

## Определение базиса нелинейных параметрических функций химических реакций

З. А. ХАМИДУЛЛИНА<sup>†</sup>, А. С. ИСМАГИЛОВА, С. И. СПИВАК

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Контактный автор: Хамидуллина Зульфия А., e-mail: shakirova111@mail.ru

Поступила 10 марта 2020 г., доработана 27 марта 2020 г., принята в печать 17 апреля 2020 г.

Настоящая работа посвящена математическому и компьютерному моделированию кинетики сложных химических реакций. Сформулирована и доказана теорема о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей. Разработан и автоматизирован алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций. Реализована теоретико-графовая интерпретация механизма сложной химической реакции.

*Ключевые слова:* кинетика химических реакций, матрица связей, базис нелинейных параметрических функций, граф механизма реакции.

*Цитирование:* Хамидуллина З.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Определение базиса нелинейных параметрических функций химических реакций. Вычислительные технологии. 2020; 25(3):29–34.

### Введение

При моделировании технологических процессов удобно иметь дело с системами меньшей размерности. Поэтому при решении обратной задачи необходимо представить кинетическую модель в таком виде, чтобы она содержала независимые комбинации констант. Неединственность решения обратной задачи обусловлена инвариантностью измеряемых кинетических характеристик относительно некоторых преобразований искомых параметров модели. В результате могут быть найдены не сами индивидуальные параметры, а некоторые параметрические функции, число независимых среди которых меньше или равно числу искомых параметров.

Определение базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант — анализ информативности, допускающий однозначное оценивание при заданной структуре кинетического эксперимента. Ставится вопрос о точном аналитическом виде комбинаций этих констант.

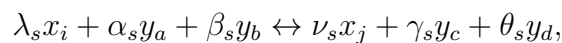
В цикле работ С.И. Спивака и В.Г. Горского [1, 2] проклассифицированы типы неоднозначности решения обратной задачи, построены алгоритмы выделения базиса нелинейных параметрических функций констант, допускающих однозначное оценивание при заданном типе кинетической информации, в том числе и в присутствии погрешности. В работах С.И. Спивака и А.С. Исмагиловой [3, 4] описан теоретико-графовый метод декомпозиции, позволяющий разделить механизм сложной химической реакции на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов. Метод декомпозиции позволяет относительно каждого подмеханизма химической реакции применить общую теорию анализа информативности кинетических параметров,

а совокупность определенных базисов нелинейных параметрических функций определяет базис нелинейных параметрических функций всей системы.

Центральным результатом настоящей работы является теорема о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей. Автоматизирован метод определения базиса нелинейных параметрических функций. Компьютерная реализация геометрической интерпретации механизма сложной химической реакции выполнена в виде графа Вольперта [5].

## 1. Определение базиса нелинейных параметрических функций

Матрица связей, вычисляемая по общей теории информативности кинетических параметров [1], однозначно обусловлена механизмом химической реакции. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют наблюдаемые вещества и элементарные стадии, в которых участвуют данные вещества, в качестве исходных компонентов. Значение элемента определяется кинетическими параметрами (константой скорости, соответствующей элементарной стадии, и погрешностью измерений). Элементарная стадия рассматриваемых химических реакций имеет вид



где  $x_i, x_j$  — концентрации наблюдаемых веществ, участвующих в  $s$ -й элементарной стадии;  $y_a, y_b, y_c, y_d$  — концентрации промежуточных веществ, участвующих в  $s$ -й элементарной стадии;  $\lambda_s, \alpha_s, \beta_s, \nu_s, \gamma_s, \theta_s$  — стехиометрические коэффициенты, участвующие в стадии веществ.

**Теорема.** Матрица связей однозначно определяется механизмом химической реакции.

**Доказательство.** Строкам матрицы связей  $A$  соответствуют кинетические параметры. Количество столбцов матрицы равно количеству наблюдаемых веществ. Доказательство теоремы следует из “специфичного” вида кинетической модели рассматриваемых каталитических реакций. Механизмы данного типа реакций состоят из последовательно-параллельных элементарных стадий. Матрица Якоби, построенная согласно общей теории информативности кинетических параметров, будет иметь определенную структуру, характерную для рассматриваемых реакций.

В доказательстве теоремы рассмотрены три случая:  $x_i$  — исходное вещество только в одной элементарной стадии,  $x_i$  — исходное вещество в двух элементарных стадиях,  $x_i$  — продукт в элементарной стадии. Установлен характер влияния вещества  $x_i$  на формирование матрицы Якоби и определена матрица связей для рассматриваемых случаев. Иные случаи могут рассматриваться как совокупность данных трех случаев, определение матрицы связей останется аналогичным.

Если матрица  $A$  найдена, то по общей теории анализа информативности система нелинейных параметрических функций определяется как базис независимых частных решений (зависящих только от  $\mathbf{k}$  — вектора кинетических констант и  $\boldsymbol{\varepsilon}$  — вектора погрешностей измерений) системы дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{\delta \rho}{\delta \mathbf{k}} A = 0,$$

где  $\rho_1(\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}), \dots, \rho_\mu(\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon})$  — базис нелинейных параметрических функций,  $\mu$  — число линейно-независимых столбцов матрицы Якоби.

## 2. Автоматизация определения базиса нелинейных параметрических функций

На основе теоремы о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей разработан алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций. Алгоритм реализован в среде Microsoft Visual C++ 2012 на языке программирования C++.

Рассмотрим нелинейный механизм окисления водорода на платиновом катализаторе [6]:

- 1)  $O_2 + 2Z \leftrightarrow 2OZ$ ,
- 2)  $H_2 + 2Z \leftrightarrow 2HZ$ ,
- 3)  $HZ + OZ \leftrightarrow ZOH + Z$ ,
- 5)  $ZOH + HZ \leftrightarrow H_2O + 2Z$ ,
- 6)  $H_2 + O_2 \leftrightarrow H_2O + Z$ .

Введем обозначения:  $[W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_{10}, W_{20}, W_{30}, W_{40}, W_{50}]$  — элементарные стадии,  $[X_1, X_2, X_3] = [O_2, H_2, H_2O]$  — исходные вещества и продукты реакции,  $[Y_1, Y_2, Y_3, Y_3] = [Z, OZ, HZ, ZOH]$  — промежуточные вещества. На основе входных данных программа формирует стехиометрическую матрицу, константы скоростей элементарных стадий, анализ которых и определяет базис нелинейных параметрических функций. Матрица связей  $A$ , определенная на основе теоремы о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей, выглядит следующим образом:

$$\left( \begin{array}{ccc} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{40} \\ 0 & k_5 & 0 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_2) & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_3) \end{array} \right)$$

Соответствующая ей система имеет вид

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\delta \rho_1}{\delta k_1} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\delta \rho_1}{\delta \varepsilon_1} &= 0, \\ k_2 \frac{\delta \rho_2}{\delta k_2} + k_5 \frac{\delta \rho_2}{\delta k_5} - (1 + \varepsilon_2) \frac{\delta \rho_2}{\delta \varepsilon_2} &= 0, \\ k_{40} \frac{\delta \rho_3}{\delta k_{40}} + k_{50} \frac{\delta \rho_2}{\delta k_{50}} - (1 + \varepsilon_3) \frac{\delta \rho_3}{\delta \varepsilon_3} &= 0. \end{aligned}$$

Частное решение можно представить как систему

$$\rho_1 = k_1(1 + \varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_5} + k_5(1 + \varepsilon_2), \quad \rho_3 = \frac{k_{40}}{k_{50}} + k_{50}(1 + \varepsilon_3).$$

Эта система и есть базис независимых комбинаций кинетических параметров, однозначно определяемый на основании исходной информации об измеряемых веществах  $O_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ , обозначенных как  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  соответственно. Полученные новые параметры модели  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$ , представляющие собой комбинации  $k_1, k_2, k_5, k_{40}, k_{50}, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ , показывают явный вид зависимости кинетических констант и приводят к уменьшению количества параметров модели, что в технологических целях более удобно.

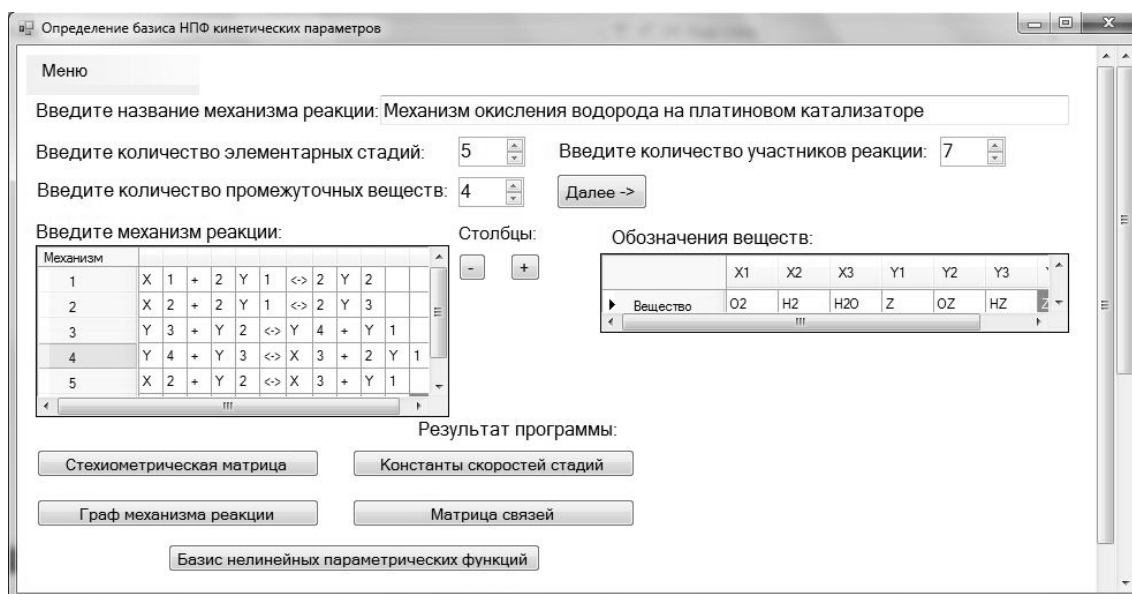


Рис. 1. Интерфейс программы определения базиса нелинейных параметрических функций  
Fig. 1. Program interface for determining the basis of nonlinear parametric functions

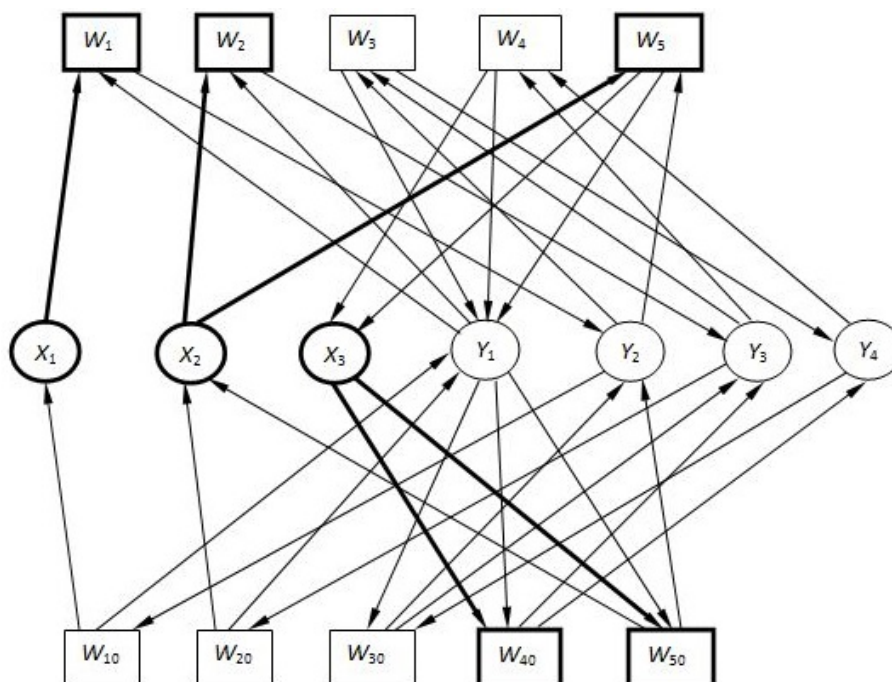


Рис. 2. Граф Вольперта механизма химической реакции  
Fig. 2. Volpert's graph mechanism of a chemical reaction

На рис. 1 представлена главная форма программного обеспечения для нахождения линейно-независимых комбинаций кинетических параметров, на рис. 2 — теоретико-графовая интерпретация механизма химической реакции. Жирными линиями выделен подграф, определяющий базис нелинейных параметрических функций.

В настоящей работе дано описание математического и программного обеспечения для определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических измерений. Разработанное программное обеспечение становится основой для анализа информативности математических моделей сложных каталитических реакций.

## Список литературы

- [1] Спивак С.И., Горский В.Г. Исследование идентифицируемости — один из важнейших этапов построения математических моделей в химии. Журнал структурной химии. 1988; 29(6):119–125.
- [2] Спивак С.И., Горский В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант. Докл. Акад. наук СССР. 1981; 257(2):412–415.
- [3] Спивак С.И., Исмагилова А.С., Гибяева Р.А. Теоретико-графовый метод анализа информативности кинетических экспериментов при определении параметров. Вестник Башкирского ун-та. 2014; 19(4):1126–1130.
- [4] Спивак С.И., Исмагилова А.С. Декомпозиция систем дифференциальных уравнений химической кинетики на основе теории графов. Журнал Средневолжского математического обществ. 2013; 15(1):23–27.
- [5] Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука; 1975: 395.
- [6] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига; 2004: 679.

## Determination of the basis for nonlinear parametric functions of chemical reactions

KHAMIDULLINA ZULFIYA A.\* , ISMAGILOVA AL'BINA S., SPIVAK SEMEN I.  
Bashkir State University, Ufa, 450076, Russia

\*Corresponding author: Khamidullina Zulfiya A., e-mail: shakirova111@mail.ru

Received March 10, 2020, revised March 27, 2020, accepted April 17, 2020

### Abstract

Mathematical and computer modelling of the kinetics of complex chemical reactions is considered in the present study. It was formulated that the structural mechanism of complex chemical reaction corresponds to the matrix of bonds. The appropriate theorem was proved. A graph and theoretical technique that allows determining the functional dependences of kinetic parameters directly from the graph of the reaction mechanism is developed. Based on the proposed algorithm, a program

for determining the basis of nonlinear parametric functions of kinetic parameters is proposed. The program implements a graph and theoretic interpretation of the mechanisms of complex chemical reactions for constructing stationary kinetic models of catalytic reactions. An algorithm for determining the basis of nonlinear parametric functions is developed and automated. A graph and theoretical interpretation of the mechanism of a complex chemical reaction is implemented.

*Keywords:* kinetics of chemical reactions, matrix of bonds, basis of nonlinear parametric functions, graph of the reaction mechanism.

*Citation:* Khamidullina Z.A., Ismagilova A.S., Spivak S.I. Determination of the basis for nonlinear parametric functions of chemical reactions. Computational Technologies. 2020; 25(3):29–34. (In Russ.)

## References

1. Spivak S.I., Gorskiy V.G. Identifiability research is one of the most important stages of creating mathematical models in chemistry. *Journal of Structural Chemistry*. 1988; 29(6):119–125. (In Russ.)
2. Spivak S.I., Gorskiy V.G. Nonuniqueness of the solution for constants of the kinetic reconstruction problem. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1981; 257(2):412–415. (In Russ.)
3. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Gibaeva R.A. Graph-theoretical method of informativity analysis of kinetic experiments determining parameters. *Bulletin of Bashkir Univ.* 2014; 19(4):1126–1130. (In Russ.)
4. Spivak S.I., Ismagilova A.S. Decomposition of systems of the differential equations of chemical kinetics on the basis of the graph theory. *Zhurnal Srednevolzhskogo Matematicheskogo Obshchestva*. 2013; 15(1):23–27. (In Russ.)
5. Vol’pert A.I., Khudyaev S.I. *Analiz v klassakh razryvnykh funktsiy i uravneniya matematicheskoy fiziki* [Analysis in classes of discontinuous functions and equations of mathematica physics]. Moscow: Nauka; 1975: 395. (In Russ.)
6. Krylov O.V. *Geterogennyy kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Moscow: Akademkniga; 2004: 679. (In Russ.)