

УДК 541.127

Математическое и программное обеспечение решения обратных задач химической кинетики

© С. И. Спивак¹ А. С. Исмагилова² А. А. Ахмеров³

Аннотация. Огромное значение для современной химической кинетики имеет интенсивное развитие вычислительной техники, появление все более быстродействующих компьютеров. Это позволяет вести статистическую обработку больших массивов экспериментальных данных по кинетике химических превращений, использовать для нахождения кинетических параметров, характеризующих отдельные стадии превращений, сложные, требующие большого объема вычислительной работы процедуры минимизации функции отклонения, рассчитывать протекание процессов, описываемых системами большого числа дифференциальных и алгебраических уравнений.

Ключевые слова: граф химической реакции, маршрут реакции, правило Хориути.

1. Введение

При исследовании химических реакций для практики нужно знать не только возможность осуществления данной реакции, но и скорость её протекания. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика. Для получения кинетических закономерностей должны быть известны не только начальное и конечное состояние системы, но и путь, по которому протекает реакция, а он обычно заранее не известен. Зная эти закономерности, т.е. математическую модель изучаемой реакции и ее кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе. С исследованиями кинетики химической реакции связаны важнейшие направления современной химии и химической промышленности: разработка рациональных принципов управления химическими процессами; стимулирование полезных и торможение и подавление нежелательных химических реакций; создание новых и усовершенствование существующих процессов и аппаратов в химической технологии; изучение поведения химических продуктов, материалов и изделий из них в различных условиях применения и эксплуатации. Цель настоящей работы – разработка программы, позволяющей находить линейно независимые маршруты сложных химических реакций. В ходе выполнения работы предстоит выполнить следующие задачи:

- изучить методы и алгоритмы, которые применяются при поиске маршрутов химических реакций;
- на основе алгоритмов написать программу, с помощью которой можно будет определять маршруты сложных химических реакций;
- с помощью программы найти линейно независимые маршруты некоторых реакций.

¹ Заведующий кафедрой математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; s.spivak@bashnet.ru.

² Докторант кафедры математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; ismagilovaas@rambler.ru.

³ Аспирант кафедры математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; aaazat@list.ru.

2. Теоретико-графовая интерпретация. Постановка задачи. Описание решения.

Для решения задач химической кинетики применяется теория графов, которая имеет давнюю историю применения к прикладным задачам, благодаря чему развивался ее математический аппарат.

Общим методом геометрического описания механизмов сложных реакций стали графы, введенные А.И. Вольпертом [1]. Возникают алгебраическая интерпретация механизма в виде стехиометрических и молекулярных матриц и геометрическая – в виде графа Вольперта. Центральным понятием является понятие маршрута. Маршрут был введен как 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.

Каждому независимому маршруту в двудольном графе системы реакции соответствует один подграф со следующими свойствами:

- а) подграф содержит только те вершины-вещества, которые соответствуют компонентам маршрута системы реакций, связанных балансным соотношением;
- б) подграф не содержит вершины-вещества, инцидентные только вершинам-реакциям, не принадлежащим выделенному графу;
- в) каждая вершина-реакция выделенного подграфа имеет равные веса входящих и веса исходящих.

Если в подграфе хотя бы для одной вершины-реакции полустепени захода и выхода ребер не равны, то вводится следующая графическая процедура. Некоторым вершинам-реакциям, принадлежащим выделенному подграфу, приписывается коэффициент (т.е. умножается на подходящее число). При этом веса всех дуг, инцидентных данной вершине, умножаются на тот же коэффициент. Этот коэффициент подбирается таким образом, чтобы для всех вершин-реакций данного подграфа веса входящих ребер были равны весам исходящих дуг.

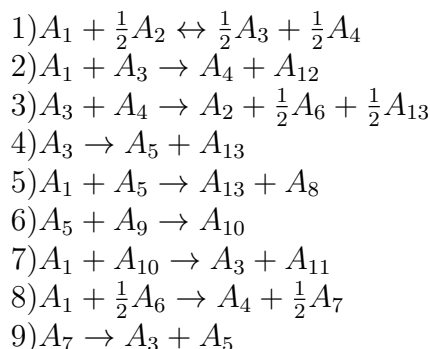
В реальных химических системах каждому независимому маршруту отвечает либо циклический подграф, либо комбинация циклов, соединенных мостами. Аппарат теории графов позволяет выделять циклические подграфы и тем самым находить независимые маршруты в заданной реакции. При нахождении маршрутов механизмов сложных реакций наряду с методами линейной алгебры используется анализ связного ориентированного двудольного графа. Справедлива следующая теорема [2].

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

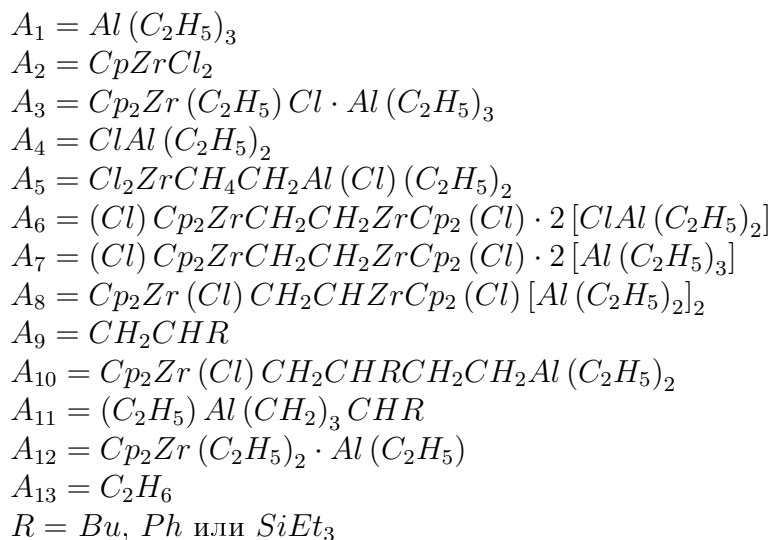
В случаях, когда механизм реакции распадается на большое число стадий и (или) содержит большое количество веществ, для нахождения маршрутов эффективно используется матрица инцидентности. Под матрицей инцидентности понимают матрицу $Q = \|q_{ij}\|$ размера $(n \times m)$, в которой столбцам поставлены в соответствие вершины, а строкам – ребра графа. Для ориентированного графа $q_{ij} = 1$, если в графе имеется дуга $e_j = (v_i, v_k)$, в которой вершина v_i начальная; $q_{ij} = -1$, если в графе имеется дуга $e_j = (v_k, v_i)$, в которой вершина v_i конечная; $q_{ij} = 0$ во всех других случаях.

Анализ маршрутов на графе реакции с использованием матрицы инцидентности допускает компьютерную интерпретацию.

Рассмотрим механизм реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием [3]:



где



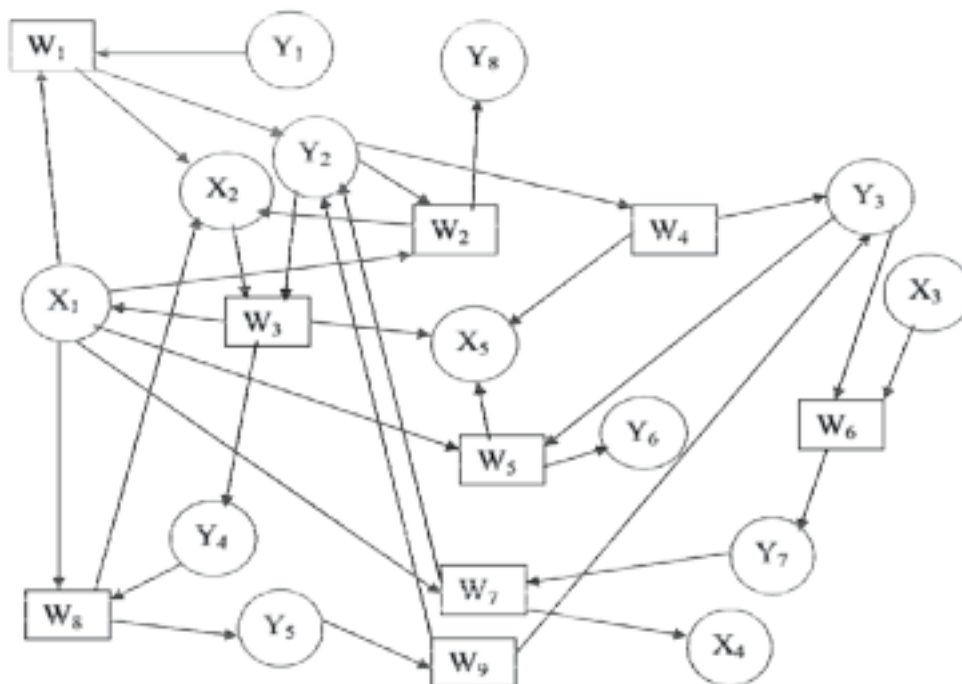
Пусть $[X_1, X_2, X_3, X_4, X_5] = [A_1, A_4, A_9, A_{11}, A_{13}]$ – исходные вещества и продукты реакции, $[Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6, Y_7, Y_8] = [A_2, A_3, A_5, A_6, A_7, A_8, A_{10}, A_{12}]$ – промежуточные вещества.

Матрица стехиометрических коэффициентов:

$$\Gamma = \begin{pmatrix}
 -1 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & -1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -1 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\
 -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}$$

Согласно правилу Хориути число независимых маршрутов $P = S - J$, где S – число стадий, J – число независимых промежуточных веществ. Число независимых промежуточных веществ равно рангу матрицы стехиометрических коэффициентов промежуточных веществ. В рассматриваемом механизме $P = 2$.

На Рисунке 2.1 представлен граф реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием.

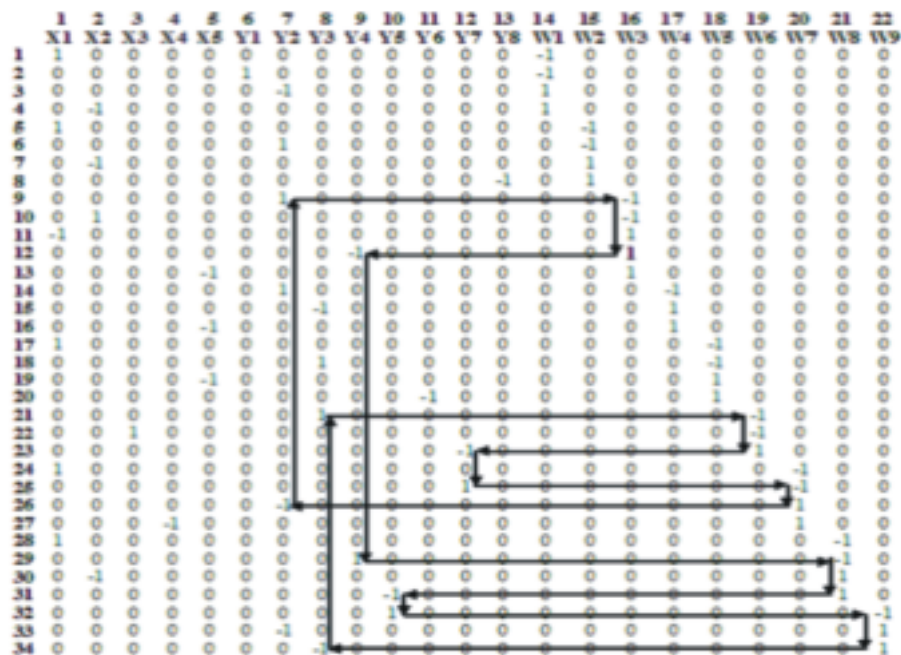


Р и с у н о к 2.1

Граф реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием

Вершины-вещества обозначены на рисунке кругами, вершины-реакции – квадратами.

Известно, что матрица инцидентности однозначно определяет структуру графа. Выпишем матрицу инцидентности для графа механизма реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием. Матрица состоит из 22 столбцов (по количеству вершин: первые 5 столбцов для исходных веществ и продуктов реакции ($X_i, 1 \leq i \leq 5$), далее 8 столбцов для промежуточных веществ ($Y_j, 1 \leq j \leq 8$) и последние 9 столбцов для реакций ($W_k, 1 \leq k \leq 9$)) и 34 строк (по количеству ребер графа). По матрице инцидентности циклы находятся по следующему алгоритму. Поиск цикла начинаем с 1, которая находится в столбце, обозначающем вершину-реакцию. Осуществляем переход от 1 к -1 в строке, далее от -1 к 1 в столбце и т.д. Процесс продолжаем до тех пор, пока не придем к 1, с которой начали «движение». При переходе к новому столбцу запоминаем номер, соответствующий номеру стадии или вещества, участвующего в реакции. Полученная последовательность вершин-реакций и вершин-веществ образует некоторый циклический подграф графа Вольперта исследуемой системы реакций. Выбор начала цикла происходит следующим образом: берется 14-й столбец (реакция W_1) и в нем ищем строки, содержащие 1, с этих 1 и начинаем поиск. После того как мы нашли все подходящие циклы, начинающиеся с первой реакции, переходим к столбцу 15 (реакция W_2) и ищем 1 в нем и т.д. (Рисунок 2.2). Цикл образует последовательность: $[(12, 16) - (12, 9) - (29, 9) - (29, 21) - (31, 21) - (31, 10) - (32, 10) - (32, 22) - (34, 22) - (34, 8) - (21, 8) - (21, 19) - (23, 19) - (23, 12) - (25, 12) - (25, 20) - (26, 20) - (26, 7) - (9, 7) - (9, 16) - [(12, 16)]]$, соответствующая последовательность вершин $W_3 - W_8 - W_9 - W_6 - W_7 - W_3$.



Р и с у н о к 2.2

Схема нахождения маршрута M_1 по матрице инцидентности

При поиске циклов по матрице инцидентности с помощью программы мы получим множество последовательностей, среди которых есть такие, которые принадлежат одному и тому же подграфу, но начинаются с разных вершин. Чтобы исключить подобные повторения используется специальная функция сравнения. Данная функция сравнивает длины полученных последовательностей, и, если они равны, проверяет, не является ли одна последовательность «копией» другой, только со смещением. После чего, если существует несколько последовательностей-«копий», программа оставляет только одну из них, а остальные удаляет.

Далее из получившейся последовательности выпишем вектор, размерность которого равна количеству стадий рассматриваемого механизма реакции. Вектор формируется следующим образом: i -я координата вектора равна 1, если i -я вершина-реакция входит в последовательность, полученную ранее (учитываем что в эту последовательность вершины-реакции входят под номером, соответствующим им в матрице инцидентности), иначе эта координата равна нулю. Таким образом, из нашей последовательности получим вектор $M_1 = (0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1)$.

Аналогичные действия производятся над всеми полученными последовательностями.

Теперь нужно из всех полученных векторов выделить линейно независимые. Для этого посчитаем ранг матрицы, строками которой являются вектора, методом Гаусса. Число независимых векторов равно рангу r матрицы, вектора, соответствующие первым r строкам полученной матрицы (с учетом перестановок) будут линейно независимыми.

Осталось проверить, удовлетворяет ли итоговое уравнение, полученное суммой всех стадий с учетом умножения на соответствующую координату вектора, балансу соотношению. Если это не так, то необходимо подобрать такие коэффициенты, при умножении которых на определенные координаты вектора выполняется балансное соотношение для итогового уравнения. Подбор коэффициентов заключается в следующем. Необходимо, чтобы в итоговом уравнении не содержалось промежуточных веществ. Это условие можно записать так: $S \cdot Z = 0$, где S – это матрица, полученная транспонированием

той части стехиометрической матрицы, которая содержит коэффициенты при промежуточных веществах, Z – маршрут – вектор-столбец. Далее отбрасываем нулевые столбцы матрицы S , они соответствуют нулевым координатам вектора Z . Получаем систему линейных однородных уравнений, неизвестными будут ненулевые координаты вектора Z . Решая методом Гаусса данную систему, найдем подходящие коэффициенты.

В результате получим маршрут: $M_1 = (0 \ 0 \ 2 \ 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 2 \ 1)$.

Проводя аналогичные рассуждения, получим также маршрут $M_2 = (0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 1 \ 0 \ 0)$.

Итоговое уравнение, отвечающее маршрутам M_1 и M_2 :

$$A_1 + A_9 = A_{11} + A_{13}$$

Все описанные выше автоматизированы с помощью программы на языке программирования C++.

3. Описание работы программы

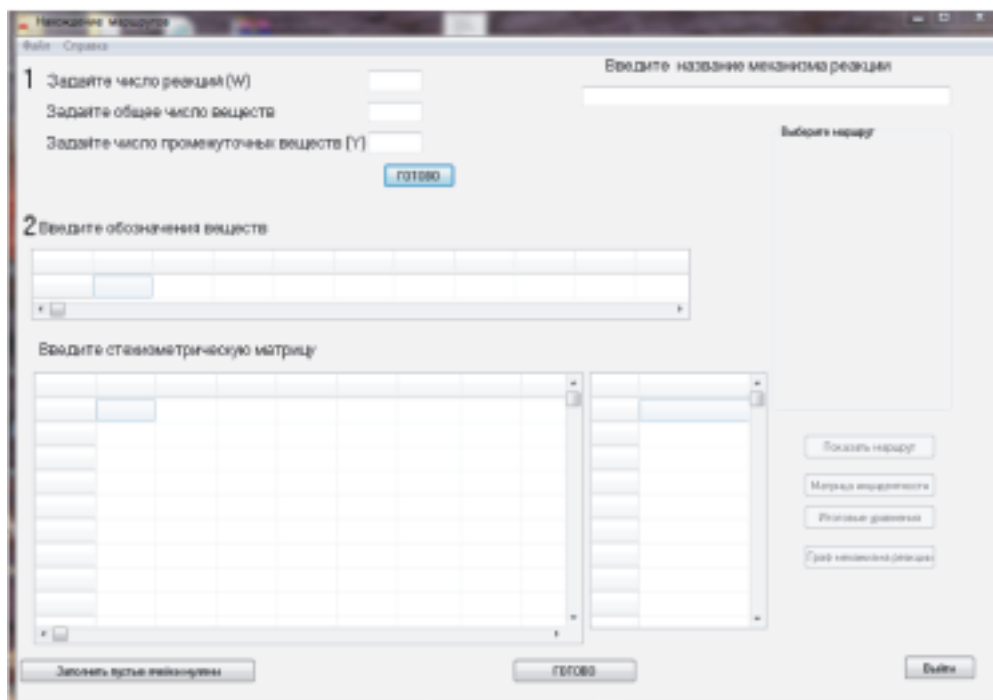
Алгоритм работы программы можно представить в виде блок-схемы (Рисунок 3.1).



Р и с у н о к 3.1

Блок-схема программы

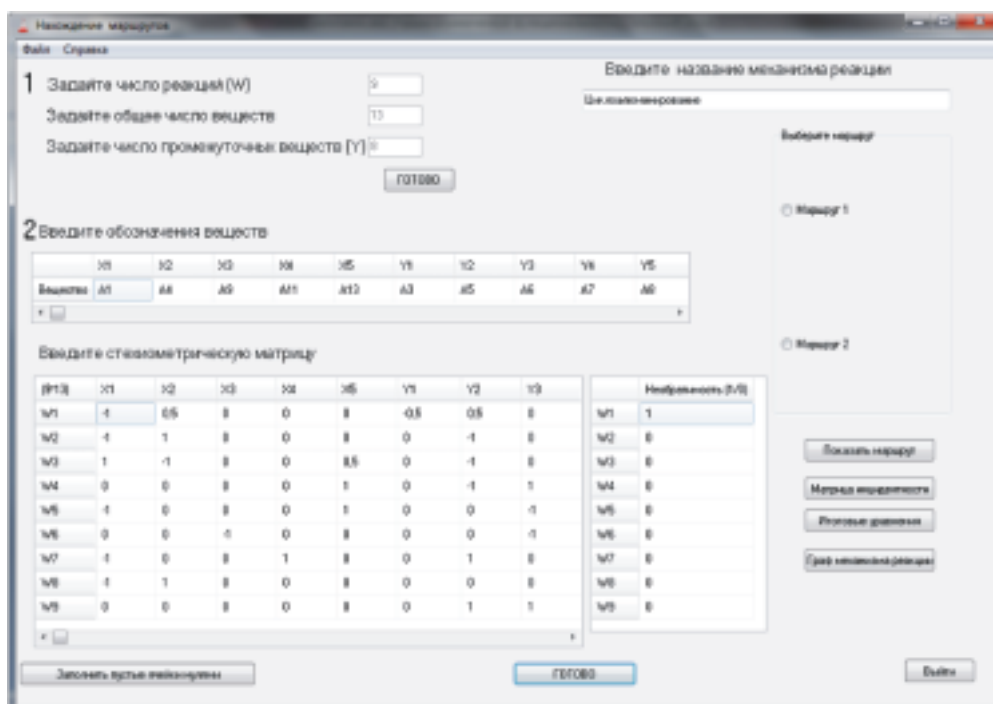
Для поиска маршрутов реакции с помощью разработанной программы необходимо ввести число реакций, общее число веществ, число промежуточных веществ и матрицу стехиометрических коэффициентов, для вывода итоговых уравнений необходимо также ввести обозначения веществ, участвующих в реакции (Рисунок 3.2).



Р и с у н о к 3.2

Ввод входных данных в программу

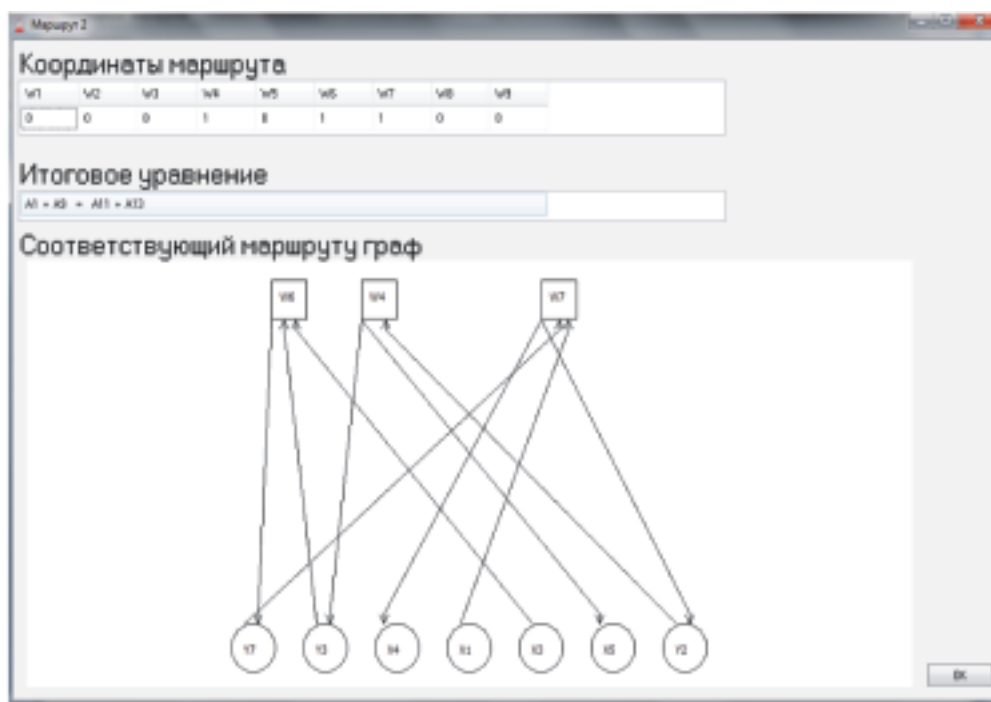
После ввода количества реакций, веществ, промежуточных веществ, программа автоматически определит размерность стехиометрической матрицы. Далее, переходим к пункту 2 программы и вводим стехиометрические коэффициенты и обозначения веществ. После ввода данных на экране появляется список маршрутов и становятся активными кнопки для просмотра результатов (Рисунок 3.3).



Р и с у н о к 3.3

Окно программы с введенными данными

Выбрав маршрут из появившегося списка и нажав на кнопку «Показать маршрут», появится окно, в котором отображаются координаты выбранного маршрута-вектора, соответствующее ему итоговое уравнение и циклический подграф полного графа, отвечающий данному маршруту (Рисунок 3.4).

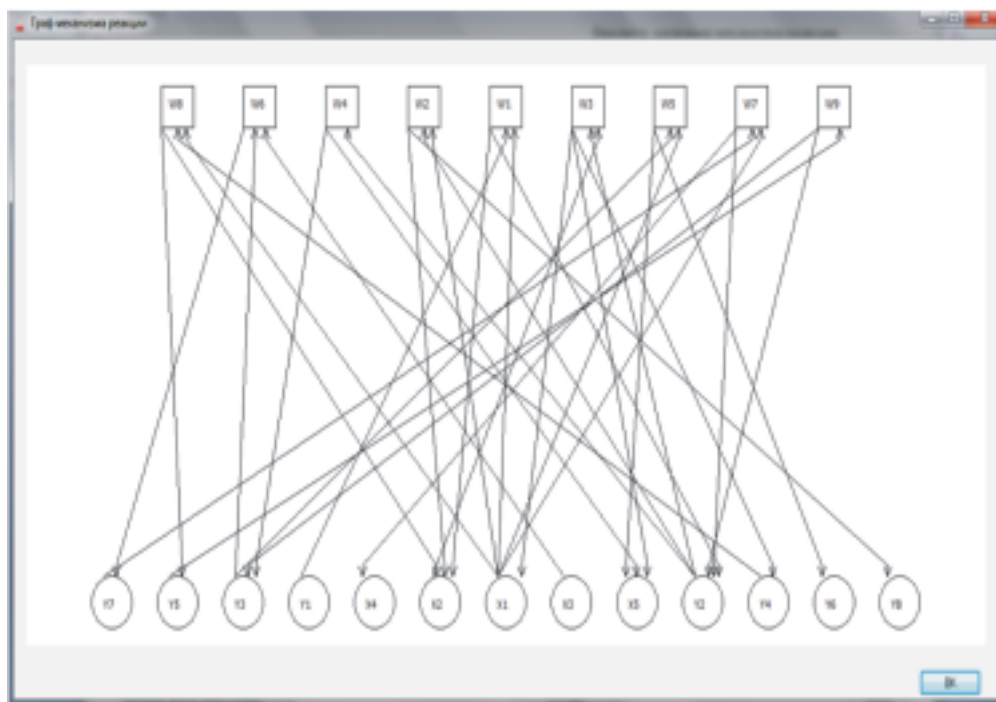


Р и с у н о к 3.4

Вывод маршрута и соответствующего итогового уравнения

Также можно просмотреть матрицу инцидентности исследуемого механизма реакции. Матрица инцидентности в программе вычисляется исходя из коэффициентов стехиометрической матрицы. Сначала берется первая строка стехиометрической матрицы. Рассматриваются те столбцы, значение которых не равно нулю. Если значение отрицательное, то в первой строке матрицы инцидентности в соответствующем столбце ставится 1, а в столбце W_1 (выделенного под реакцию 1) ставится -1. Если же значение положительное, то в столбце матрицы инцидентности, который соответствует столбцу в стехиометрической матрице, содержащем данное значение, ставится -1, а в столбце ставится 1. Для каждого ненулевого значения в стехиометрической матрице выделяется отдельная строка в матрице инцидентности. Аналогично для остальных строк. Процесс продолжается до тех пор, пока для каждого ненулевого значения стехиометрической матрицы соответствующие столбцы в соответствующей строке матрицы инцидентности не заполнятся значениями 1 и -1.

В программе также реализована возможность вывода полного графа рассматриваемого механизма на экран нажатием на кнопку "Граф механизма реакции" (Рисунок 3.5).



Р и с у н о к 3.5

Граф механизма реакции

Программа предусматривает возможность сохранения входных данных текущего механизма и открытие ранее уже исследованного механизма. Для этого необходимо ввести название механизма и в меню выбрать «Файл» – «Сохранить механизм», «Файл» – «Сохранить механизм» соответственно. Также предусмотрена возможность сохранения результатов исследования механизма реакции в отчет формата MS Word.

4. Заключение

Исходя из проделанной работы и полученных результатов, мы можем сделать вывод, что построенная на описанных в исследовании алгоритмах математическая модель анализа механизмов сложных химических реакций адекватна. Также мы убедились, что разработанная программа, основой которой является наша математическая модель задачи, выполняется корректно и может быть применена при поиске маршрутов конкретных реакций.

В дальнейшем планируется продолжение тестирования программы путем исследования новых механизмов химических реакций. Также ведется работа по расплеливанию программного кода программы, что позволит использовать программу для механизмов с очень большим числом реакций и участвующих веществ на многопроцессорных вычислительных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольперт А.И., Худяев С.И., *Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики*, Наука, М., 1975.

2. Спивак С. И., Исмагилова А. С., Хамитова И. А., “Теоретико-графовый метод определения маршрутов сложных химических реакций”, *Доклады Академии наук*, 2010, № 434(4), 499–501.
3. Спивак С. И., Губайдуллин И. М., Вайман Е. В., *Обратные задачи химической кинетики*, РИО БашГУ, Уфа, 2003.

Software solutions of inverse problems of chemical kinetics

© S. I. Spivak⁴ A. S. Ismagilova⁵ A. A. Akhmerov⁶

Abstract. The intense development of the techniques calculate and the appearance of the faster computers have the immense meaning for the modern chemical kinetics. It allows to do the statistical treatment of large arrays of experimental data on kinetics of chemical transformations, to utilize for finding of kinetic parameters, characterizing the separate stages of transformations, difficult, requiring the large volume of computational work of procedure of minimization of function of deflection, calculate flowing of processes described the systems of large number of differential and algebraic equations.

Key Words: Graph of chemical reaction, route of reaction, Khoriti rule.

⁴ Manager by the department of mathematical modeling, Bashkir State University, Ufa; s.spivak@bashnet.ru.

⁵ Doctoral student by the department of mathematical modeling, Bashkir State University, Ufa; ismagilovaas@rambler.ru.

⁶ Postgraduate student by the department of mathematical modeling, Bashkir State University, Ufa; aaazat@list.ru.