

УДК 517.9

Теоретико-графовый метод определения ключевых веществ в сложных химических реакциях

© С.И. Спивак¹, А.С. Исмагилова², И.А. Хамитова³

Аннотация. В настоящей работе решается задача выделения базиса ключевых веществ на основе анализа соответствующих графов химических реакций, выражение концентраций всех веществ через концентрации ключевых. Для анализа используются специальные графы, введенные по аналогии с введенными А.И.Вольпертом графами механизмов сложных химических реакций. Основным результатом настоящей работы является теорема.

Ключевые слова: Механизм сложной химической реакции, обратные задачи, ключевые вещества

При построении кинетических моделей сложных реакций важное значение имеет понятие ключевого вещества [1]. Сложность реакций понимается не только в смысле большого количества веществ, участвующих в реакции. Сложность проистекает из того, что все вещества делятся на две группы — измеряемые и неизменяемые. К неизменяемым обычно относятся промежуточные вещества, к измеряемым — исходные вещества и продукты реакции.

Под ключевыми веществами понимают такие, что концентрации всех веществ линейно выражаются через базис ключевых веществ. Основным свойством системы дифференциальных уравнений химической кинетики является факт существования линейных независимых законов сохранения в числе не меньшем, чем число химических элементов, из которых состоят вещества, участвующие в реакции.

Использование информации о ключевых веществах имеет решающее значение при решении обратных задач идентификации механизмов сложных химических реакций. Основная проблема при решении таких задач — недоинформативность измерений [2]-[3]. Гипотетические схемы о механизмах реакций включают большое количество веществ и реакций между ними. Математические описания — системы дифференциальных уравнений, число неизвестных которых равно числу участвующих в реакции веществ. В то же время непосредственному измерению доступна только часть из этих веществ. Возникает обратная задача определения параметров системы дифференциальных уравнений (константы скоростей химических реакций), воспроизводящих часть ее решений. Следствием недоинформативности может стать неединственность решения обратной задачи.

В [4] сформулирован критерий единственности решения обратной задачи химической кинетики. Условием единственности решения становится возможность экспериментального измерения любого базиса ключевых веществ, участников реакции. Использование всех законов сохранения может позволить исключить некоторые концентрации неизменяемых промежуточных веществ. Для исключения всех концентраций неизменяемых веществ, приведения кинетической модели к системе дифференциальных уравнений относительно только измеряемых веществ, необходимо измерение хотя бы части промежуточных участников реакции. Отсюда следуют возможности специального планирования измерений с целью однозначного решения обратной задачи.

¹Заведующий кафедрой математического моделирования, ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа; S.Spivak@bashnet.ru.

²Доцент кафедры математического моделирования, Нефтекамский филиал ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Нефтекамск; ismagilovaas@rambler.ru.

³Стар. преп. кафедры математического моделирования, Нефтекамский филиал ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Нефтекамск; gabd.irina@mail.ru.

Цель настоящей работы — выделение базиса ключевых веществ на основе анализа соответствующих графов химических реакций, выражение концентраций всех веществ через концентрации ключевых.

Для анализа будут использованы специальные графы, введенные по аналогии с введенными А.И. Вольпертом [5] графами механизмов сложных химических реакций. Эти графы использованы нами при решении задачи определения маршрутов сложных реакций [6].

В настоящей работе рассматриваются также двудольные графы. Отличие от графов Вольперта состоит в том, что множества вершин представляют собой множество всех участвующих в реакции веществ и множество атомов, из которых эти вещества состоят.

Основным результатом настоящей работы является следующая

Теорема. Существует преобразование, переводящее исходный граф в граф, часть вершин которого не имеет исходящих дуг. Указанные вершины достижимы из базиса ключевых веществ.

Из приведенной теоремы следует алгоритм нахождения ключевых веществ на основе упрощенного двудольного графа, т.е. двух конечных непересекающихся множеств (вершины-вещества и вершины-атомы) и некоторого множества ориентированных ребер:

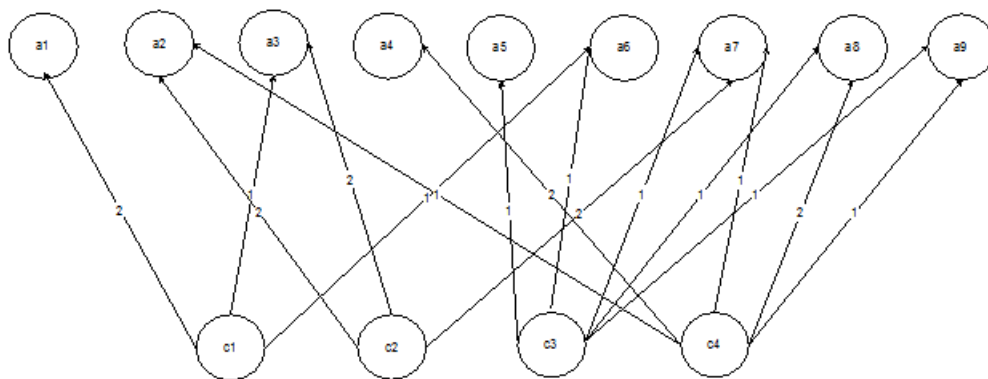
1. преобразование двудольного графа. Под преобразованием двудольного графа понимаются: удаление и образование дуг, сложение и умножение веса дуг.
2. выбор ключевых веществ. При анализе графа выбираются независимые вещества из числа вершин, не имеющих смежных в одной и той же доле графа, и смежных с вершинами-атомами с наименьшим количеством исходящих дуг. Остальные будут образовывать базис ключевых веществ.

Алгоритм применен для нахождения ключевых веществ в реакции окисления сероводорода с учетом адсорбции кислорода и сероводорода. Соответствующие данному механизму стадии химического превращения имеют вид:

1. $O_2 + 2K \rightarrow 2KO$
2. $H_2S + K \rightarrow KH_2S$
3. $O_2 + 2KH_2S \rightarrow 2H_2O + K + KS_2$
4. $H_2S + KO \rightarrow H_2O + KS$
5. $KO + KH_2S \rightarrow H_2O + KS + K$
6. $2KS \rightarrow K + KS_2$
7. $KS_2 \rightarrow S_2 + K$

На рис. 1.3 представлен двудольный граф закона сохранения концентрации веществ.

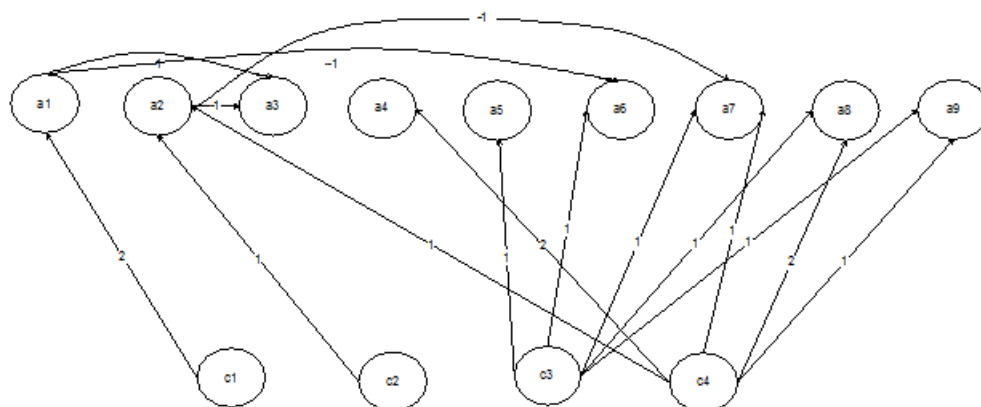
Через $[a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8, a_9] = [O_2, H_2S, H_2O, S_2, K, KO, KH_2S, KS_2, KS]$ обозначены вещества, участвующие в реакции, через $[c_1, c_2, c_3, c_4] = [O, H, K, S]$ — атомы, из которых состоят вещества. Дугам присвоен вес, равный количеству атомов, входящих в то или иное вещество.



Р и с у н о к 1.3

Двудольный граф закона сохранения концентрации веществ.

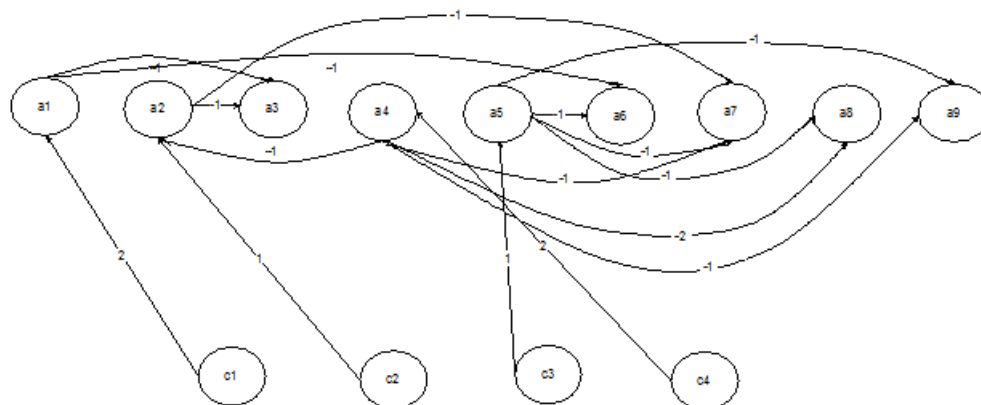
Рассмотрим вершины с наименьшим количеством исходящих дуг. Это вершины c_1 и c_2 . Поскольку они имеют одинаковое количество инцидентных дуг, то порядок работы с этими вершинами не важен. Итак, вершина c_1 имеет три смежные вершины. Выберем в качестве независимой вершину a_1 , а оставшиеся – (a_3, a_6) – назовем ключевыми. Удалим ребра (c_1, a_3) и (c_1, a_6) . образуем новые: (a_1, a_3) и (a_1, a_6) . Присвоим им веса соответствующих удаленных дуг с противоположным знаком. Аналогично проводим анализ смежных с C_2 вершин: a_2 – независимая вешина, a_7 – ключевая. Результатом преобразований является граф, представленный на рис. 1.4.



Р и с у н о к 1.4

Определение ключевых веществ a_3, a_6 и a_7 .

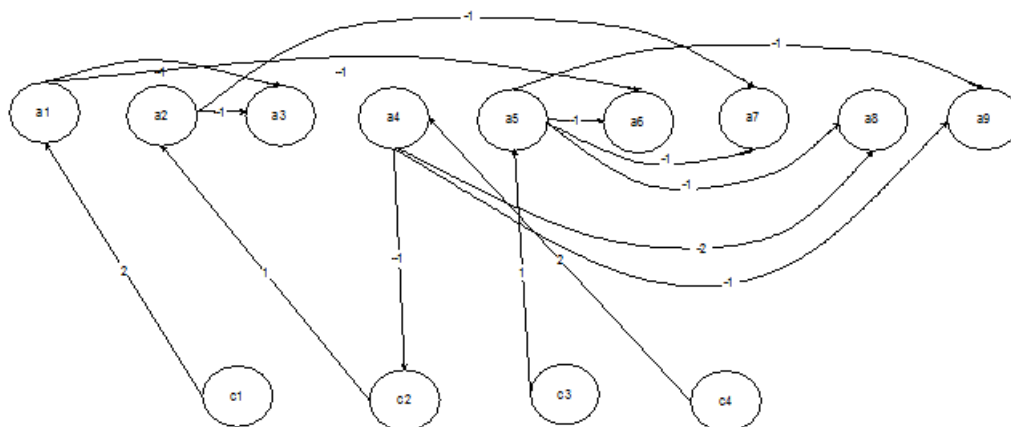
Рассмотрим оставшиеся вершины c_3 и c_4 . Произведем с ними аналогичные действия, выбрав в качестве независимых a_a и a_5 . Вершины a_a и a_9 будут ключевыми.



Р и с у н о к 1.5

Определение ключевых веществ a_8, a_9 .

Согласно графу, соответствующего рис. 1.5, вершина a_4 смежна с вершиной a_2 . Это означает, что независимое вещество выражается через независимое, чего быть не должно. Избавимся от дуги (a_4, a_2) . Для этого выявим все маршруты, имеющие начало в a_4 и конец в a_7 . Таковых два. Перемножим вес дуг (a_4, a_2) и (a_2, a_7) . К полученному произведению прибавим вес дуги (a_4, a_7) , непосредственно соединяющей начальную и конечную вершину рассматриваемого маршрута. В итоге получим новый вес дуги (a_4, a_7) , который в данном случае равен нулю. Это означает, что дуга (a_4, a_7) будет отсутствовать в преобразованном графе. Кроме этого, так как a_2 смежна с c_2 , вместо удаленной дуги (a_4, a_2) образуется новая (a_4, c_2) с сохранением веса.



Р и с у н о к 1.6

Граф связи между ключевыми и независимыми веществами.

На рис. 1.6 представлен преобразованный граф. Согласно ему, в качестве независимых веществ можно выбрать O_2, H_2S, S_2, K , а в качестве ключевых – $H_2O, KO, KH_2S, KS_2, KS$. Исходя из этого, существует всего пять независимых реакций и четыре уравнения, выражающие независимые вещества через ключевые.

Таким образом, выражение всех веществ через базис ключевых для рассматриваемого примера имеет вид:

$$\begin{aligned}
2a_1 &= c_1 - a_3 - a_6, \\
a_2 &= c_2 - a_3 - a_7, \\
a_5 &= c_3 - a_6 - a_7 - a_8 - a_9, \\
2a_4 &= c_4 - c_2 - 2a_8 - a_9,
\end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М: Наука, 1984, 241 с.
2. Спивак С.И., Горский В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант. ДАН, 1981, т.257, №2, с.412-415;
3. Спивак С.И., Исмагилова А.С. Метод анализа информативности кинетических измерений при определении параметров математических моделей химической кинетики. Журнал Средневолжского математического общества, 2010, т.12, №4, с.51-58;
4. Спивак С.И., Горский В.Г. О полноте доступных кинетических измерений при определении констант скоростей сложной химической реакции. Химическая физика, 1982, т.1, №2, с.237-243;
5. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
6. С. И. Спивак, А. С. Исмагилова, И. А. Хамитова // ДАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 499–501.

Mathematical model nothisothermal Fluctuations in oxidation reaction carbonmonoxide

© S.I. Spivak⁴, A.S. Ismagilova⁵, I.A. Khamitova⁶

Abstract. In this paper we solve the problem of extracting the basis of key substances, based on analysis of relevant graphs of chemical reactions, the expression of concentrations of substances through the concentration of key. For analysis using special graphs, introduced by analogy with the introduced A. Vol'pert graphs mechanisms of complex chemical reactions. Our main result is Theorem.

Key Words: The mechanism of complex chemical reaction, inverse problems, the key substance.

⁴Managing chair of the mathematical modelling, GOU VPO "the Bashkir state university Ufa; S.Spivak@bashnet.ru.

⁵Docent of chair of the mathematical modelling, Neftekamsk branch GOU VPO "Bashkir The state university Neftekamsk; ismagilovaas@rambler.ru.

⁶The senior teacher of chair of the mathematical modelling, Neftekamsk branch GOU VPO "Bashkir The state university Neftekamsk; gabd.irina@mail.ru.