

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ЦЕННОСТНАЯ КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ

Л. А. ТАВАДЯН и Г. А. МАРТОЯН

Институт химической физики НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VII 1993

Предложены ценностные понятия для выявления кинетической значимости элементарных стадий в развитии сложного химического процесса. Динамика ценностей и, соответственно, вкладов элементарных стадий рассчитывается с помощью вариационного исчисления. На основе ранжировки элементарных стадий по их ценностям и вкладам рассмотрены вопросы реакционной способности реагентов в сложных химических превращениях и целенаправленного воздействия на реакции посредством избирательного стимулирования протекания элементарных стадий.

Библ. ссылок 15.

Введение, постановка задачи

Сложная химическая реакция представляет собой сложную систему, где составляющие элементарные стадии действуют не автономно, а скорости их протекания в большинстве своем взаимопределены через текущие концентрации исходных и промежуточных соединений. Существенно то, что при достаточно сложном, многостадийном механизме химической реакции в значительной степени затруднено ее структурное восприятие, понимание химических основ процесса. В этом случае из-за неочевидности вклада элементарных стадий в суммарном превращении трудно предсказать, какое воздействие имеют те или иные структурные изменения компонентов реакционной системы в элементарных реакциях на ход и результат сложного химического процесса. Разумеется, это в свою очередь ощутимо сужает возможности целенаправленного воздействия на химическую реакцию. Подчеркнем еще то обстоятельство, что отсутствие полноценной информации о роли элементарных стадий в экспериментальных проявлениях сложного химического процесса не позволяет в полной мере вести исследования, направленные на уточнение механизма реакции.

Таким образом, основополагающим вопросом кинетики сложных химических реакций является выявление роли—кинетической значимости элементарных стадий.

Аналитический метод выявления кинетической значимости элементарных стадий доступен для ограниченного числа упрощенных моделей реакции. В случае сложных моделей химической реакции для оценки кинетической значимости элементарных стадий на сегодня, главным образом, используют метод анализа чувствительностей [1—3]. Суть данного метода заключается в определении динамики

чувствительностей некоего выходного параметра реакции к варьированию значений констант скорости элементарных стадий. Под выходным параметром чаще всего подразумевают концентрации компонентов реакционной системы.

Следует однако отметить, что использование метода чувствительностей [1—2] сопряжено с некоторыми трудностями, связанными главным образом с количественной интерпретацией рассчитываемых спектров чувствительностей и ограниченностью выбора выходного параметра химической реакции.

В работах [4—6] для объективного описания динамики сложного химического превращения и с целью преодоления отмеченных трудностей предложено определять кинетическую значимость элементарных стадий посредством ценностных величин. Основная характерная особенность ценностных величин заключается в том, что они нацелены на выявление влияния на величину выходного параметра реакции, вариаций самих скоростей элементарных реакций или же, как предложено в настоящей работе, концентраций компонентов реакционной системы. Это позволяет строго количественно выявить кинетическую значимость элементарных стадий. При этом для более полного определения роли элементарных реакций предлагается учитывать важный эволюционный фактор — в отклике сложной реакции на изменение параметра элементарной стадии в определенный момент времени.

В настоящей работе рассмотрены теоретические основы ценностного исследования кинетики сложных химических реакций. Предложен метод расчета ценностей и вкладов элементарных стадий в сложных химических процессах.

Теоретические предпосылки

Ценностные величины

Понятие ценности элементарной стадии впервые введено в работе [4] для разработки кинетических принципов избирательного инициирования и ингибирования цепных химических реакций. Так, ценность инициирования цепей посредством стадии k в скорости образования продукта цепной реакции (W_j) определялась как составляющая длина цепи (v_k^j)

$$v_k^j = \partial W_j / \partial v_k^0, \quad (1)$$

где v_k^0 — скорость инициирования цепей посредством стадии k .

Понятие ценности позволило структурировать классическое выражение для скорости цепной реакции [7] и наметить пути интенсификации или торможения определенных ее маршрутов.

$$W_j = V^0 v = \sum_k v_k^0 v_k^j = \sum_k h_k^j, \quad (2)$$

где v — длина цепи, представляющая среднюю величину из состав-

ляющих для цепей v_k , $v = \sum_k v_k^0 v_k^1 / \sum_k v_k^0$, $V^0 = \sum_k v_k^0$ — суммарная скорость инициирования цепей.

Величина $h_k^1 = v_k^0 v_k^1$ характеризует вклад инициирования цепей посредством стадии k в скорость суммарного цепного процесса.

По аналогии с (1) формулируется ценность элементарной стадии в выходном динамическом параметре реакции произвольной природы

$$G_k(t) = \partial F(t) / \partial v_k(t). \quad (3)$$

v_k — скорость k -ой элементарной стадии, F — динамический параметр (скорость, концентрация компонента реакции, давление реакционной смеси и пр.), интегральное поведение которой характеризует выбранное свойство химической системы (J) (например, выход продуктов, период торможения реакции, критичность системы и др.).

В этом случае вклад элементарной стадии определится следующим образом:

$$h_k(t) = v_k(t) G_k(t). \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет выявить химическую основу сложной реакции. Обычно информация о вероятности структурных изменений в элементарной стадии заложена в константе скорости и соответственно в скорости реакции v_k . Далее посредством ценностной величины G_k удастся строго ответить на вопрос, как химическое превращение в элементарной стадии (k) сказывается на выходной характеристике F сложной химической реакции.

Для учета эволюционного фактора при оценке роли элементарной стадии можно базироваться на ценности компонента реакции. По аналогии с понятием, принятым в физике ядерных реакторов [8], ценность (L_i) i -го компонента сложной реакции можно представить как:

$$L_i = \partial J / \partial c_i(t). \quad (5)$$

L_i характеризует отклик выходного параметра реакции ($\partial J / \partial$) в конечный момент времени t , отнесенный к единичному изменению концентрации i -го компонента реакционной системы в момент времени t .

Влияние элементарной стадии в реакционной системе можно свести к влиянию изменений концентраций исходных компонентов и продуктов в ходе элементарного химического превращения. Исходя из этого суждения, ценность k -ой элементарной стадии определена как разность ценностей компонентов, образующихся (L_P) и участвующих (L_I) в этой элементарной реакции.

$$G_k = \sum_P a_P L_P - \sum_I a_I L_I, \quad (6)$$

где a_I , a_P — стехиометрические коэффициенты k -ой элементарной стадии,

При вычислении ценностных величин сложной химической реакции можно воспользоваться математическим аппаратом вариационного исчисления [9, 10].

Представим выделенное свойство или, иначе, показатель качества химического процесса в соответствующей интегральной форме:

$$J^i J = \int_{t_0}^{t_f} F(t) dt, \quad (7)$$

Разумеется, есть возможность выбора произвольных показателей качества химического процесса, а вклад элементарной стадии зависит от того, какое свойство сложной реакции выбирается приоритетным.

К примеру, если необходимо описать процесс накопления продуктов реакции или расходования исходных веществ, показатель качества представляется в виде:

$$J^i J = c_j^{t_f} - \int_{t_0}^{t_f} W_j dt, \quad (8)$$

где $W_j = dc_j/dt$, $c_j^{t_f}$ — концентрация компонента j в конечный момент времени t_f .

Показатель качества может характеризовать также селективность образования определенных продуктов реакции.

$$J^i J = c_j(t_f) + E(t_f) - E(t_0) = \int_{t_0}^{t_f} (W_j - W_E) dt, \quad (9)$$

где $E(t_0)$, $E(t_f)$ — концентрация исходного соединения в моменты времени t_0 и t_f , соответственно.

В качестве критериев $J^i J$ можно выбрать функционал, характеризующий степень точности описания экспериментальных результатов

$$J^i J = \int_{t_0}^{t_f} \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} dt. \quad (10)$$

Функция подгонки $\Phi(t)$ может быть выбранной следующей:

$$\Phi(t) = \sum_{r=1}^R \epsilon_{ri} (y_{ri} - \eta_{ri}(t))^2, \quad (11)$$

где ϵ_{ri} — статистический вес, соответствующий i -ому измерению r -го выходного параметра реакции η_r , y_{ri} — экспериментальное значение η_r .

Запишем канонические уравнения вариационного исчисления

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \psi_i} = f_i, \quad \frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial c_i}, \quad (12)$$

$$i = 0, 1, \dots, n.$$

n — число компонентов (исходные и промежуточные), участвующих в сложном химическом процессе, c_i — концентрации компонентов реакционной системы, ψ_i — сопряженная функция c_i , H — гамильтониан системы.

$$H = F\psi_0 + \sum_{i=1}^n f_i \psi_i = \sum_{i=0}^n f_i \psi_i, \quad (13)$$

где $f_0 \equiv F$, $\psi_0 = +1$ или -1 . Значение ψ_0 выбирается в соответствии с условием $H = \text{const}$ [9, 10].

Таким образом, система (12) содержит $2n$ дифференциальных уравнений, т. е. необходимо решить n дифференциальных уравнений сопряженных функций ψ_i согласованно с n кинетическими уравнениями, обычно решаемыми в химической кинетике для выявления закономерностей развития во времени химического процесса.

Для достаточно сложных механизмов реакций вычисления скорее всего целесообразно проводить с помощью вычислительной техники, используя численные значения констант скорости элементарных стадий. Ограничимся рассмотрением наиболее вероятной схемы реакции с моно- и бимолекулярными стадиями ее протекания. В этом случае кинетические уравнения представляются в следующем виде:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j,k=1}^i k_{j,k}^i c_j c_k + \sum_{j=1}^i k_j^i c_j + v_i^0 = f_i, \quad (14)$$

где $k_{j,k}^i$, k_j^i — константы скорости реакции, v_i^0 — скорость ввода в реакционную систему компонента (i).

Как показано в [8], сопряженная функция ψ_i , вычисленная из системы уравнений (12), комментируется как ценность компонента реакционной системы.

$$\psi_i(t) \equiv \psi_0 L_i(t). \quad (15)$$

Физическое осмысление величин ψ_i дает возможность, согласно определению (6), рассчитать ценность элементарной стадии.

$$G_k(t) = \left\{ \sum_p a_p \psi_p(t) - \sum_i a_i \psi_i(t) \right\} \psi_0. \quad (16)$$

Учитывая физический смысл ценностных величин, можно прийти к выводу, что при завершении процесса в момент времени t_f , т. е. при отсутствии эволюции системы, элементарные стадии не воздействуют на конечный результат химической реакции и соответственно $\psi_i(t_f) = 0$; $G_k(t_f) = 0$.

Таким образом, канонические уравнения (12) вариационного исчисления позволяют строго рассчитать кинетические кривые изменения ценностей и соответственно вкладов элементарных стадий сложного химического процесса. Одновременно создается возможность ранжировать элементарные стадии по степени их важности, и ответить на вопрос, какими из них в данных условиях можно пренебречь.

Расчет ценностных величин в оптимальном режиме протекания реакции

Подчеркнем то обстоятельство, что ценностные величины, вычисленные по методу, предложенному выше, как и параметры чувствительности [1—3] в общем случае не позволяют строго ответить на вопрос, как достичь оптимального течения реакции, в частности, целенаправленно воздействуя на ее элементарные стадии. Это важно не только с позиций управления сложной реакцией, но и решения актуальной задачи химической кинетики, такой, как адекватность предложенной кинетической схемы реальному механизму реакции и соответственно экспериментальным наблюдениям. Предполагается, что одним из критериев верности выбранной модели сложного химического процесса является ее адекватная управляемость. Более того, для выяснения в полной мере значимости элементарной реакции необходимо учитывать ее роль при управлении химическим процессом. Априори ясно, что можно столкнуться с ситуацией, когда вклад элементарной реакции будет сильно изменяться в зависимости от того, химический процесс управляем или нет.

Следует также отметить, что расчет ценностных величин при условии наилучшего оптимального описания кинетических наблюдений посредством корректировки определенных параметров реакций, например, значений констант скорости реакций, следует рассматривать как еще один способ выявления кинетической значимости элементарных стадий сложного химического процесса. В этом случае в качестве выходного параметра реакции выбирается функционал (10), характеризующий степень точности описания экспериментальных данных.

С целью нахождения ценностей G_i^* и вкладов h_i^* элементарных реакций, нацеленных на оптимальный результат химического процесса, записывается условие экспериментальности показателя качества:

$$J' = \text{extremal.} \quad (17)$$

Следует отметить, что если ранее под t_f подразумевалось время, соответствующее завершению реакции, то в условии (17) при выборе конечного момента t_f реакции можно исходить из определенного условия. Например, время достижения концентрации i -го компонента реакции определенного значения, или же его максимальной концентрации и т. д.

Далее выделяется параметр $U(t)$, воздействующий на сложную реакцию (чаще всего, давление, температура, концентрации компо-

ментов реакции, катализаторы, ускоряющие определенные стадии процесса в случае выбора целевой функции (10), константа скорости элементарной стадии и др.). Соответствующие кинетические уравнения представляются в виде:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, \dots, c_n, u(t)), \quad i = 1, \dots, n. \quad (18)$$

Предполагается, что $U(t)$ изменяется в интервале

$$u^{\min} \leq u(t) \leq u^{\max}. \quad (19)$$

Эффективность решения данной оптимизационной задачи с использованием вариационного исчисления значительно повышается при применении принципа максимума Понтрягина [10]. Из данного принципа следует, что оптимальной траектории соответствует условие

$$\sup H = 0. \quad (20)$$

Оптимальная траектория управляющего параметра $u^*(t)$ соответствует решению системы уравнений (12) и одновременно условию (20). При этом $\psi_i^*(t)$ и соответственно ценность элементарной стадии $G_k^*(t)$ вычисляются согласованно со значением $u^*(t)$. А само $u^*(t)$ в произвольный момент времени t выбирается из нескольких кандидатур управления: $u^{\max}$, $u^{\min}$, где $u^{\max}$ — величина u , соответствующая условию

$$\partial H / \partial u = 0. \quad (21)$$

Выбор управления в каждый момент времени останавливают на той кандидатуре, которая максимизирует гамильтониан, если его рассматривать как функцию переменного u . В случае линейной зависимости H от u оптимальное управление выбирают только из величин $u^{\max}$ и $u^{\min}$ [8].

В оптимальном режиме протекания реакции вклады элементарных реакции связаны уравнением некоего баланса, что очень существенно. Их сумма равна оптимальной величине $F^*(t)$. На самом деле, согласно условию (20) с учетом (13) и (16), динамика величины $F^*(t)$, приводящей к экстремальному значению параметра химической реакции J , описывается следующим уравнением:

$$F^*(t) = \psi_0 \sum_{i=0}^n f_i^*(t) \psi_i^*(t) = \psi_0 \sum_{k=1}^m v_k^*(t) G_k^*(t) = \psi_0 \sum_{k=1}^m h_k^*(t). \quad (22)$$

Физический смысл ценностных величин ψ_i^* и G_k^* определяется выражениями (6), (7). Однако в этом случае под δJ подразумевается отклонение от максимального значения выходного параметра реакции. Одновременно G_k^* , как следует из (22), характеризует отклик $F^*(t)$ на изменение скоростей $v_k^*(t)$. Иными словами, в оптимальном режиме протекания реакции в случае, когда t_i соответствует времени

завершения реакции, ценность элементарной стадии, определенная с помощью двух представлений (выражения (3) и (6)), идентична.

Ценностное осмысление сопряженных функций ψ_i и соответственно величины G_k создает также определенные преимущества при решении задачи управления.

Первое. Представляется возможность нахождения эффективного рычага воздействия на химическую реакцию. Так, если вклад элементарной стадии высок в неоптимальном режиме протекания реакции или в режиме наилучшего описания экспериментальных кинетических данных, то, скорее всего, эффективными будут те управляющие параметры, которые воздействуют на данную стадию. Следует отметить, что нахождение эффективного рычага воздействия, помимо того, что является предшествующим этапом применения методов оптимального управления, представляет собой важную составную часть подходов целенаправленного воздействия на химическую реакцию. Наиболее существенным представляется то, что выявление вклада в обычном режиме протекания реакции элементарной стадии поможет выработать подходы осознанного химического воздействия на реакцию посредством активных добавок (промотор, ингибитор, катализатор и др.), растворителя, изменения молекулярной структуры, одного из компонентов реакционной системы при неизменном механизме реакции и пр.

Второе. Имеется возможность предсказать значение ψ_i в начальный момент времени t . Это позволит избежать итеративных процедур или, по крайней мере, повысить их эффективность при интегрировании дифференциальных уравнений (12) вариационного исчисления. К примеру, если решается задача достижения максимального выхода продукта реакции s_j , то уравнение (22), согласно (8), примет вид

$$W_j^*(t) = - \sum_{i=1}^n f_i'(t) \psi_i^*(t). \quad (23)$$

Нетрудно показать, что вследствие того, что в конечный момент времени t_f , $W_j^*(t_f) \simeq 0$ и $\psi_i(t_f) = 0$ [в силу условий $H = \text{const}$ [9, 10] в неоптимальном режиме проведения реакции также имеет место соотношение (23). Сравнивая (23) с (2) и учитывая, что в начальный момент времени t_0 , $f_i = v_i^0$, можно прийти к выводу, что величина $\psi_i(t_0)$ в случае рассмотрения цепного химического процесса имеет смысл составляющей длины цепи.

$$v_i(t_0) = -\psi_i(t_0). \quad (24)$$

Подчеркнем, что для сложных химических реакций нецепной природы потребуются иные подходы физического осмысления величины $\psi_i(t_0)$.

Фундаментальным вопросом теоретической химии является установление связи между электронным строением реагирующих частиц и их реакционной способностью [11—14]. Обычно данная задача строго решается для элементарных реакций, где мерой реакционной способности выступает константа скорости реакции. Для достаточно сложных химических реакций, как было отмечено выше, вследствие ограниченных сведений о кинетической значимости элементарных стадий в значительной степени затруднено выявление связи между электронным строением реагентов и результирующей характеристикой сложной химической реакции (скорость, селективность, выход продуктов, период торможения реакции и пр.), даже в случае неизменности механизма процесса.

Ценностный подход, являющийся строгим и универсальным методом выявления кинетической значимости элементарных химических превращений, позволяет также решить задачу реакционной способности реагентов, когда она проявляется в совокупности элементарных превращений. По существу, реализуется расчетная схема: параметры электронного строения компонента реакционной системы $\rightarrow$ константа скорости и, соответственно, скорость элементарных реакций $\rightarrow$ вклады элементарных реакций $\rightarrow$ динамический параметр сложной реакции (скорость реакции, концентрация компонентов и др.) $\rightarrow$ результирующая характеристика сложного химического процесса (выход продуктов, период торможения и др.).

Количественное решение задачи реакционной способности в сложных химических реакциях с помощью ценностного подхода сводится к выяснению следующих групп вопросов.

а) Выделение целевого признака — функционала (J) (уравнения (7)—(10)) в зависимости от выбранной характеристики реакционной способности в сложной химической реакции.

б) Представление величин констант скорости элементарных стадий в виде зависимости от параметров электронной структуры (D) компонента, реакционную способность которого предстоит описать.

$$k_i = \varphi_i(D_1, \dots, D_q). \quad (25)$$

k_i — константа скорости элементарных стадий с участием компонента, реакционная способность которого выявляется и с участием промежуточных частиц, соединений, образующихся из данного компонента. Причем параметры электронной структуры первичного компонента реакции выбираются такими, чтобы с их помощью было бы возможно полноценно описать реакционную способность и промежуточных продуктов его превращения. Так, например, константы скорости реакций с участием фенола и продукта его превращения — феноксильного радикала в процессе ингибированного окисления органических соединений [15], удастся выразить посредством единного параметра энергии O —

II связи молекулы фенола, реакционная способность которого исследуется.

Во многих случаях величину $\lg k_i$ с удовлетворительной точностью удается представить в виде эмпирических или полуэмпирических линейных зависимостей от параметра (D) электронной структуры компонента реакции (энергии связей, потенциал ионизации, электронная плотность, индуктивные и стерические параметры и др. [11—14].

$$\lg k_i = a_0^i + a_1^i D_1 + \dots + a_q^i D_q, \quad (26)$$

где a^i — коэффициенты корреляционного уравнения.

в) Определение динамики ценностей элементарных стадий сложной химической реакции. Так, если в качестве показателя реакционной способности выбрана концентрация продукта c_j , то с учетом (25) в этом случае скорость его образования равна

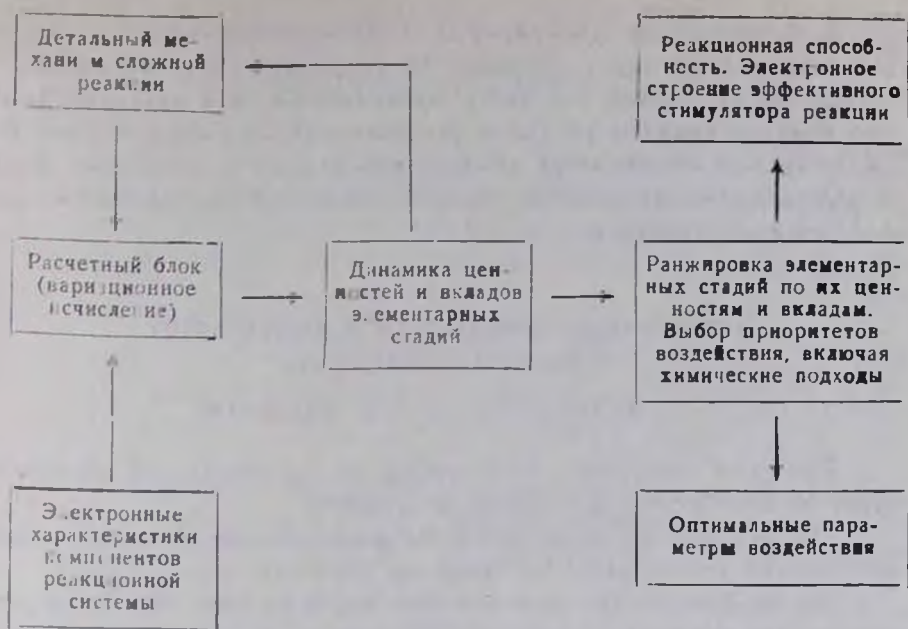
$$W_j = \sum_k G_k v_k = \sum_k G_k \varphi_k(D) c_k c_j, \quad (27)$$

Уравнение (27) количественно отображает реакционную способность участников сложного химического процесса.

г) В предложенном подходе оценки реакционной способности в сложных реакциях представляется возможность решить важную научной и практической точек зрения задачу предсказания электронной структуры эффективного стимулятора, например, катализатора, ингибитора, приводящих к экстремальному результату сложной реакции (выход продуктов, скорость, селективность, период индукции реакции и др.). С этой целью используется описанная выше процедура нахождения оптимального управления U^* с помощью принципа максимума Понтрягина. Однако в этом случае соответствующий гамильтониан анализируется как функция параметров (D) электронной структуры. Другими словами, эти параметры рассматриваются в качестве управляющих для сложной химической реакции.

Вычисленный набор параметров $D^* = \{D_1^*, \dots, D_q^*\}$ характеризует электронную структуру эффективного стимулятора реакции. При этом учитываются разумные ограничения, накладываемые на D_i^* . $D_i^{\min} \leq D_i^* \leq D_i^{\max}$. Естественно, выбор наилучшего решения необходимо осуществить среди практически реализуемых решений, т. е. искать оптимальные решения, при которых учитывается очевидное условие: набор структурных параметров не изменяется в процессе реакции, $D^* = \text{const}$.

Резюмируя вышеприведенные выкладки, последовательность этапов ценностного исследования кинетики сложных химических реакций, сформулированного нами как «ценностная кинетика», может быть представлена следующей схемой:



Заключительное замечание

Ценностной принцип исследования кинетики сложных химических реакций основан на строгом выявлении кинетической значимости элементарных стадий. При решении этого важного вопроса химической кинетики в случае достаточно сложных химических процессов вряд ли следует полагаться на интуицию исследователя. Ценностное описание кинетической значимости элементарных стадий в отличие от других подходов позволяет более надежно выявить пути целенаправленного воздействия на химическую реакцию.

Однако вышесказанное никак не означает, что предлагаемые принципы ценностной кинетики противопоставляются традиционным кинетическим подходам, включая метод анализа чувствительностей. Полагаем, что будет полезным совместное использование нескольких кинетических подходов для полноценного анализа и прогнозирования поведения сложной химической реакции.

Ценностной анализ ряда сравнительно простых моделей цепной реакции описан нами ранее [4—6] на примерах реакции жидкофазного окисления α -метилакролена и бензальдегида. Ценностное исследование более сложных механизмов реакций, а также реакций нецепной природы, будут предметом наших последующих статей.

ԲԱՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԺԵՔԱՎՈՐԱՅԻՆ ԿՐԵՏԻՎԱԿԱՆ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ Ե Պ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ

Բարդ քիմիական պրոցեսի զարգացման ընթացքում տարրական փուլերի կինետիկական կարևորության բացահայտման համար առաջարկված են արժեքավորության հասկացություններ:

Արժեքավորության դինամիկական և համապատասխանաբար տարրական փուլերի ներդրումը հաշվարկված են վարիացիոն հաշվի օգնությամբ:

Տարրական փուլերն ըստ իրենց արժեքավորության և ներդրման կարեւորության կանոնակարգելու հիման վրա քննարկվել են բարդ քիմիական փոխարկումներում ռեագենտների ռեակցիոնունակության և, տարրական փուլերի ընթացքը ընտրովի խթանելու միջոցով՝ ռեակցիայի վրա նպատակաուղղված ներազդման հարցերը:

THE VALUE KINETICS OF COMPLICATED CHEMICAL REACTIONS

L. A. TAVADYAN and G. A. MARTOYAN

The value conception for revealing of significance of elementary stages in development of chemical is proposed.

The dynamics of values and correspondingly the elementary stages contributions are estimated by variations calculus.

On the base of ranking elementary stages by their values and contributions the questions of reactivity of reagents in complicated chemical conversions and purposive influence on reactions by selected stimulations of elementary stages are considered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Френклах М. — Химия горения/под ред. Гарднера У. М., Мир, 1938, с. 374
2. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике /под ред. Л. С. Полак, М., Наука, 1969.
3. Hwang J. T. — Int. J. Chem. kinet., 1983, v. 15, № 10, p. 959.
4. Тавадян Л. А. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 2, с. 81.
5. Мартоян Г. А., Тавадян Л. А. — Кин. и кат., 1992, т. 33, № 3, с. 491.
6. Тавадян Л. А., Мартоян Г. А. — Хим. физика, 1994, т. 13, № 5, с. 24.
7. Bodenstein M. — Ztsch. phys. chem., 1913, v. 85, p. 329.
8. Lewins J. — Importance adsoint function, Oxford, Pergamon Press, 1965.
9. Гельфанд И. М., Фомин С. В. — Вариационное исчисление. М., Физматгиз, 1961.
10. Понтрягин Л. С. — Математическая теория оптимальных процессов. М., Наука, 1976.
11. Семенов Н. Н. — О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
12. Ингольд К. К. — Механизм реакций и строение органических соединений. М., ИЛ, 1959.
13. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. Н., Уманский С. Я. — Термические бимолекулярные реакции в газах. М., Наука, 1976.
14. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1991, т. 10, № 5, с. 650.
15. Денисов Е. Т. — Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., Химия, 1990, с. 209.