ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© Р.Ф. Исмагилов, З.А. Хамидуллина

ruzelistmagilov@gmail.com, shakirova111@mail.ru

УДК 51-73

DOI: 10.33184/mnkuomsh2t-2021-10-06.74.

Общая теория анализа информативности кинетических параметров при решении обратных задач представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Увеличение количества параметров математической модели ведет к трудностям вычислительного характера. Здесь речь идет об аналитических вычислениях с нелинейными выражениями. В настоящей работе предложен алгоритм определения функциональных зависимостей кинетических параметров, основанный на анализе графа Вольперта, который позволит обойти громоздкие вычисления, не нарушая физико-химического смысла. Данный алгоритм предназначен для первичной обработки экспериментальной информации при решении обратных задач химической кинетики.

Ключевые слова: математическое моделирование, кинетические параметры, граф Вольперта

Graph-theoretic algorithm for determining functional dependencies of kinetic parameters

The general theory of analysis of the information content of kinetic parameters in solving inverse problems is a rather laborious process. An increase in the number of parameters of a mathematical model leads to computational difficulties. Here we are talking about analytical calculations with nonlinear expressions. In this work, we propose an algorithm for determining the functional dependences of the kinetic parameters, based on the analysis of the Volpert graph, which will make it possible to bypass cumbersome calculations without violating the physicochemical meaning. This algorithm is intended for primary processing of experimental information when solving inverse problems of chemical kinetics.

Keywords: math modeling, kinetic parameters, Volpert graph

Исмагилов Рузель Фанилевич, студент, БашГУ (Уфа, Россия); Ruzel Ismagilov (Bashkir State University, Ufa, Russia)

Хамидуллина Зульфия Абударовна, к.ф.-м.н., ст.преподаватель, УГНТУ (Уфа, Россия); Zulfiya Khamidullina (Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia)

Система дифференциальных уравнений для каталитических реакций, протекающих в квазистационарном режиме, представляется в виде [1]:

$$\frac{dx}{dt} = f_1(x, y, k), 0 = f_2(x, y, k), x'(0) = x'_0$$

где x, y – вектора концентраций измеряемых и промежуточных веществ, $k = (k_1 \dots k_S)$ – вектор кинетических параметров, $x'(0) = x'_0$ – начальное условие, функции f_1, f_2 выписываются согласно закону действующих масс.

Так как экспериментальные данные по концентрации промежуточных веществ отсутствуют, то для определения изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции во времени необходимо разрешить систему уравнений относительно промежуточных веществ. При этом однозначно оценить кинетические константы обычно невозможно. Это влечет за собой проблему неоднозначности решения обратной задачи. Решение обратной задачи химической кинетики есть восстановление математической модели на основе экспериментальных данных.

Основой для построения математических моделей сложных химических реакций стала теория стационарных реакций, разработанная Д.Хориути и М.И.Темкиным [2]-[3].

Функциональные зависимости кинетических параметров можно определить по общей теории анализа информативности кинетических параметров [4]. Однако данный подход представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Более того, увеличение размерности и нелинейность механизмов химических реакций на практике повышают сложность расчетов.

Взаимно однозначное соответствие механизма химической реакции и графа Вольперта [5] позволяет сформулировать следующие правила для определения функциональных зависимостей кинетических параметров.

1. Выделить подграфы в графе Вольперта путем исключения: а) вершин, соответствующих промежуточным веществам; б) вершин, отвечающих за наблюдаемые вещества, которые не являются исходными веществами, в) вершин-реакций, для которых нет ребер исходящих от вершин-наблюдаемых веществ; г) ребра, инцидентные удаленным вершинам; д) ребра, направленные от вершин-реакций к вершинам-веществам.

2. Выписать из полученного несвязного графа матрицу связей. Строкам данной матрицы соответствуют определяемые кинетические параметры. Число столбцов матрицы связей равно числу вершин-наблюдаемых веществ. Вершины-реакции и вершины-вещества (наблюдаемые), смежные в полученном подграфе, определяют местоположение ненулевых

элементов матрицы. Значение элемента определяется соответствующим кинетическим параметром.

3. Функциональные зависимости кинетических параметров определяются как совокупность частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных, построенной на основании полученной матрицы связей, согласно общей теории анализа информативности.

Определение функциональных зависимостей кинетических параметров необходимо для определения структуры теоретических моделей, приводит к уменьшению общего количества параметров модели, что благоприятно для моделирования технологических процессов. Последующая оценка численных значений кинетических параметров по доступному массиву экспериментальных данных увеличивает достоверность прогнозирующих построенных моделей.

Литература

1. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. — Новосибирск: Наука, 1983.

2. Хориутти, Дз. Как найти кинетическое уравнение обратной реакции? Проблемы физической химии. — М.: Госхимиздат, 1959.

3. Темкин М.И. Графический метод вывода кинетических уравнений сложных реакций // Доклады Академии Наук СССР. **16**:3 (1965), 615-618.

4. Спивак С.И., Горский В.Г. Исследование идентифицируемости — один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии. **29**:6 (1988), 119-125.

5. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. — М.: Наука, 1975.