

УДК 517.9

Метод анализа информативности кинетических измерений при определении параметров математических моделей химической кинетики

© С. И. Спивак¹, А. С. Исмагилова²

Аннотация. Предлагается теоретико-графовый метод выделения базиса независимых параметрических функций кинетических констант. Метод позволяет разложить исходную задачу на ряд существенно более простых. Принципиально используется структура схем протекания реакции.

Ключевые слова: Информативность, параметры модели, базис параметрических функций, теория графов.

1. Введение

Настоящая работа продолжает исследования, начатые в [4], где рассмотрен метод анализа неединственности решения обратных задач химической кинетики. Процесс определения числа и вида независимых параметрических функций (НПФ) констант алгоритмичен. Основной сложностью, возникающей при анализе конкретных сложных реакций, является громоздкость вычислений. При этом следует учесть, что имеются в виду аналитические вычисления с нелинейными выражениями. Автоматизация вычислений становится самостоятельной проблемой при анализе информативности. В настоящей работе предлагается теоретико-графовый метод, позволяющий разложить исходную задачу анализа выделения базиса независимых параметрических функций кинетических констант на ряд существенно более простых. При этом принципиально используется структура схем протекания сложных реакций. Система упрощенных выражений исследуется на основе алгоритма, изложенного в [4]. Далее показывается, что объединение компонент базисов каждой из упрощенных подсистем образует полный базис исходной системы.

Основным в настоящем исследовании является понятие маршрута, которое было введено Д.Хариути и М.И.Темкиным [5].

Под маршрутом будем понимать вектор, умножение элементов которого на соответствующие стадии механизма сложной реакции вместе с последующим сложением стадий приводит к итоговому уравнению реакции, которое уже не содержит промежуточных веществ. Иными словами, маршрут – это путь исключения промежуточных веществ.

Известно, что число независимых маршрутов P равно: $P = S - I$, где S – число стадий, I – число независимых промежуточных веществ.

2. Графическая интерпретация маршрутов химических реакций

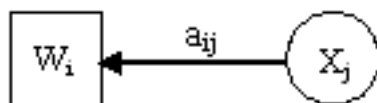
Графический метод основан на том, что детальный механизм сложной реакции может быть представлен четырьмя эквивалентными формами:

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

- 1) система химических уравнений в символьной форме, с перечислением всех компонентов и стадий реакций, с соответствующими стехиометрическими коэффициентами;
- 2) система обыкновенных дифференциальных уравнений (кинетические уравнения);
- 3) матричное представление систем стехиометрических и кинетических уравнений;
- 4) связный ориентированный двудольный граф.

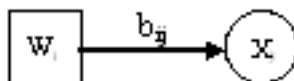
Общим методом геометрического описания механизмов сложных реакций стали графы, рассматриваемые А.И.Вольпертом [6]. Граф системы реакции представляет собой ориентированный двудольный граф, т.е. граф, в котором указаны направления ребер, и вершины которого делятся на два непересекающихся множества – вершины-реакции и вершины-вещества.



Р и с у н о к 2.1

Вещество X_j расходуется в реакции W_i

Направление ребер определяют следующим образом. Если вещество X_j расходуется в реакции W_i , то отрезок имеет направление от X -вершины к W -вершине и имеет вес, численно равный стехиометрическому коэффициенту a_{ij} 2.1.



Р и с у н о к 2.2

Вещество X_j образуется в реакции W_i

Если вещество X_j образуется в реакции W_i , то отрезок имеет направление от W -вершины к X -вершине и имеет вес, численно равный продуктному стехиометрическому коэффициенту b_{ij} (2.2).

Если вещество X_j не участвует в реакции W_i , то соответствующие вершины не соединены отрезком.

Взаимно однозначное соответствие между двудольным графом сложной реакции и матричной формой записи позволяет сформулировать графические правила нахождения всех независимых маршрутов и их графические образы (подграфы) в двудольном графе реакции.

Справедлива следующая теорема:

Т е о р е м а 2.1. *Маршрут реакции есть циклический подграф исходного графа. Объединение таких подграфов образует граф исходной системы реакции. Число независимых маршрутов равно числу независимых циклов графа Вольперта.*

Из приведенной теоремы следует следующий алгоритм нахождения маршрутов на основе графа реакции:

а) Упрощение графа Вольперта. Под упрощением графа будем понимать отбрасывание висячих вершин, т.е. таких вершин, которые имеют одну дугу.

б) Нахождение циклических подграфов, образованных последовательностью вершин-веществ и вершин-реакций.

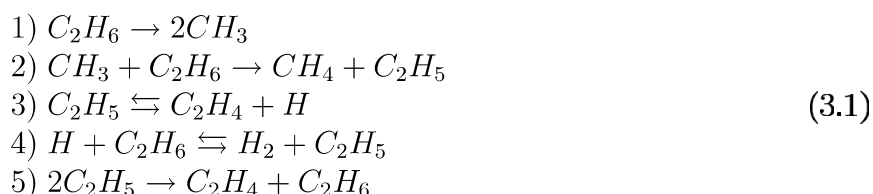
с) Проверка балансовых соотношений уравнений, соответствующих найденным подграфам. Сумма весов исходящих и входящих дуг в вершину-реакцию должна быть равна нулю. Иначе, надо подобрать коэффициент, при умножении на который выполняется данное условие.

д) Определение маршрутов. Каждой координате маршрута ставится в соответствие вес дуги, исходящей из вершины-реакции с учетом коэффициента умножения.

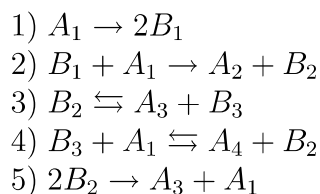
Важной особенностью маршрута является тот факт, что часть компонент в маршруте обычно равны нулю. Это значит, маршрут выделяет из всей совокупности стадий некоторую подсистему, в которую входит только часть стадий исходного механизма. Основная идея предлагаемого метода состоит в том, что вместо анализа информативности для всей сложной схемы реакций рассматриваются те схемы, которые отвечают за протекание реакции по каждому из независимых маршрутов. Вместо одной сложной системы мы получаем несколько существенно более простых. Число исследуемых упрощенных систем равно числу независимых маршрутов. Очевидно, что определенные для них компоненты базиса параметрических функций будут компонентами базиса и для исходных сложных систем.

3. Пример

В качестве примера рассмотрим нелинейный относительно неизмеряемых веществ механизм реакции пиролиза этана.



Измеряются с погрешностью концентрации четырех веществ: C_2H_6 , CH_4 , C_2H_4 , H_2 ; не измеряются концентрации промежуточных веществ: CH_3 , C_2H_5 , H . Перепишем систему реакций (3.1) следующим образом:



Здесь $A_1 = C_2H_6$, $A_2 = CH_4$, $A_3 = C_2H_4$, $A_4 = H_2$, $B_1 = CH_3$, $B_2 = C_2H_5$, $B_3 = H$.

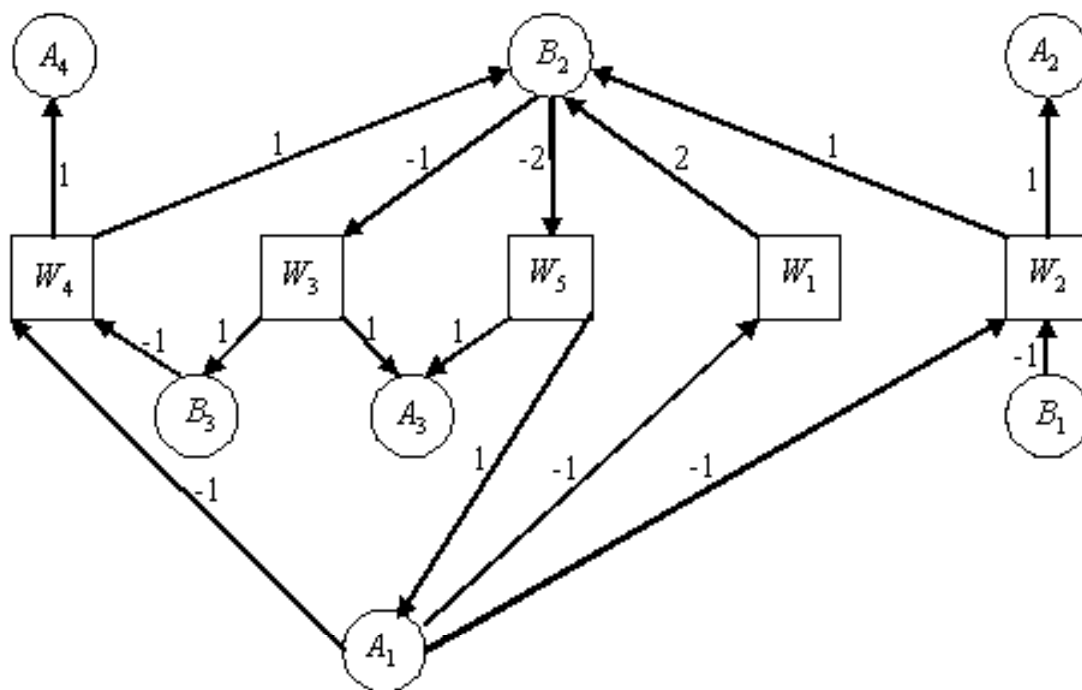


Рисунок 3.1

Граф Вольперга системы реакции

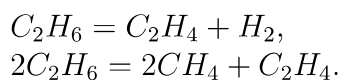
Граф рассматриваемой системы представлен на 3.1.

Число независимых маршрутов $P = 2$:

$$M_1 = (0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 0)^T,$$

$$M_2 = (1 \ 2 \ 0 \ 0 \ 1)^T.$$

Итоговые уравнения, соответствующие маршрутам M_1 , M_2 :



Из всей системы реакций будем рассматривать согласно маршруту M_1 третью и четвертую стадии:



согласно маршруту M_2 первую, вторую и пятую стадии:



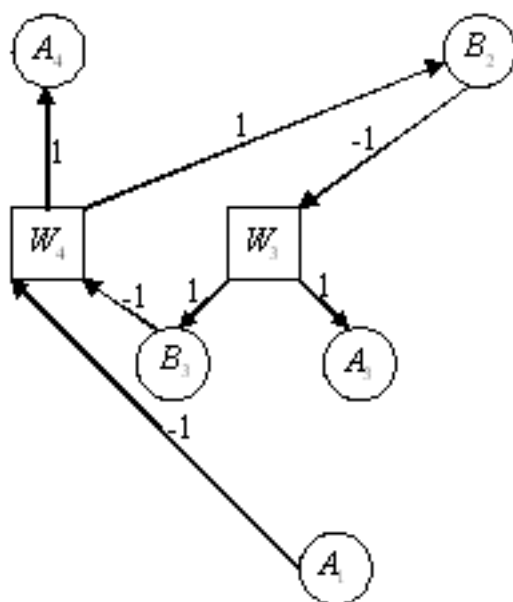


Рисунок 3.2

Граф, соответствующий маршруту M_1

Граф, соответствующий подсистеме (3.2), изображен на 3.2.

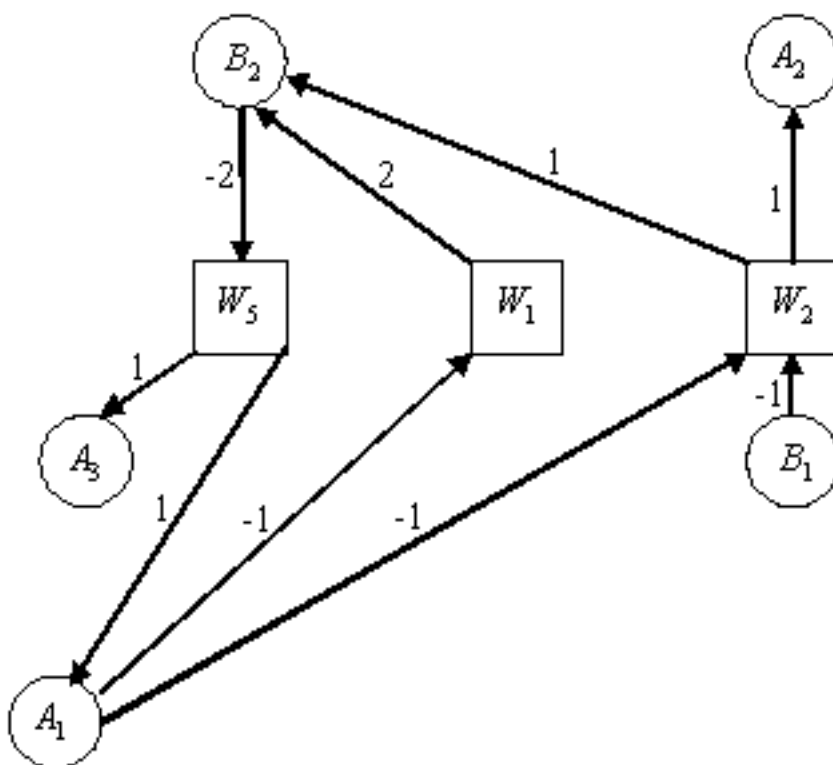


Рисунок 3.3

Граф, соответствующий маршруту M_2

Граф, соответствующий подсистеме (3.3), изображен на 3.3.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений для подсистемы (3.2) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= -w_4, & \frac{d[A_3]}{dt} &= w_3, & \frac{d[A_4]}{dt} &= w_4, \\ \frac{d[B_2]}{dt} &= -w_3 + w_4, & \frac{d[B_3]}{dt} &= w_3 - w_4, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где $w_3 = k_3 y_2 - k_{30} x'_3 y_3$, $w_4 = k_4 x'_1 y_3 - k_{40} x'_4 y_2$;
для подсистемы (3.3):

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= -w_1 - w_2 + w_5, & \frac{d[A_2]}{dt} &= w_2, & \frac{d[A_3]}{dt} &= w_5, \\ \frac{d[B_1]}{dt} &= -w_2, & \frac{d[B_2]}{dt} &= 2w_1 + w_2 - 2w_5, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где $w_1 = k_1 x'_1$, $w_2 = k_2 x'_1 y_1$, $w_5 = k_5 y_2^2$.

Исследуем матрицу

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right). \quad (3.6)$$

Вектор определяемых параметров для подсистемы (3.2):

$$k' = k'(k, \varepsilon) = (k_3, k_4, k_{30}, k_{40}, \varepsilon_1, \varepsilon_3, \varepsilon_4);$$

для подсистемы (3.3):

$$k' = k'(k, \varepsilon) = (k_1, k_2, k_5, \varepsilon_1).$$

Далее следуя алгоритму, изложенному в [4], находим матрицу U . Матрица связей для подсистемы (3.2) выглядит следующим образом:

$$A_{M_1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{k_3}{k_5} & 0 & 0 & 0 \\ k_4 & 0 & 0 & 0 & k_4 \\ k_{30} & 0 & 0 & -k_{30} & 0 \\ 0 & \frac{k_{40}}{k_5} & -k_{40} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_1) \\ 0 & 0 & 0 & 1 + \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon_4 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (3.7)$$

для подсистемы (3.2):

$$A_{M_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & k_1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_1) \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Система, соответствующая (3.7), (3.8):

$$\begin{aligned} k_4 \frac{\partial \rho}{\partial k_4} + k_{30} \frac{\partial \rho}{\partial k_{30}} &= 0 \\ \frac{k_3}{k_5} \frac{\partial \rho}{\partial k_3} + 2 \frac{\partial \rho}{\partial k_5} + \frac{k_{40}}{k_5} \frac{\partial \rho}{\partial k_{40}} &= 0 \\ -k_{40} \frac{\partial \rho}{\partial k_{40}} + (1 + \varepsilon_4) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_4} &= 0 \\ -k_{30} \frac{\partial \rho}{\partial k_{30}} + (1 + \varepsilon_3) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_3} &= 0 \\ k_1 \frac{\partial \rho}{\partial k_1} + k_4 \frac{\partial \rho}{\partial k_4} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_1} &= 0 \end{aligned}$$

Откуда базис независимых НПФ состоит из компонент:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \frac{k_{30}}{k_4}, \\ \rho_2 &= \frac{k_3^2}{k_5}, \\ \rho_3 &= \frac{k_1 + k_4}{k_1 k_4 (1 + \varepsilon_1)}, \\ \rho_4 &= k_{30} (1 + \varepsilon_3), \\ \rho_5 &= k_{40} (1 + \varepsilon_4).\end{aligned}\tag{3.9}$$

В механизме реакции пиролиза этана доступная экспериментальная информация позволяет определить пять независимых параметрических функций, задаваемых системой (3.9).

Таким образом, предложен метод, позволяющий существенно упростить исследование на информативность кинетических моделей сложных реакций. Особенностью метода является ясная физико-химическая интерпретация. Маршруты дают возможность разделить исходную сложную схему на группу подсистем меньшей размерности. Каждая подсистема имеет самостоятельную химическую интерпретацию. Естественно при этом попытаться придать физико-химический смысл получающимся комплексам кинетических констант, что станет предметом дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак С.И., Горский В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук, 1981, Т.267; N2. – С.412-415.
2. Спивак С.И., Горский В.Г. Исследование идентифицируемости – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии, 1988, Т.29; N6. – С.119-125.
3. Кунцевич А.Д., Кудашев В.Р., Спивак С.И., Горский В.Г. Групповой анализ идентифицируемости параметров математических моделей нестационарной химической кинетики // Доклады Академии наук, 1992, Т.326; N4. – С.658-661;
4. Спивак С.И., Исмагилова А.С. Информативность кинетических измерений при определении параметров математических моделей химической кинетики // Журнал Средневолжского математического общества, 2009, Т. 11; N2. – С.131-136.
5. Темкин М.И. Кинетика стационарных сложных реакций // Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. Лекции, прочитанные на первом симпозиуме международного конгресса по катализу. – М.: Наука, 1970.
6. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики / А.И.Вольперт, С.И.Худяев. – М.: Наука, 1975.

The method of kinetically measurements informativity analysis and the problem of parameters of mathematical model of chemical kinetics definition

© S.I. Spivak³, A.S. Ismagilova⁴

Abstract. The graph-theoretic method the basis of independent parametric functions of kinetic constants is suggesting. The method make possible the decomposition of complex problem to to some simple problems. The structure of reactions mechanisms is used.

Key Words: informativity, model parameters, basis of parametric functions, graph theory.

³Managing chair of the mathematical Modelling, GOU VPO «the Bashkir state university», Ufa; S.Spivak@bashnet.ru.

⁴Associate Professor of the Chair of Mathematical Modeling, Neftekamsk Filial of the State Education Institution of Professional Education «Bashkir State University», Neftekamsk; IsmagilovaAS@rambler.ru