

УДК 544.431.8

Алгоритм уточнения констант скоростей колебательных реакций на примере модели Орегонатора

© Р. Д. Икрамов,¹ С. А. Мустафина²

Аннотация. В работе предложен алгоритм решения обратных задач химической кинетики для определения или уточнения констант скоростей колебательных реакций на примере модели Орегонатора. В качестве решения прямой задачи использован метод Розенброка с действительными коэффициентами.

Ключевые слова: обратная задача, реакция Белоусова-Жаботинского, метод Розенброка, Орегонатор.

1. Введение

Колебательные реакции – это реакции, в которых могут наблюдаться периодические изменения концентраций реагирующих веществ или скоростей реакции во времени [1]. Изучение колебательных реакций остается актуальной задачей химической кинетики, т.к. позволяет понять суть явления катализа и закономерность периодических процессов, протекающих в живых организмах, а также дает возможность сформулировать принципы использования периодических процессов в химической технологии.

Существенную роль при возникновении колебаний играет также соотношение между константами скоростей отдельных стадий и значений исходных концентраций реагентов.

Особый интерес вызывают колебательные химические реакции в гомогенной жидкой среде. Наиболее известной является окисление органических кислот и их эфиров бромат-ионом, катализируемое ионами металлов. Подобный класс реакций был обнаружен Б.П. Белоусовым, в ходе проведения которых он заметил периодическое изменение цвета раствора при окислении лимонной кислоты броматом в растворе в присутствии ионов цериия. Детальное изучение кинетических закономерностей этого процесса проведено А.М. Жаботинским [2]. На сегодняшний день реакция каталитического окисления различных восстановителей бромноватой кислотой, идущая в автоколебательном режиме, называется реакцией Белоусова-Жаботинского [3].

2. Постановка прямой задачи химической кинетики

Полный механизм реакции Белоусова-Жаботинского был сделан Р. Нойесом, Е. Керешом, Р. Филдом [4]. Такой механизм насчитывает 18 реакций и 21 химическое соединение, принимающее в них участие. Упрощенный механизм реакции Белоусова-Жаботинского был предложен теми же авторами и назван «Орегонатором» со ссылкой на университет штата Орегон.

Математическая модель Орегонатора представима в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

¹ Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского Государственного Университета, г. Стерлитамак; rustam_ikramov@mail.ru.

² Зав. кафедры математического моделирования, декан физико-математического факультета, Стерлитамакский филиал Башкирского Государственного Университета, г. Стерлитамак; mustafina_sa@mail.ru.

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2, \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + fk_5Z, \\ \frac{dZ}{dt} &= k_3AX - k_5Z\end{aligned}\quad (2.1)$$

с начальными условиями

$$X_0 = 5 \cdot 10^{-11}, Y_0 = 3 \cdot 10^{-7}, Z_0 = 5 \cdot 10^{-8}. \quad (2.2)$$

Данная реакция является типичным примером колебательных реакций, моделированием и численным исследованием которой занимаются многие ученые, но до настоящего времени остается открытым вопрос разработки методов и алгоритмов решения обратных задач поиска и уточнения кинетических параметров реакции.

Для решения прямой задачи (2.1) - (2.2) был выбран метод Розенброка, основанный на неявных схемах решения систем линейных алгебраических уравнений. В простейшем случае методы типа Розенброка могут иметь вид

$$(E + C_1hJ + C_2h^2J^2)(y_{n+1} - y_n) = hF(y_n + C_3hF), \quad (2.3)$$

где y_{n+1} – искомое численное решение на одном шаге интегрирования длины h , C_1 , C_2 и C_3 – коэффициенты, определяющие метод, y и F – n -мерные вектор-функции, J – матрица Якоби исходной системы дифференциальных уравнений, E – единичная матрица. Отметим, что F и J (без аргументов) всюду означают $F(y_n)$, $J(y_n)$. Наиболее часто используемые значения коэффициентов метода: $C_1 = 1.077$, $C_2 = 0.372$, $C_3 = -0.577$, при которых метод Розенброка становится L-устойчивым [4].

3. Постановка обратной задачи химической кинетики

Прямая кинетическая задача представляет собой решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений (2.1) с начальными условиями (2.2)). Правые части системы (2.1) зависят от констант скоростей $k_i (i = \overline{1..5})$. Обратная задача состоит в определении параметров на основе экспериментальных данных концентраций, участвующих в реакции веществ. Тогда функционал критерия поиска кинетических констант примет вид:

$$\sum_{k=1}^W \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_{ki}^P - x_{ki}^{EXP}}{x_{ki}^{EXP}} \right) \rightarrow \min \quad (3.1)$$

где W – количество экспериментов, N – количество наблюдаемых веществ.

В общем виде алгоритм поиска решения обратной задачи состоит из трех шагов:

- задать начальные параметры метода минимизации функционала качества, данные эксперимента, начальное приближение значений кинетических констант $k_i (i = \overline{1..5})$;
- найти минимум функционала качества (3.1), решая прямую задачу (2.1) с начальными условиями (2.2),
- согласно алгоритму метода минимизации меняем значения кинетических констант 3.1 и переходим к шагу 2.

В качестве метода минимизации функционала качества используется метод Хука-Дживса.

4. Результаты и их анализ

Для реализации разработанного алгоритма необходимо знание экспериментальных значений в различные моменты времени. Для их поиска решим прямую кинетическую задачу (2.1) с начальными условиями (2.2) методом Розенброка. В результате получим данные эксперимента для различных моментов времени (табл. 1):

Таблица 1: Экспериментальные данные концентрации $[Br^-]$, полученные в результате решения прямой кинетической задачи

t, c	$[Br^-], \text{ моль}$	t, c	$[Br^-], \text{ моль}$
0.01	$5.72 \cdot 10^{-11}$	57.78	$5.72 \cdot 10^{-11}$
1.24	$1.17 \cdot 10^{-7}$	58.81	$1.17 \cdot 10^{-7}$
1.812	$5.28 \cdot 10^{-6}$	59.382	$5.28 \cdot 10^{-6}$
4.5	$5.026 \cdot 10^{-11}$	62.07	$5.026 \cdot 10^{-11}$
20	$5.034 \cdot 10^{-11}$	77.57	$5.034 \cdot 10^{-11}$

При решении обратной задачи поиска кинетических параметров в модели (2.1) - (2.2) были найдены значения констант скоростей k_1, k_3, k_5 . Результаты численного поиска представлены в табл. 2. Эталонные значения кинетических констант приведены в работе [5].

Таблица 2: Результаты численного поиска кинетических констант в модели (2.1)

	k_1	k_3	k_5
Эталон	1.34	8000	0.5
Алгоритм	1.25	8130	0.57

Полученные результаты показывают, что значения кинетических констант k_1, k_3, k_5 отличаются от эталонных с погрешностью не более 11%. Такая погрешность считается допустимой в кинетическом эксперименте.

Таким образом, в работе разработан алгоритм решения обратных задач, основанный на L-устойчивом методе Розенброка, который позволяет определять и уточнять кинетические параметры колебательной реакции, проводить расчет прямой кинетической задачи и находить периоды колебаний реакции. Построенный алгоритм адаптирован под колебательные реакции и протестирован на известной колебательной реакции Бе-лоусова-Жаботинского с заданными эталонными кинетическими параметрами. Результаты расчета реализованного алгоритма показали удовлетворительное согласование с данными, опубликованными в работе [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Коробов, В. Очков, *Химическая кинетика. Введение с Mathcad/Maple/MCS.*, Горячая линия - Телеком, М., 2009.

2. Игнатьева Л. Ф., Нахов С. И., Алексеев В. Ю., Карпова С. И., “Химико-аналитическое исследование реакции Белоусова-Жаботинского в условиях закрытой системы”, *Наука и образование*, 2008, № 2, 80–85.
3. Ikramov R. D., Mustafina S. A., “Numerical study of the Belousov-Jabotinsky’s reaction models on the basis of the two-phase Rozenbrock’s method with complex coefficients”, *International Journal of Applied Engineering Research*, **9:22** (2014), 12797–12801.
4. Икрамов Р. Д., Мустафина С. А., “Численное исследование моделей реакции Белоусова-Жаботинского на основе двухстадийного метода Розенброка с комплексными коэффициентами”, *Системы управления и информационные технологии*, 2014, № 2, 11–14.
5. Икрамов Р. Д., Мустафина С. А., “Алгоритм поиска констант скоростей колебательной реакции примере реакции Белоусова-Жаботинского”, *Башкирский химический журнал*, **22:1** (2015), 87–91.

Numerical modeling of oscillating reactions based on Rosenbrock method with real coefficients

© R. D. Ikramov ³, S. A. Mustafina ⁴

Abstract. The paper considers an algorithm for solving inverse problems of finding and verifying models of chemical kinetic parameters of oscillatory reactions. The algorithm is tested on the model of the oscillatory Belousov-Zhabotinsky reaction Oregonator. As a solution to the direct problem Rosenbrock method is used with real coefficients.

Key Words: oregonator, Rosenbrock method, BZ-reaction, inverse problem

³ Postgraduate student of the department of mathematical modeling, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak; rustam_ikramov@mail.ru.

⁴ Head of Mathematical Modeling Chair, Dean of Physics and mathematics Faculty, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak; mustafina_isa@mail.ru.