

УДК 517.9

Информативность кинетических измерений при определении параметров математических моделей химической кинетики

© С. И. Спивак¹, А. С. Исмагилова²

Аннотация. Исследован метод анализа неединственности решения обратных задач химической кинетики. Рассмотрен алгоритм определения числа и вида независимых параметрических функций констант, включающий в себя характеристики погрешности измерений.

Ключевые слова: Механизм сложной химической реакции, обратные задачи, математическая интерпретация измерений, погрешность эксперимента.

1. Введение

Основная проблема, возникающая при исследовании обратных задач химической кинетики, – неоднозначность решения [1], [2]. Причина – недоинформативность кинетических измерений: в эксперименте измеряются только исходные вещества и продукты реакции, отсутствует информация по промежуточным веществам [3]. Таким образом, повышается степень неопределенности при оценивании параметров математических моделей кинетики сложных реакций [4], [5].

Основным аппаратом исследования стала теория функций, матрица Якоби частных производных от измеряемых характеристик по искомым константам.

Цель настоящей работы – исследование однозначности решения обратных задач химической кинетики в условиях, определяемых наличием погрешности эксперимента.

2. Анализ неединственности решения обратной задачи с учетом погрешности эксперимента

Кинетическая модель может быть представлена в виде

$$\frac{da}{dt} = f(a, k),$$

где $a = (a_1, \dots, a_n)$ – вектор концентраций веществ, $k = (k_1, \dots, k_s)$ – вектор кинетических констант, $f = (f_1, f_2)$ – выписываются в соответствии с законом действующих масс.

Если измеряются концентрации части веществ, то вектор концентрации можно разбить на два подвектора:

$$a = (x', y),$$

¹Профессор, заведующий 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.

где $x' = (x'_1, \dots, x'_{n_1})$ и $y = (y_1, \dots, y_{n_2})$ соответствуют измеряемым и неизменяемым веществам, $n_1 + n_2 = n$.

Концентрация неизменяемых веществ определяется из некоторых дополнительных соотношений. Система кинетических уравнений приобретает вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x', y, k); \\ f_2(x', y, k) = 0; \\ x'(0) = x'_0. \end{cases} \quad (2.1)$$

Погрешность ε рассматривается как дополнительный параметр, который не входит в систему уравнений, а входит в x .

Можно рассматривать ситуации, когда

$$x' = x + x\varepsilon, \quad x' = x + \varepsilon, \quad x' = x\varepsilon,$$

где $0 \leq |\varepsilon| \leq \varepsilon_1$, ε_1 – предельная допустимая погрешность измерения.

Идея состоит в том, что ε входит в вектор определяемых параметров, который будет иметь вид:

$$k' = k'(k, \varepsilon) = (k_1, \dots, k_s; \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$$

Модели, для которых число линейно независимых столбцов матрицы Якоби частных производных от измеряемых компонент по искомым константам меньше общего числа искомых констант, называются нелинейными моделями неполного ранга (НМНР).

В этом случае задача имеет бесконечное множество решений, определения констант не имеет смысла. Тогда решается задача определения вида независимых параметрических функций (НПФ), для которых локальная неидентифицируемость будет устранена.

Тогда достаточно исследовать матрицу

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right) \quad (2.2)$$

явный вид которой определяется правыми частями системы (2.1).

Из этого следует существование ненулевой матрицы A , зависящей только от k и ε , такой что

$$U \cdot A \equiv 0.$$

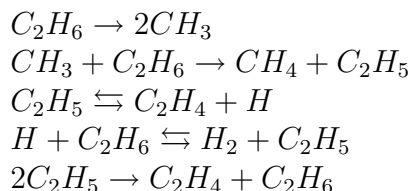
Если эта матрица найдена, то базис независимых частных решений системы

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0,$$

где $\rho_1(k, \varepsilon), \dots, \rho_m(k, \varepsilon)$ – система НПФ, m – число линейно независимых столбцов матрицы Якоби.

3. Пример

Рассмотрим нелинейный относительно неизменяемых 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 .

Предположим, что промежуточные вещества подчиняются условиям квазистационарности. Система обыкновенных дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -k_1x'_1 - k_2x'_1y_1 - k_4x'_1y_3 + k_{40}x'_4y_2 + k_5y_2^2 = f_{11}, \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2x'_1y_1 = f_{12}, \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_3y_2 + k_{30}x'_3y_3 + k_5y_2^2 = f_{13}, \\ \frac{dx_4}{dt} &= k_4x'_1y_3 - k_{40}x'_4y_2 = f_{14}, \\ 2k_1x'_1 - k_2x'_1y_1 &= f_{21} = 0, \\ k_2x'_1y_1 - k_3y_2 + k_{30}x'_3y_3 + k_4x'_1y_3 - k_{40}x'_4y_2 - 2k_5y_2^2 &= f_{22} = 0, \\ k_3y_2 - k_{30}x'_3y_3 - k_4x'_1y_3 + k_{40}x'_4y_2 &= f_{23} = 0.\end{aligned}$$

Пусть измеряемые с погрешностью концентрации исходных веществ имеют вид:

$$x'_i = x_i + x_i\varepsilon, \quad 1 \leq i \leq 4.$$

Тогда вектор определяемых параметров имеет вид:

$$k'(k, \varepsilon) = (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_{30}, k_{40}, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4)$$

Для вычисления матрицы U продифференцируем выражения $f_{11}, f_{12}, f_{13}, f_{14}, f_{21}, f_{22}, f_{23}$ по k' и y , подставим в (2.2).

Матрица U имеет размерность (4×11) . Ее элементы выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}u_{11} &= -2x'_1 \left(1 + \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)} \right), \quad u_{12} = 0, \\ u_{13} &= -y_2 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{14} = -x'_1y_3 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{15} &= 2y_2 \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)}, \quad u_{16} = x'_3y_3 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{17} &= x'_4y_2 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{19} = 0, \\ u_{18} &= -2k_1x_1 \left(1 + \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)} \right) - k_4y_3x_1 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{1,10} &= k_{30}x_3y_3 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{1,11} = k_{40}x_4y_2 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{21} &= 2x'_1, \quad u_{22} = u_{23} = u_{24} = u_{25} = u_{26} = u_{27} = 0, \\ u_{28} &= 2k_1x_1, \quad u_{29} = u_{2,10} = u_{2,11} = 0, \\ u_{31} &= x'_1 \left(1 + \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)} \right), \quad u_{32} = 0, \quad u_{33} = y_2 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{34} &= x'_1y_3 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{35} = -2y_2 \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)}, \\ u_{36} &= -x'_3y_3 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{37} = -x'_4y_2 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{39} = 0, \\ u_{38} &= k_1x_1 \left(1 + 2 \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)} \right) + k_4y_3x_1 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{3,10} &= -k_{30}x_3y_3 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \quad u_{3,11} = -k_{40}x_4y_2 \frac{k_{30}x'_3}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1}, \\ u_{41} &= 2x'_1 \frac{k_3k_4x'_1 - k_{30}k_{40}x'_3x'_4}{4k_5y_2(k_{30}x'_3 + k_4x'_1)}, \quad u_{42} = 0, \quad u_{43} = y_2 \frac{k_4x'_1}{k_{30}x'_3 + k_4x'_1},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
u_{44} &= x'_1 y_3 \frac{k_{30} x'_3}{k_{30} x'_3 + k_4 x'_1}, & u_{45} &= -2y_2 \frac{k_3 k_4 x'_1 - k_{30} k_{40} x'_3 x'_4}{4k_5 y_2 (k_{30} x'_3 + k_4 x'_1)}, \\
u_{46} &= -x'_3 y_3 \frac{k_4 x'_1}{k_{30} x'_3 + k_4 x'_1}, & u_{47} &= -x'_4 y_2 \frac{k_{30} x'_3}{k_{30} x'_3 + k_4 x'_1}, \\
u_{48} &= 2k_1 x_1 \frac{k_3 k_4 x'_1 - k_{30} k_{40} x'_3 x'_4}{4k_5 y_2 (k_{30} x'_3 + k_4 x'_1)} + k_4 y_3 x_1 \frac{k_{30} x'_3}{k_{30} x'_3 + k_4 x'_1}, & u_{49} &= 0, \\
u_{4,10} &= -k_{30} x_3 y_3 \frac{k_4 x'_1}{k_{30} x'_3 + k_4 x'_1}, & u_{4,11} &= -k_{40} x_4 y_2 \frac{k_{30} x'_3}{k_{30} x'_3 + k_4 x'_1}.
\end{aligned}$$

Матрица связей выглядит следующим образом:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{k_3}{k_5} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_4 & 0 & 0 & 0 & k_4 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{30} & 0 & 0 & -k_{30} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_{40}}{k_5} & -k_{40} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_1) \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1 + \varepsilon_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1 + \varepsilon_4) & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Заметим, что в матрице U , во втором столбце, соответствующем константе k_2 , и в девятом столбце, соответствующем погрешности ε_2 , стоят 0. Это означает, что концентрации измеряемых веществ не зависят от k_2 и ε_2 .

Система соответствующая (3.1) будет иметь вид:

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

Таким образом, независимый базис решений может состоять из следующих компонент

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \frac{k_{30}}{k_4}, \\
\rho_2 &= \frac{k_3^2}{k_5^2}, \\
\rho_3 &= \frac{k_1 + k_4}{k_1 k_4 (1 + \varepsilon_1)}, \\
\rho_4 &= k_{30} (1 + \varepsilon_3), \\
\rho_5 &= k_{40} (1 + \varepsilon_4).
\end{aligned} \quad (3.2)$$

Таким образом, доступная экспериментальная информация в механизме реакции пиролиза этана позволяет определить не все семь искомых кинетических констант, а только пять их независимых параметрических функций, задаваемых системой формул (3.2). Отметим, что комплексы ρ_4 и ρ_5 есть не что иное, как кинетические константы k_{30} и k_{40} , с точностью ε_3 и ε_4 соответственно. В то же время вид комплекса ρ_3 не позволяет

провести содержательную интерпретацию. По-видимому, вопрос может проясниться после обработки реального эксперимента.

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. Горский В.Г., Спивак С.И. Исследование идентифицируемости параметров - один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журн.структурной химии, 1988, Т.29; N 6, - С.119-125.
3. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. - М.: Знание, 1977.
4. 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; N 4, - С.658-661.
5. Бердникова М.Л., Спивак С.И. Анализ однозначности решения обратных задач химической кинетики с учетом погрешности измерений // Доклады Академии наук, 1996, Том 351; N 4, - С.482-484.

Дата поступления 15.09.2009

The informativity of kinetic measurements and the parameters calculation for mathematical models of chemical kinetics

© S. I. Spivak³, A. S. Ismagilova⁴

Abstract. The method of iniquity analysis of the inverse problem of chemical kinetics is building. The algorithm of the calculation of independent parametric function of constants is considering. The foundation of this method is characteristics of measurements error.

Key Words: The mechanism of complex chemical reaction, inverse problems, mathematical interpretation of measurements, measurements error.

REFERENCES

1. Spivak S.I., Gorskii V.G. The nonuniqueness of the solution to the problem of the determination of kinetic constants // Russian: Dokladi Akademii Nauk, 1981, V.257; N 2, - P.412-415.
2. Gorskii V.G., Spivak S.I. Parameter identifiability investigation is one principal stages of mathematical model development in chemistry // Russian: Jurnal Structurnii Himii, 1988, V.29; N 6, - P.119-125.
3. Yablonskii G.S., Spivak S.I. Mathematical Models of Chemical Kinetics.- Moscow, Znanie, 1977.
4. Kuntzevich A.D., Kudashev V.R., Spivak S.I., Gorskii V.G. Group analysis of identifiability of parameters in mathematical models of nonstationary chemical kinetics // Russian: Dokladii Akademii Nauk, 1992, V.326; N4, - P.658-661.
5. Berdnikova M.L., Spivak S.I. The analysis of uniqueness of inverse problems chemical kinetics solution in presence error measurements // Russian: Dokladii Akademii Nauk, 1996, V.351; N4, - P.482-484.

³Professor, Head of the Chair of Mathematical Modelling, The State Education Institution of Professional Education «Bashkir State University», Ufa; S.Spivak@bashnet.ru.

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