

РАСПАРАЛЛЕЛИВАНИЕ СХЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ

С.И. Спивак¹, А.С. Исмагилова²

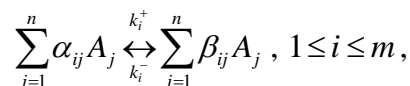
¹Башкирский госуниверситет, Институт нефтехимии и катализа РАН

²Башкирский госуниверситет

Современные технологии параллельных вычислений позволяют при интерпретации экспериментальных исследований обратиться к таким классам задач, решение которых традиционными методами затруднено. Здесь речь идет не о сокращении машинного времени при решении задач. Под распараллеливанием схем будем понимать разложение всей задачи на подзадачи меньшей размерности, анализ которых существенно упрощает решение обратных задач химической кинетики.

Постановка обратной задачи состоит в том, что предполагается известным стадийный механизм реакции. Задача состоит в определении кинетических констант, в рамках этой схемы описывающих имеющийся экспериментальный материал.

Пусть механизм реакции задан в виде совокупности элементарных стадий:



где A_j , $1 \leq j \leq n$, – символы участвующих в реакции веществ, n – общее число веществ, m – общее число элементарных стадий, α_{ij} , β_{ij} – стехиометрические коэффициенты, k_i^+ , k_i^- – константы скорости i -й стадии в прямом и обратном направлениях.

Скорость i -й элементарной стадии w_i определяется следующим образом:

$$w_i = w_i^+ - w_i^-, \quad 1 \leq i \leq m,$$

где w_i^+ – скорость стадии в прямом направлении, w_i^- – скорость стадии в обратном направлении.

Выражения для w_i^+ и w_i^- выписываются в соответствии с законом действующих масс:

$$w_i^+ = k_i^+ \prod_{j=1}^n a_j^{\alpha_{ij}}, \quad w_i^- = k_i^- \prod_{j=1}^n a_j^{\beta_{ij}}, \quad (1)$$

где a_j , $1 \leq j \leq n$, – концентрации веществ A_j .

Система дифференциальных уравнений, описывающая изменение концентраций во времени, выглядит следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = \Gamma^T w, \quad a(0) = a^0, \quad (2)$$

где $a = (a_1 \dots a_n)^T$ – вектор-столбец концентраций, $w = (w_1 \dots w_m)^T$ – вектор-столбец скоростей стадий, выписанных в соответствии с (1), $a^0 = (a_1^0 \dots a_n^0)^T$ – вектор-столбец начальных концентраций, Γ – стехиометрическая $(m \times n)$ -матрица, элемент которой $\gamma_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}$, $1 \leq i \leq m$, $1 \leq j \leq n$.

Матрица Γ удовлетворяет закону постоянства атомов данного вида

$$\Gamma \cdot A \equiv 0, \quad (3)$$

где A – молекулярная матрица, элемент которой a_{jk} , $1 \leq k \leq q$, представляет собой число атомов k -го элемента в молекуле j -го вещества, q – общее число различных типов элементов, из которых состоят A_j . Условие (3) означает существование в системе (2) не менее q линейных законов сохранения.

Одним из основных моментов в работе является анализ неединственности решения обратной задачи для моделей нестационарной химической кинетики и построение алгоритма исследования неединственности, позволяющего описать нелинейные параметрические функции кинетических констант, допускающих однозначное оценивание по заданной структуре исходной модели [1]. Основная сложность – неоднозначность решения: в эксперименте измеряются только исходные вещества и продукты реакции, отсутствует информация по промежуточным веществам [2]. Следовательно, повышается степень неопределенности при оценивании параметров математических моделей кинетики сложных реакций. При анализе конкретных сложных реакций возникает трудность с громоздкостью вычислений. Имеются в виду аналитические вычисления с нелинейными выражениями.

В связи с этим целесообразно применить теоретико-графовый метод. Графы значительно расширяют круг решаемых задач химической кинетики и позволяют изучать свойства сложных химических реакций. Двудольные графы наиболее точно отражают свойства системы реакций, поскольку в рассмотрение вводятся вершины двух типов: вершины, характеризующие вещества, и вершины, характеризующие реакции [3].

Направление ребер определяется следующим образом. Если вещество A_j расходуется в реакции w_i , то отрезок имеет направление от A -вершины к w -вершине и имеет вес, численно равный стехиометрическому коэффициенту α_{ij} (рис.1). Если вещество A_j образуется в реакции w_i , то отрезок имеет направление от w -вершины к A -вершине и имеет вес, численно равный стехиометрическому коэффициенту β_{ij} (рис.2). Если вещество A_j не участвует в реакции w_i , то соответствующие вершины не соединены отрезком.

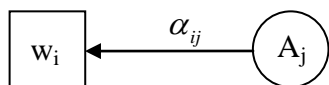


Рис.1. Вещество расходуется в реакции

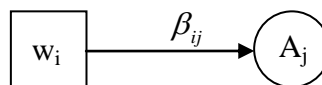


Рис.2. Вещество образуется в реакции

Одним из основных понятий является маршрут [4]. Маршрут есть вектор, умножение элементов которого на соответствующие стадии механизма сложной реакции вместе с последующим сложением приводит к суммарному уравнению реакции, которое уже не содержит промежуточных веществ.

Справедлива следующая теорема [5].

Теорема. Маршрут реакции есть циклический подграф исходного графа. Объединение таких подграфов образует полный граф, т.е. граф исходной системы реакций. Число независимых маршрутов равно числу независимых циклов графа Вольперта.

Маршрут выделяет из всей совокупности стадий некоторую подсистему, в которую входит только часть стадий исходного механизма. Таким образом, вместо анализа информативности для всей сложной системы рассматриваются те, которые отвечают за

протекание реакции по каждому из независимых маршрутов. Вместо одной сложной системы получили несколько существенно более простых схем реакций. Число таких простых систем равно числу независимых маршрутов. Маршруты позволяют уменьшить размерность исследуемой системы реакций, а также определить физико-химический смысл каждой подсистемы.

Теорема. Объединение базисов нелинейных параметрических функций кинетических параметров, допускающих однозначное оценивание, совпадает с базисом нелинейных параметрических функций исходной сложной системы реакций.

Действительно, поскольку детальный механизм сложной системы реакций может быть представлен четырьмя эквивалентными формами – символьной (с перечислением всех участников и стадий реакции), кинетические уравнения, матричной и в виде двудольного графа, то это позволяет установить взаимно однозначное соответствие между графом системы реакций, стехиометрической матрицей и якобианом.

При построении кинетических моделей сложных реакций важное значение также имеет понятие ключевого вещества [6]. Под ключевыми веществами понимают такие, для которых концентрации всех веществ линейно выражаются через базис ключевых веществ. Использование информации о ключевых веществах имеет решающее значение при решении обратных задач идентификации механизмов сложных химических реакций.

Известно, что набор ключевых веществ может быть установлен путем анализа структуры стехиометрической матрицы. Для этого достаточно найти набор линейно независимых столбцов этой матрицы. В качестве набора ключевых веществ могут использоваться такие, каждое из которых участвует только в одной стадии реакции, входящей в совокупность линейно независимых стадий.

В работе [7] рассмотрен теоретико-графовый метод определения ключевых веществ. Для анализа использованы специальные графы, аналогичные с введенными А.И. Вольпертом [3] графами механизмов сложных химических реакций. Отличие от графов Вольперта состоит в том, что множество вершин разбивается на множество концентраций всех веществ, участвующих в реакции, и множество атомов, из которых эти вещества состоят.

Имеет место следующая теорема.

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

В [8] 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 лишь некоторые концентрации неизмеряемых промежуточных веществ. Для исключения всех концентраций неизмеряемых 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.

Процесс нахождения ключевых веществ графическим методом алгоритмизирован [7], допускает компьютерную интерпретацию, что является предметом нашей дальнейшей работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-01-97020.

Литература

1. Горский В.Г., Спивак С.И. Исследование идентифицируемости параметров – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии. – 1988. – Т. 29, № 6. – С. 119.
2. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. – М.: Знание, 1977.
3. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М.: Наука, 1975.
4. 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.
5. Спивак С.И., Исмагилова А.С., Хамитова И.А. // ДАН. 2010. Т. 434. № 4. С.499–501.
6. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984. 241 с.
7. Спивак С.И., Исмагилова А.С., Хамитова И.А. // ДАН. 2012. Т. 443. № 6. С. 1–3.
8. 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.