

УДК 544.431

Программная реализация алгоритма выписывания базиса НПФ из графа Вольперта *

З.А. Хамидуллина¹, А.С. Исмагилова¹, С.И. Спивак¹

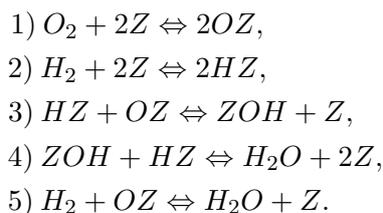
Башкирский государственный университет¹

В работах [1, 2] создана общая теория анализа информативности кинетических параметров при решении обратных задач, позволяющая определить число и вид нелинейных параметрических функций (НПФ) кинетических констант, допускающих однозначную оценку по эксперименту. Основная задача анализа информативности состоит в выделении "внутренних параллелизмов". В работе [3] предложен теоретико-графовый метод анализа механизма сложной каталитической реакции. Алгоритм определения базиса НПФ основан на методологии исследования систем дифференциальных уравнений химической кинетики на графах, предложенных А. И. Вольпертом [4].

Результатом данной работы является программная реализация алгоритма определения базиса НПФ для механизмов сложных химических реакций.

Программное обеспечение разработано в среде Microsoft Visual C++ 2012. Интерфейс программы представляет собой окно с полями и таблицами для ввода входных данных, с вкладками и с кнопками для выполнения расчетов и получения результатов. Входными данными программы, вводимыми пользователем, являются количество стадий в механизме, общее количество участников, количество промежуточных веществ, обозначения участников реакции и механизм химической реакции. На основе анализа входных данных программное обеспечение формирует стехиометрическую матрицу и вектор-столбец кинетических констант.

Рассмотрим механизм реакции окисления водорода на платиновом катализаторе [5]:



Введем обозначения: $\{X_1, X_2, X_3\} = \{O_2, H_2, H_2O\}$ - исходные вещества и продукты реакции, $\{Y_1, Y_2, Y_3, Y_4\} = \{Z, OZ, HZ, ZOH\}$ - промежуточные вещества, $\{W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_{10}, W_{20}, W_{30}, W_{40}, W_{50}\}$ - элементарные стадии.

В программе реализована теоретико-графовая интерпретация механизмов химических реакций в виде графа Вольперта. Для построения графа проводится анализ матрицы стехиометрических коэффициентов и вектор-столбца кинетических констант (Рис. 1).

Алгоритм определения базиса НПФ кинетических параметров включает в себя следующие шаги:

1. Исключаются из графа все Y-вершины (промежуточные вещества), X-вершины, имеющие только входящие ребра (вещества, которые являются продуктами в элементарных стадиях, и не являются исходными веществами ни в какой другой элементарной стадии) и W-вершины, для которых нет предшествующих X-вершин; и инцидентные, удаляемым

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Башкортостан (проект 17-47-020068).

вершинам, ребра. В результате получим несвязный граф (на рисунке выделен жирными линиями).

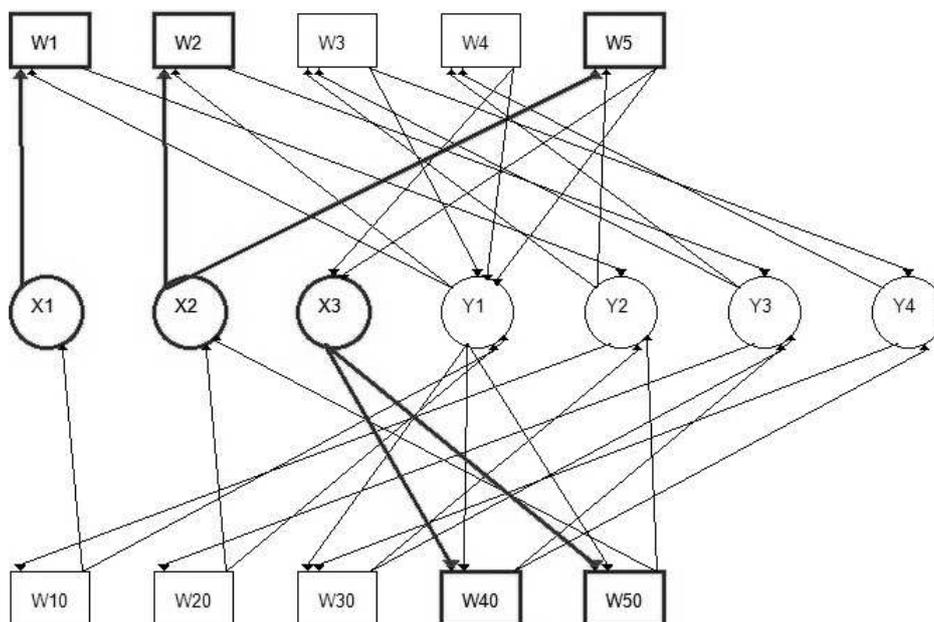


Рис. 1. Граф Вольперта реакции окисления водорода на платиновом катализаторе.

2. Из преобразованного графа выписывается матрица связей A следующим образом. Строкам матрицы соответствуют кинетические параметры $(k_1, k_2, k_5, k_{40}, k_{50}, \xi_1, \xi_2, \xi_3)$. Количество столбцов матрицы равно количеству X-вершин. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют вершины-реакции и вершины-вещества, смежные в преобразованном графе. Значение элемента определяется ребром, соединяющим вершину-вещество с вершиной-реакцией (кинетическая константа).

3. Система независимых НПФ определяется как базис частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка (Рис. 2):

$$\frac{\partial \rho}{\partial k^i} \cdot A = 0.$$

где $k^i = k^i(k, \xi)$ – вектор кинетических параметров, $\rho_i(k, \xi)$ – базис НПФ, $1 \leq i \leq m$, m – число столбцов матрицы связей A .

Для решения системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка применен метод характеристик.

$$\begin{aligned} \rho_1 &= k_1^*(1+\varepsilon_1) \\ \rho_2 &= (k_2/k_5) + k_5^*(1+\varepsilon_2) \\ \rho_3 &= (k_{40}/k_{50}) + k_{50}^*(1+\varepsilon_3) \end{aligned}$$

Рис. 2. Базис НПФ реакции окисления водорода на платиновом катализаторе.

Программой предусмотрена возможность сохранения данных механизма, открытия ранее исследованных механизмов, а также сохранения результатов в отчет формата MSWord.

Теоретически программа способна корректно работать с массивами, состоящими из нескольких десятков кинетических параметров.

Литература

1. Спивак С. И., Горский В. Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук. 1981. Т. 257. № 2. С. 412-415.
2. Кудашев В. Р., Спивак С. И. Информативность кинетических измерений при определении параметров математических моделей нестационарной химической кинетики // Теоретические основы химической технологии. 1992. Т. 26. №6. С. 872-879.
3. Исмагилова А. С., Хамидуллина З. А., Спивак С. И. Теоретико-графовый метод нахождения базиса нелинейных параметрических функций // Математическое моделирование процессов и систем: материалы VII Международной научно-практической конференции. Стерлитамак, 2017. С. 365-369.
4. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М: Наука, 1975. 394 с.
5. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.

MSC 68R10

Software of algorithm for writing out nonlinear parametric function basis from Volpter's graph*

Z.A. Khamidullina¹, A.S. Ismagilova¹, S.I. Spivak¹
Bashkir State University¹

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 17-47-020068).