем задавать набором  $r = (K_A^+, A, E^+, v^+, v^-, E^-, B, K_B^-)$ , где

- $A = \{a_1, \dots, a_{n(r)}\}$  — множество субстратов реакции;
- $B = \{b_1, \dots, b_{p(r)}\}$  — множество продуктов реакции;

<sup>4</sup>Базовая модель должна быть легко обобщаемой и при этом давать физически строгое описание исследуемому процессу в изоляции от всех внешних факторов.

- $K_A^+ = (k_{a_1}^+, \dots, k_{a_{n(r)}}^+)$  — набор стехиометрических коэффициентов для субстратов;
- $K_B^- = (k_{b_1}^-, \dots, k_{b_{p(r)}}^-)$  — набор стехиометрических коэффициентов продуктов реакции;
- $E^+ \geq 0$  ( $E^- \geq 0$ ) — энергия активации прямой (обратной) реакции;
- $v^+ > 0$  ( $v^- \geq 0$ ) — элементарная<sup>5</sup> скорость прямой (обратной) реакции.

Химическую реакцию, которая ассоциирована с  $r$ , можно схематично представить в виде



**Замечание 1.** Для реакции  $r = (K_A^+, A, E^+, v^+, v^-, E^-, B, K_B^-)$  допускается использование обозначений:  $A(r), E^+(r), v^+(r), k_{a_i}^+(r)$  и так далее, как обращение к исходной записи.

**Замечание 2.** Вероятность инициации произвольной реакции  $r$  при условии столкновения реагентов будет выражаться исключительно по закону Аррениуса<sup>6</sup> как  $e^{-(E^+(r)/RT)}$ , где  $R$  — это газовая постоянная.

Для определения динамики модели в первую очередь нужно привести полный список переменных и параметров модели.

Базовые параметры модели:

- $V$  и  $P$  — объем пространства и давление в объеме;
- $S = \{s_1, \dots, s_m\}$  — множество независимых реагентов.

Зависимые параметры:

- $I = \{i_1, \dots, i_n\}$  — множество промежуточных продуктов;
- $R = \{r_1, \dots, r_k\}$  — множество<sup>7</sup> реакций;
- $\rho_{s_1}^\nu(T), \dots, \rho_{s_m}^\nu(T)$  — молярные плотности независимых реагентов как функции<sup>8</sup> от температуры  $T$ ;
- $\rho_{i_1}^\nu(T), \dots, \rho_{i_n}^\nu(T)$  — молярные плотности промежуточных продуктов;
- $c_{s_1}^\nu(T), \dots, c_{s_m}^\nu(T)$  — молярные теплоемкости независимых реагентов;
- $c_{i_1}^\nu(T), \dots, c_{i_n}^\nu(T)$  — молярные теплоемкости промежуточных продуктов.

Модельные переменные:

- $\bar{\nu}_s(t) = (\nu_{s_1}(t), \dots, \nu_{s_m}(t))$  — количество вещества независимых реагентов;
- $\bar{\nu}_i(t) = (\nu_{i_1}(t), \dots, \nu_{i_n}(t))$  — количество вещества промежуточных продуктов;
- $T(t)$  — температура в рассматриваемом объеме.

<sup>5</sup>По определению при постоянных условиях среды и при гарантированном столкновении всех субстратов с энергией выше энергии активации прямая (обратная) реакция протекает за время  $1/v^+$  ( $1/v^-$ ).

<sup>6</sup>Если для некоторой реакции  $r$  экспериментально наблюдается нарушение этого закона, то это означает, что реакцию  $r$  нельзя рассматривать в изоляции от других реакций, конкурирующих с  $r$  по реагентам.

<sup>7</sup>Для любой реакции  $r_i \in R$  должны одновременно выполняться два условия:  $A(r_i) \subseteq S \cup I$  и  $B(r_i) \subseteq S \cup I$ .

<sup>8</sup>Как функция от температуры будет описываться только плотность жидкости. Для твердых тел пренебрегаем зависимостью плотности от температуры, а для газов вместо обычной плотности используем критическую, равную плотности жидкости при температуре испарения данного вещества.

Общий вид уравнений для динамики молекул следующий:

$$\forall p \in S \cup I \quad \frac{d\nu_p}{dt} = New_p(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) - Lost_p(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T). \quad (4)$$

В уравнении (4) величина  $New_p(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$  задает прирост, а  $Lost_p(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$  — потерю количества вещества молекул  $p$  в единицу времени.

Обозначим *число реакций*  $r$  в единицу времени за  $\omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$ , а *число обратных для  $r$  реакций* в единицу времени по аналогии за  $\omega_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$ .

Для произвольной молекулы  $p \in A(r)$ , если реакция  $r$  протекает в прямом направлении, то в ходе реакции  $r$  будет израсходовано ровно  $k_p^+(r)$  молекул  $p$ , что эквивалентно  $k_p^+(r)/N_A$  молям вещества, где  $N_A$  — число Авогадро. Дополнительно рассматривая вариант, когда реакции протекают в обратном направлении, а также учитывая случай  $p \in B(r)$ , получаем формулы для прироста и потери количества вещества  $p$ :

$$Lost_p(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = \sum_{\substack{r \in R: \\ p \in A(r)}} \frac{k_p^+(r)}{N_A} \cdot \omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) + \sum_{\substack{r \in R: \\ p \in B(r)}} \frac{k_p^-(r)}{N_A} \cdot \omega_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T), \quad (5)$$

$$New_p(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = \sum_{\substack{r \in R: \\ p \in A(r)}} \frac{k_p^+(r)}{N_A} \cdot \omega_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) + \sum_{\substack{r \in R: \\ p \in B(r)}} \frac{k_p^-(r)}{N_A} \cdot \omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T). \quad (6)$$

Для произвольной экзотермической реакции  $r$ , если она протекает в прямом направлении, то в ходе реакции будет выделено  $E^-(r) - E^+(r)$  количество теплоты, что эквивалентно повышению температуры среды на  $(1/C) \cdot (E^-(r) - E^+(r))$  градусов, где  $C$  — теплоемкость среды. Аналогично для эндотермических реакций будет наблюдаться понижение температуры среды на ту же величину. Рассмотрев альтернативный вариант, когда реакции протекают в обратном направлении, а также учитывая замкнутость модели, получаем выражение для динамики температуры:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)} \cdot \sum_{r \in R} (E^-(r) - E^+(r)) \cdot (\omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) - \omega_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)). \quad (7)$$

Так как модель пренебрегает конечной скоростью рассеивания тепловой энергии (упрощающее положение 2), то применение формулы (7) физически обосновано.

Поскольку в модели учитываются все возможные промежуточные продукты  $i \in I$ , которые могут возникать в реакционной системе в отдельный момент времени, то теплоемкость среды  $C(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$  может быть вычислена по аддитивному закону:

$$C(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = \sum_{s \in S} c_s^\nu(T) \cdot \nu_s + \sum_{i \in I} c_i^\nu(T) \cdot \nu_i. \quad (8)$$

**Замечание 3.** В общем случае теплоемкость промежуточного продукта  $i$ , составленного из двух молекул  $s_1$  и  $s_2$ , не будет равна сумме их теплоемкостей:  $c_i^\nu \neq c_{s_1}^\nu + c_{s_2}^\nu$ . При этом даже если в растворе установилось равновесие, то в нем все равно могут протекать быстро обратимые реакции, а полученные в результате этих реакций короткоживущие промежуточные продукты будут вносить существенный вклад в общую теплоемкость (8) раствора.

Частоту, с которой все субстраты для реакции  $r$  сходятся в отдельной точке объема, обозначим  $\Phi_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$ , а частоту, с которой в отдельной точке сходятся все продукты реакции, обозначим по аналогии  $\Phi_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$ . Тогда параметры  $\omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$  и  $\omega_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$  могут быть найдены с использованием следующих формул:

$$\omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = v^+(r) \cdot e^{-\frac{E^+(r)}{R \cdot T}} \cdot \Phi_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T), \quad (9)$$

$$\omega_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = v^-(r) \cdot e^{\frac{-E^-(r)}{R \cdot T}} \cdot \Phi_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T). \quad (10)$$

Действительно, перемножив вероятность активации реакции  $e^{\frac{-E^+(r)}{R \cdot T}}$  на частоту соударения реагентов  $\Phi_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$ , мы получаем частоту инициации реакции  $r$ , а умножив ее на элементарную скорость  $v^+(r)$ , — число реакций, протекающих в единицу времени:  $\omega_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T)$ . Вероятность обнаружения одной молекулы  $s$  в отдельной точке объема можно оценить как  $\nu_s/(V \cdot \rho_s^\nu(T))$ , так как, согласно упрощению, молекулы в модели распределены равномерно и отдельная молекула считается точечным объектом (положение 1). После возведения этой вероятности в степень  $k_s$  получится частота столкновения  $k_s$  молекул  $s$  в отдельной точке объема. Перемножая по всем субстратам (продуктам) реакции  $r$ , получаем формулы:

$$\Phi_r^+(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = \prod_{j=1}^{n(r)} \left( \frac{\nu_{a_j}}{V \cdot \rho_{a_j}^\nu(T)} \right)^{k_{a_j}^+(r)}, \quad (11)$$

$$\Phi_r^-(\bar{\nu}_s, \bar{\nu}_i, T) = \prod_{j=1}^{p(r)} \left( \frac{\nu_{b_j}}{V \cdot \rho_{b_j}^\nu(T)} \right)^{k_{b_j}^-(r)}. \quad (12)$$

## § 2. Анализ модели

**Утверждение 3.** *Итоговая система обыкновенных дифференциальных уравнений (4)–(12) для переменных  $\bar{\nu}_s(t)$ ,  $\bar{\nu}_i(t)$  и  $T(t)$  будет удовлетворять условиям теоремы о существовании и единственности решения задачи Коши.*

**Доказательство.** Поскольку явной зависимости от времени  $t$  как от свободной переменной в правой части системы нет, то можно считать, что непрерывность по  $t$  выполняется. Относительно переменных  $\bar{\nu}_s(t)$ ,  $\bar{\nu}_i(t)$  правая часть системы будет удовлетворять условию Липшица<sup>9</sup>, так как единственное вхождение этих переменных в уравнения — это зависимость типа  $\nu_s^k$  в уравнениях (11) и (12), а также линейная в уравнении (8). При этом постулируется, что для любого момента времени  $t$  будет верно  $\exists s : \nu_s(t) > 0$ , что автоматически предотвращает некорректное значение теплоемкости  $C(t) = 0$ . Для измерения температуры  $T(t)$  по умолчанию используется шкала Кельвина, и поэтому  $\exp\left(\frac{-E}{R \cdot T(t)}\right)$  не достигает разрыва ввиду недостижимости абсолютного нуля по Кельвину. Единственная функциональная зависимость, для которой потенциально возможны разрывы первого рода — это молярные плотности  $\rho_s^\nu(T)$ . Для предотвращения разрывов в первую очередь постулируем, что различные фазовые состояния одного вещества будут в рамках модели считаться условно разными молекулами. Дополнительно вместо обычной плотности для газового состояния вещества будем использовать критическую плотность  $\rho_s^\nu(T_c)$  при температуре кипения  $T_c$  данного вещества. В этом случае, благодаря упрощающему положению 3 и положительности функции плотности  $\rho_s^\nu(T) > 0$ , функциональная зависимость  $1/\rho_s^\nu(T)$  будет удовлетворять условию Липшица.  $\square$

**Утверждение 4.** *Модель (4)–(12) является физически обоснованной.*

**Доказательство.** Во-первых, учёт всех возможных промежуточных реакционных стадий в модели позволяет использовать аддитивную формулу для теплоёмкости (8) без возникновения у раствора «избыточной теплоемкости».

Во-вторых, в рамках (4)–(12) было в явном виде введено ограничение<sup>10</sup> на объем реакционного пространства, которое позволяет (см. формулы (11) и (12)) посчитать объемную долю как функцию от количества вещества  $[s]_d = \nu_s/(V \cdot \rho_s^\nu)$ , и тем самым снимает проблему о согласовании размерностей в основных уравнениях динамики.  $\square$

<sup>9</sup>Напомним, что для функции  $f(x)$  достаточно дифференцируемости, чтобы она удовлетворяла условию Липшица в рассматриваемой точке.

<sup>10</sup>Объем реакционной среды  $V$  считается постоянным и включается в параметры модели.

### § 3. Специфика практического применения модели

Перед тем, как переходить непосредственно к описанию задач, которые можно решить с помощью модели (4)–(12), введем несколько специальных терминов.

**Определение 2.** Химическую реакцию будем называть *элементарной*, если она протекает без промежуточных стадий (подробнее см. [3, глава 3]).

**Определение 3.** *Сложной* будем называть реакцию, которую можно разбить<sup>11</sup> на несколько последовательно протекающих элементарных (см. [3, глава 5]).

**Определение 4.** *Формализованной моделью* назовем  $M = (Wp, \mathfrak{F})$ , где  $Wp$  — это набор параметров модели, а  $\mathfrak{F}$  — это уравнения динамики (4)–(12). Формализацией будем называть поиск параметров  $Wp$  для известного множества независимых реагентов  $S = S(Wp)$ .

Основной задачей, которую позволяет решать модель (4)–(12), является иерархическая формализация крупных реакционных систем. Данный процесс для системы реагентов  $S$  сводится к разбиению  $S$  на мелкие компоненты  $S = S_1 \cup S_2 \cup \dots \cup S_k$  с последующим поиском параметров для  $S_i$  и их экспортированием в итоговую модель для  $S$ . Как это уже было отмечено во введении, для того чтобы параметры могли быть экспортированы из моделей малых размерностей в более крупные, требуется полностью освободить модельный формализм от технических уравнений и параметров.

**Замечание 4.** Для сложных реакций из-за наличия промежуточных стадий и альтернативных реакционных путей не представляется возможным формализовать в виде констант параметры  $v^+(r)$ ,  $E^+(r)$  и  $v^-(r)$ ,  $E^-(r)$ . Как следствие, для того чтобы гарантировать отсутствие технических параметров в модели (4)–(12) было введено упрощающее положение 5.

Для проведения иерархической формализации в первую очередь необходимо создать базу данных для параметров  $Wp$ , индексруемую<sup>12</sup> множеством независимых реагентов. Один из возможных вариантов алгоритма иерархической формализации для произвольного множества независимых реагентов  $S$  представлен в виде следующих шести этапов.

**Этап 1:** Осуществляем разбиение всего множества независимых реагентов  $S$  на более мелкие множества  $S = S_1 \cup S_2 \cup \dots \cup S_k$ , такие что  $\forall i |S_i| = 6$  (то есть каждое  $S_i$  содержит шесть молекул). Поскольку в элементарных реакциях могут участвовать не более чем три продукта или три субстрата (см. подробнее [3], глава 3), то потребуем, чтобы для любых трех веществ  $\forall s, \acute{s}, s^* \in S$  нашлось бы такое  $S_i$ , что все три вещества входят в него одновременно:  $\exists S_i : s, \acute{s}, s^* \in S_i$ .

**Этап 2:** Для каждого  $S_i$  осуществим поиск в базе данных такого набора параметров  $Wp^*$ , что  $S(Wp^*) \supseteq S_i$ . Если такая запись в базе данных имеется, то можно считать, что  $S_i$  уже формализовано. Для получения  $Wp_i$  достаточно будет копировать те реакции, которые совпадают по продуктам и реагентам с молекулами из  $S_i$  или же с промежуточными продуктами  $I(S_i)$ , которые получаются только в результате реакций молекул из  $S_i$ , то есть такие  $r \in R(Wp^*) : A(r) \cup B(r) \subseteq S \cup I(S_i)$ . Если для некоторого  $S_i$  не удалось найти ни одной подходящей записи в базе данных, то переходим к этапу 3, а иначе сразу к этапу 6.

**Этап 3:** Для каждого множества  $S_i$ , которое не удалось формализовать на прошлом этапе, будем искать в базе данных все наборы параметров  $Wp_1^*, \dots, Wp_l^*$  такие, что в множестве  $S(Wp_j^*)$  содержатся хотя бы два общих с  $S_i$  реагента:  $|S_i \cap S(Wp_j^*)| \geq 2$  и копировать все реакции, в которых участвуют  $S_i$  и производные от них промежуточные продукты в  $R(Wp_i)$ , формируя начальное приближение для  $Wp_i$ .

<sup>11</sup>При этом разбиение не обязательно должно быть единственным. Для сложных реакций вполне допустимо существование альтернативных реакционных путей.

<sup>12</sup>Отдельная запись параметров  $Wp$  в базе данных однозначно определяется множеством  $S(Wp)$  независимых реагентов.

**Этап 4:** Используя начальные приближения для  $Wp_i$ , полученные на третьем этапе, будем варьировать множества  $I(Wp_i)$  и  $R(Wp_i)$ , добавляя и удаляя гипотетические<sup>13</sup> реакции и промежуточные продукты. Как только в ходе данной вариации удалось описать динамику экспериментальных данных с ошибкой меньше наперед заданного  $\varepsilon$ , переходим к этапу 5.

**Этап 5:** Для каждого  $Wp_i$  проверяем найденные значения, ставя контрольные эксперименты с реагентами  $S_i$  (на разные начальные концентрации и разные диапазоны температур). Если модель проходит контрольное тестирование, то принимаем гипотезу о механизме реакции для  $S_i$  и заносим параметры  $Wp_i$  в базу данных. В случае экспериментального опровержения гипотезы возвращаемся к этапу 4.

**Этап 6:** После завершения формализации для разложения  $S = S_1 \cup S_2 \cup \dots \cup S_k$ , где  $\forall i |S_i| = 6$  мы можем считать объединение всех параметров  $Wp_i$  начальным приближением для  $Wp$ . Продолжаем процесс иерархической формализации, рассматривая разбиение  $S$  на более крупные множества  $\forall i |S_i| = 7$  и возвращаясь к этапу 2. Процесс рекурсивно будем продолжать, постепенно повышая размеры  $S_i$  до тех пор, пока  $|S_i| \neq |S|$ .

С помощью механизма иерархической формализации в самом общем случае решается задача масштабирования моделей с реакционных систем малой размерности до произвольно больших. При этом итоговая модель для набора молекул  $S$  будет давать не только количественное описание динамики реакционной системы (как для стандартной кинетической модели), но и гипотезу о реакционном механизме сложных реакций, которые могут протекать в данной системе. Это достигается благодаря физической строгости при определении всех уравнений и параметров, что принципиально отличает модель (4)–(12) от моделей [1] и [2].

#### § 4. Заключение

Для базовой модели (4)–(12) можно предложить как минимум три альтернативы, если вместо количества вещества  $\nu_s(t)$  использовать численности молекул, концентрации или объемные доли молекул.

Вариантов построения обобщений для базовой модели гораздо больше, и мы упомянем лишь часть из них для примера. Первое и наиболее очевидное обобщение можно сделать, если отказаться от упрощающего положения 3 и ввести аддитивную поправку в уравнения (4) и (7) для описания притока/оттока вещества и теплоты из-за границы модели.

Другой вариант обобщения базовой модели сводится к учету распределения молекул в пространстве, а также диффузии вещества и переноса тепла в объеме. Для этого вместо использования стандартных уравнений в частных производных для диффузии и переноса тепла можно применить схему изложенную в [4], которая позволяет ограничиться системами обыкновенных дифференциальных уравнений за счет увеличения числа переменных и аддитивных поправок в исходную систему. Фактически, при использовании упомянутой схемы исходное пространство разбивается на элементарные ячейки, и для каждой элементарной ячейки используются усредненные уравнения (4)–(12), в которые вносится аддитивная поправка, учитывающая обмен веществом с соседними ячейками.

Третий вариант обобщения можно получить, если заменить формулы (11) и (12) для частот столкновения продуктов реакций на более точные формулы, учитывающие размеры молекул и их относительную подвижность.

Четвертый вариант обобщения заключается в переходе от рассмотренной базовой модели (4)–(12) для элементарных реакций к производной модели для сложных реакций  $r = (K_A^+, A, E^+, v^+, C, In, v^-, E^-, B, K_B^-)$ , где  $C = \{c_1, \dots, c_p\}$  — это множество катализаторов реакции,  $In = \{in_1, \dots, in_k\}$  — это множество ингибиторов реакции, а  $E^+, v^+, v^-, E^-$  будут функциями от концентраций ингибиторов и катализаторов. Определить характер зависимостей  $E^+, v^+, v^-, E^-$  от концентраций (или количества вещества)  $C$  и  $In$ , опираясь на чисто теоретические соображения, невозможно. Однако это можно сделать с привлечением базовой

<sup>13</sup> Для данного этапа актуальной задачей является поиск оптимального алгоритма для перебора реакционных механизмов.



модели (4)–(12), составленной для реакционной системы из субстратов, продуктов, катализаторов и ингибиторов данной реакции:  $S = A \cup B \cup C \cup In$ . Вначале производится иерархическая формализация физически строгой базовой модели, а затем ее подробный формализм используется для оценки усредненных зависимостей  $E^+$ ,  $v^+$ ,  $v^-$ ,  $E^-$  производной технической модели для сложной реакции.

Автор выражает благодарность А. В. Решетникову и Н. В. Суворовой за критические замечания и помощь в корректировке статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kenneth A. Chemical kinetics, the study of reaction rates in solution. VCH Publishers, 1991. 496 p.
2. Слин'ко М.Г., Зеленьяк Т.И., Акрамов Т.А., Лаврентьев М.М., Шеплев В.С. Нелинейная динамика каталитических реакций и процессов (обзор) // Матем. моделирование. 1997. Т. 9. № 12. С. 87–109.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
4. Назаров М.Н. Обобщение усредненных моделей с введением трехмерного пространства // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2011. Т. 25. № 4. С. 110–117.

Поступила в редакцию 20.04.2012

Назаров Максим Николаевич, ассистент, кафедра высшей математики 1, Московский институт электронной техники, 124498, Россия, Москва; Зеленоград, проезд 4806, д. 5.  
E-mail: nazarov-maximilian@yandex.ru

*M. N. Nazarov*

#### On the construction of correct mathematical model of chemical kinetics

*Keywords:* chemical kinetics, catalysis, biochemistry modelling.

Mathematical Subject Classifications: 92E20

For the purposes of this paper, the basic model of chemical kinetics, which uses only physically based equations and parameters, has been constructed. We have overcome three drawbacks of the classical models: we have removed all the technical parameters, used consistent dimensions for the equations of dynamics and made a correct description of thermodynamics. At that the main objective of the resulting model has been the automatization of complex reactions with their decomposition into elementary stages. To achieve said goals we have introduced the following simplifying positions: reaction occurring under constant-volume conditions, isolation of the reaction medium and dominance of liquid state.

#### REFERENCES

1. Kenneth A. Chemical kinetics, the study of reaction rates in solution, *VCH Publishers*, 1991, 496 p.
2. Slin'ko M.G., Zelenyak T.I., Akramov T.A., Lavrent'ev M.M., Sheplev V.S. Nonlinear dynamic of catalytic reactions and process (review), *Mat. Model.*, 1997, vol. 9, no. 12, pp. 87–109.
3. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoi kinetiki* (Course of Chemical Kinetics), Moscow: Vysshaya shkola, 1984, 463 p.
4. Nazarov M.N. Generalization of coarse-grained models with introduction of three-dimensional space, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauki*, 2011, vol. 25, no. 4, pp. 110–117.

Received 20.04.2012

Nazarov Maksim Nikolaevich, Assistant Lecturer, Moscow Institute of Electronic Technology, Pas. 4806, Bld. 5, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia  
E-mail: nazarov-maximilian@yandex.ru