

DOI: 10.15643/swipc-2024-12

Информационная энтропия как дескриптор кинетики изменений молекулярной сложности в простейших мономолекулярных процессах

А. Д. Зими́на, Д. Ш. Сабиров*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141

*Email: diozno@mail.ru

Представлена кинетическая модель изменений молекулярной сложности в мономолекулярных химических реакциях двух типов (реакция изомеризации $A \rightarrow B$ и реакция разложения $A \rightarrow B + C$). В качестве функции сложности использована информационная энтропия молекулярного ансамбля химической системы и соответствующая кооперативная энтропия.

Ключевые слова: информационная энтропия, кооперативная энтропия, молекулярный ансамбль, кинетика химической реакции, мономолекулярная реакция

Информационная энтропия применяется для описания сложности различных химических объектов – молекул, кристаллов, молекулярных ансамблей, а также процессов с их участием [1, 2, 3]. Так, ранее было показано, что информационно-энтропийные индексы коррелируют с термодинамическими параметрами реакций [4] и могут быть использованы для построения алгоритмов машинной классификации простых [5, 6] и сложных [7, 8] химических реакций в зависимости от типа образующихся продуктов, отношений между стадиями (последовательные или параллельные), наличия катализатора и др.

В настоящей работе мы применили информационно-энтропийный подход для анализа изменений сложности мономолекулярных химических реакций во времени.

Рассмотрим элементарную необратимую мономолекулярную реакцию $A \rightarrow B$, для которой ключевым параметром является константа скорости k , определяющая быстроту расхода A и накопления B :

$$n_A = f(t)$$

$$n_B = f(t)$$

где n_A и n_B – число молекул A и B в реакционной системе. Число молекул реагента A мономолекулярной реакции убывает в соответствии с выражением:

$$n_A = n_{A,0} e^{-kt} ,$$

где $n_{A,0}$ – исходное число молекул **A** в момент времени $t = 0$. В соответствии с этим:

$$n_B = n_{A,0} - n_A = n_{A,0} - n_{A,0} e^{-kt}$$

По определению доли молекул в общем числе молекул реакционной системы равны:

$$w_A = \frac{n_A}{n_{A,0}} = e^{-kt}$$

$$w_B = 1 - w_A = 1 - e^{-kt}$$

Ранее для описания сложности молекулярного ансамбля нами был предложен теоретический подход, согласно которому информационная энтропия ансамбля определяется по формуле [9]:

$$h_{ME} = H_{\Omega} + \sum_{i=1}^n \omega_i h_i$$

где ω_i – доля атомов ансамбля, приходящихся на i -ую молекулу:

$$\omega_i = \frac{N_i}{N}$$

и H_{Ω} – кооперативная информационная энтропия, отражающая факт смешивания молекул (объединения молекул в ансамбль):

$$H_{\Omega} = - \sum_{i=1}^n \omega_i \log_2 \omega_i$$

Введем время (t) в используемые выражения для информационной энтропии и для удобства заменим натуральным логарифмом логарифм по основанию два:

$$H_{\Omega}(t) = - \sum_{i=1}^n \omega_i(t) \ln \omega_i(t)$$

$$h_{ME}(t) = H_{\Omega}(t) + \sum_{i=1}^n \omega_i(t) h_i$$

Отметим, что в общем случае следует различать величины ω_i и w_i . В случае ω_i мы имеем дело с долей атомов, приходящейся на молекулы i -го сорта в общем числе атомов, составляющих молекулярный ансамбль. В случае w_i речь идет о доле молекул в общем числе молекул ансамбля. Эти величины связаны соотношением:

$$\omega_{A(B)} = w_{A(B)} N_{A(B)}$$

Для реакции изомеризации **A** → **B** по определению $N_A = N_B$, что приводит к $w_{A(B)} = \omega_{A(B)} = \frac{n_{A(B)}}{n_A + n_B}$. Характерный вид функций $h_{ME}(t)$ и $H_{\Omega}(t)$ для реакций этого типа представлен на рис. 1.

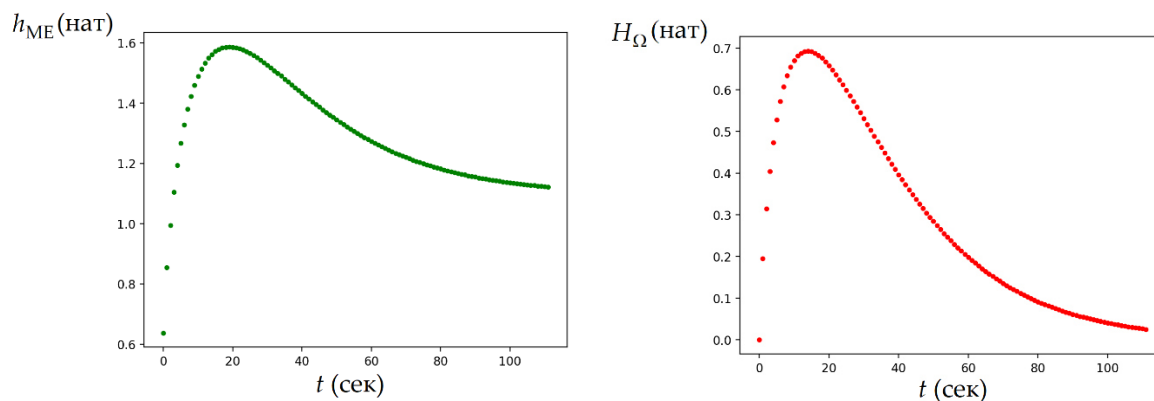


Рис. 1. Кинетика изменений информационно-энтропийных параметров в реакции $A \rightarrow B$. Параметры функций: $h_A = 0.6365$ нат, $h_B = 1.0986$ нат, $k = 0.05$ сек⁻¹, $n_{A,0} = 100$

Общий вид функций не меняется в случае, если в мономолекулярной образуется несколько продуктов, хотя этот случай отличается от рассмотренного выше математическими отношениями, связанными с числом молекул в системе и уравнением материального баланса (см. табл. 1).

Таблица 1. Сравнение характеристических отношений для мономолекулярных реакций типа $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow B + C$

Реакция $A \rightarrow B$	Реакция $A \rightarrow B + C$
$n = n_{A,0}$ (общее число молекул постоянно)	$n = n_A + n_B + n_C$ (общее число молекул возрастает)
$N_A = N_B$ (материальный баланс)	$N_A = N_B + N_C$ (материальный баланс)
$N_A n_{A,0} = \text{const}$	$N_A n_{A,0} = N_A n_A + N_B n_B + N_C n_C$

Например, для реакции $A \rightarrow B + C$ вид функций $h_{ME}(t)$ и $H_{\Omega}(t)$ аналогичен простейшему случаю (рис. 2). В обоих случаях $h_{ME} \rightarrow h_A$ при $t \rightarrow 0$. При этом функции $h_{ME}(t)$ ведут себя по-разному при $t \rightarrow \infty$: $h_{ME} \rightarrow h_B$ для реакции $A \rightarrow B$ и $h_{ME} \rightarrow h_{ME(B+C)}$ для $A \rightarrow B + C$. Отметим, что рассматриваемые реакции также отличаются максимальным значением кооперативной энтропии, которое достигается в реакционной системе. Кооперативная энтропия зависит от размера и числа молекул, составляющих молекулярный ансамбль [4, 5, 9]. Поэтому максимальное значение H_{Ω} для реакции изомеризации, протекающей с сохранением числа молекул, меньше, чем в случае реакции разложения, в которой из одной молекулы реагента образуются две молекулы продукта.

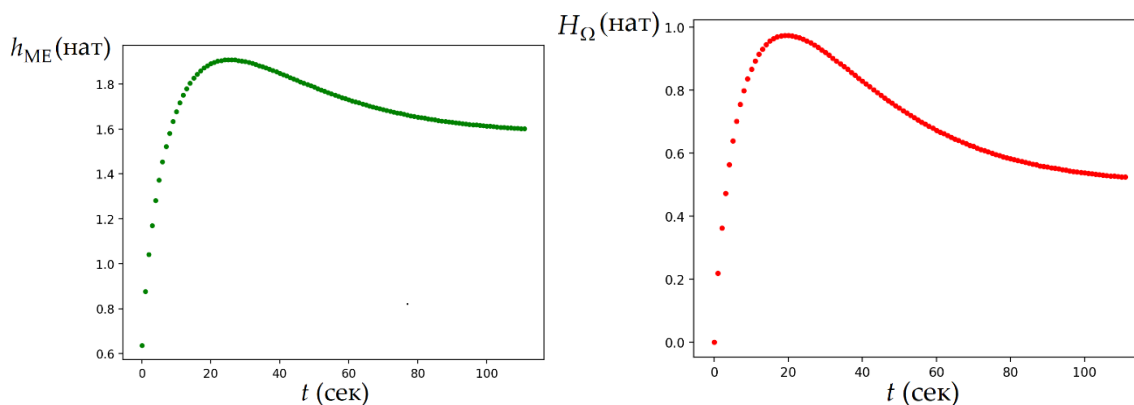


Рис. 2. Кинетика изменений информационно-энтропийных параметров в реакции $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}$. Параметры функций: $h_A = 0.6365$ нат, $h_B = 1.0986$ нат, $h_C = 1.0000$ нат, $N_A = 10$, $N_B = 8$, $N_C = 2$, $k = 0.05$ сек $^{-1}$, $n_{A,0} = 100$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-20095).

Литература

1. Sabirov D.Sh., Shepelevich I.S. Information entropy in chemistry: An overview // Entropy. – 2021. – V. 23. – Article number 1240.
2. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world // Mineral. Mag. – 2013. – V. 77. – P. 275–326.
3. Банару Д.А., Аксенов С.М. Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур // Литосфера. – 2024. – Т. 24. – № 2. – С. 240–253.
4. Sabirov D.Sh. Information entropy changes in chemical reactions // Comput. Theor. Chem. – 2018. – V. 1123. – P. 169–179.
5. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Molecular size and molecular structure: Discriminating their changes upon chemical reactions in terms of information entropy // J. Mol. Graph. Model. – 2022. – V. 110. – Article number 108052.
6. Sabirov D.Sh., Tukhbatullina A.A., Shepelevich I.S. Digitalizing structure–symmetry relations at the formation of endofullerenes in terms of information entropy formalism // Symmetry. – 2022. – V. 14. – Article number 1800.
7. Sabirov D.Sh., Zimina A.D., Tukhbatullina A.A. Hess' law requires modified mathematical rules for information entropy of interdependent chemical reactions // J. Math. Chem. – 2024. – V. 62. – P. 819–835.
8. Сабиров Д.Ш., Тухбатуллина А.А., Зимина А.Д., Шепелевич И.С. Информатика химических реакций: информационная энтропия в качестве дескриптора изменений молекулярной сложности // Изв. АН. Сер. хим. – 2024. – Т. 73. – №8. – С. 2123–2143.
9. Sabirov D.Sh. Information entropy of mixing molecules and its application to molecular ensembles and chemical reactions // Comput. Theor. Chem. – 2020. – V. 1187 – Article number 112933.

Information entropy as a descriptor for the kinetics of the changes in molecular complexity in simplest monomolecular processes

A. D. Zimina, D. Sh. Sabirov*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

*Email: diozno@mail.ru

We present a kinetic model for the changes in molecular complexity in monomolecular chemical reactions (isomerization $A \rightarrow B$ and decomposition $A \rightarrow B + C$). We use information entropy and corresponding cooperative entropy as the complexity functions.

Keywords: information entropy, cooperative entropy, molecular ensemble, kinetics of chemical reaction, monomolecular reaction