

УДК 544.431.2, 519.688

Разработка математического и программного обеспечения для моделирования химических процессов

А.С. Исмагилова¹, С.И. Спивак¹

Башкирский государственный университет¹

В настоящей работе дано описание математического и программного обеспечения для определения базиса маршрутов и соответствующих суммарных уравнений, являющегося основой метода декомпозиции схем сложных химических реакций. Описаны связи структуры графа сложной химической реакции с базисом маршрутов и соответствующими суммарными уравнениями. Дано описание математического и программного обеспечения для определения базиса ключевых веществ и выписывания концентраций участников реакции через концентрации ключевых веществ. Установлена связь структуры графа закона сохранения количества вещества с базисом ключевых веществ и концентрациями участников реакции.

Ключевые слова: граф сложной химической реакции, базис маршрутов, граф закона сохранения количества вещества, базис ключевых веществ.

Для развития представлений о закономерностях сложных реакций оказалось полезным применение теории графов. Основные положения теории можно найти в монографиях [1]-[3]. Она была использована М.И.Темкиным [4]- [6], а затем и другими авторами для иллюстрации и анализа механизмов сложных реакций, а также вывода кинетических уравнений. В этих работах вводится понятие графа механизма сложной химической реакции. Вершинами графа являются промежуточные вещества, ребрами – стадии. Ребро помечено номером стадии, стрелка у номера показывает направление стадии. Это описание графа введено для линейных стадий. Чтобы представить нелинейную стадию, М.И.Темкин вводит в рассмотрение так называемые вторичные ребра, изображаемые на графе пунктирными линиями. Механизм называется линейным, если все стадии реакции линейны по промежуточным веществам. Граф такой реакции содержит только первичные ребра.

Общим методом геометрического описания механизмов сложных реакций стали графы, введенные А.И.Вольпертом [7]. Граф Вольперта представляет собой ориентированный двудольный граф, т.е. такой граф, на котором указаны направления всех его ребер, и вершины которого можно разделить на два непересекающихся множества (вершины-реакции и вершины-вещества) так, что вершины одного и того же множества не соединены между собой ребрами. Направление ребер определяется следующим образом. Если вещество расходуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-вещества к вершине-реакции. Если вещество образуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-реакции к вершине-веществу. Ребро имеет вес, численно равный стехиометрическому коэффициенту. Если вещество не участвует в реакции, то соответствующие вершины не соединены ребром.

Взаимно однозначное соответствие между двудольным графом сложной химической реакции и матричной формой записи позволяет сформулировать графические правила нахождения базисных маршрутов и выделить соответствующие подграфы. При нахождении маршрутов сложных химических реакций наряду с методами линейной алгебры можно использовать графический анализ связного ориентированного двудольного графа [8]. Графический метод нахождения маршрутов может быть полностью алгоритмизирован и может проводиться с помощью вычислительной техники [9].

Маршрут позволяет выделить из исходного механизма сложной химической реакции

некоторую подсистему. Каждая такая подсистема также может быть интерпретирована графически. Другими словами, маршрут есть последовательность вершин-веществ и вершин-реакций, определяющая подграф графа механизма сложной химической реакции. Доказана теорема [8]:

Маршрут механизма сложной химической реакции есть циклический подграф исходного графа механизма. Число независимых маршрутов равно числу независимых циклов графа сложной химической реакции. Объединение всех циклических подграфов образует граф исходного механизма сложной химической реакции.

Тем самым можно сформулировать графические правила нахождения циклов в графе Вольперта:

1) Отбрасывание висячих вершин, т.е. вершин, имеющих одно инцидентное ребро. В механизме сложной химической реакции это вещества, которые являются исходными и продуктами.

2) Поиск циклов в графе – последовательностей вершин-промежуточных веществ и вершин-реакций, начало и конец которых совпадают.

3) Проверка балансовых соотношений уравнений, соответствующих найденным подграфам – веса исходящих и входящих ребер в вершину-промежуточное вещество должны быть равны. Для «уравновешивания» весов ребер необходимо ввести коэффициент умножения вершины-реакции, смежной с вершиной-промежуточным веществом. Компонент маршрута есть вес ребра, исходящего из вершины-реакции с учетом коэффициента умножения. При прохождении маршрута через вершину-реакцию, протекающую в обратном направлении, компонент маршрута отрицательный.

4) Определение для каждого циклического подграфа вершин-изменяемых веществ (исходных веществ и продуктов реакции), выписывание суммарного уравнения. Если сумма весов всех инцидентных X_j -вершине ребер рассматриваемого циклического подграфа отрицательна, то вещество X_j вступает в процесс химического превращения (реагент). Если сумма весов положительна, то X_j образуется в результате химического взаимодействия (продукт).

Использование геометрической интерпретации в идее графов необходимо в первую очередь для компьютерного анализа. Именно используя графические аналогии, создано компьютерное обеспечение нахождения базиса маршрутов по матрице инцидентности [10].

Матрица инцидентности однозначно описывает граф механизма реакции и позволяет реализовать граф-теоретический метод на компьютере (Рис. 1), ее применение становится эффективным. В программе реализовано построение матрицы инцидентности для вершин-промежуточных веществ, вершин-реакций и ребер, соединяющих эти вершины.

По матрице инцидентности циклы находятся по следующему правилу. Алгоритм поиска цикла начинаем со столбца, обозначающего вершину-промежуточное вещество, поскольку концентрация промежуточного вещества постоянна – скорость его образования в элементарных реакциях равна скорости его расходования в других элементарных реакциях. Осуществляем переход от -1 к 1 в столбце, далее, от 1 к -1 в строке и т.д. Процесс продолжаем до тех пор, пока не приходим к -1 , с которой начали «движение». При переходе к новому столбцу запоминаем участника реакции и номер стадии. Сопоставляя последовательность столбцов с графом реакции, получаем цикл, т.е. последовательность вершин-реакций и вершин-промежуточных веществ.

Описанный алгоритм становится важной частью декомпозиции по независимым маршрутам, перехода к задачам существенно меньшей размерности [11]. Специальный выбор системы маршрутов имеет определяющее значение при построении этой системы. Таким образом, понятие маршрута является принципиально важным при исследовании информативности измерений в обратных задачах определения кинетических констант для сложных химических реакций.

Анализ схемы сложной химической реакции предполагает, в том числе, определение

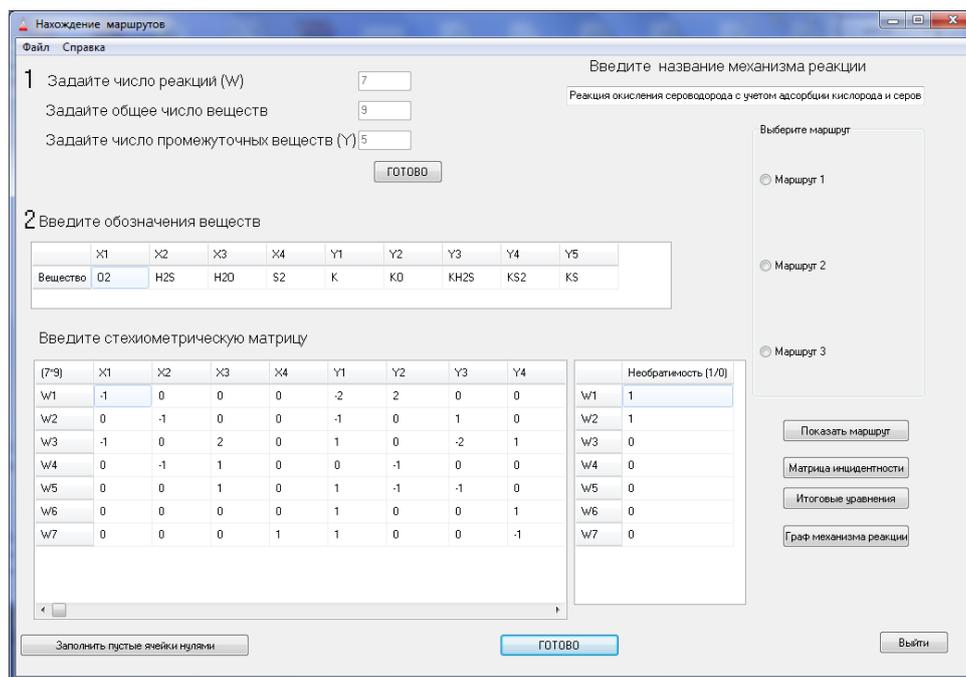


Рис. 1. Главная форма программы нахождения базиса маршрутов по матрице инцидентности

веществ, концентрации которых позволяют определить скорость каждой стадии. Эти вещества принято называть ключевыми. Между приращениями неключевых и ключевых веществ существует линейная связь. Таким образом, текущий состав схемы может быть однозначно охарактеризован, если известны начальные количества всех участников и текущие количества только для ключевых веществ. Известны алгебраические приемы составления набора ключевых веществ.

Разработан теоретико-графовый метод для определения базиса ключевых веществ в схеме сложной химической реакции [12]. По аналогии с графом Вольперта введен в рассмотрение граф закона сохранения количества вещества.

Известно, что состав участников реакции может быть описан при помощи атомной матрицы. Элемент атомной матрицы $A = (a_{ik})$ указывает на количество атомов k -го элемента, содержащегося в молекуле i -го участника.

На языке теории графов атомная матрица – это матрица весов двудольного графа. Матрица весов двудольного графа представляет собой матрицу, в которой строкам и столбцам поставлены в соответствие различного типа вершины, элемент матрицы указывает на вес ребра, соединяющего вершины.

Рассмотрим двудольный граф, множество вершин которого состоит из множества вершин-участников реакции и множества вершин-атомов, из которых состоят участники. Дуги, соединяющие различные типы вершин, указывают на наличие того или иного атома в участниках. Веса дуг – на количество атомов в участнике.

Граф закона сохранения количества вещества может быть проанализирован при поиске базиса ключевых веществ. Именно в том случае, когда система стехиометрических уравнений полная, т.е. $r(\Gamma) = n - r(A)$, где n – количество участников реакции, $r(\Gamma)$ – ранг стехиометрической матрицы, $r(A)$ – ранг атомной матрицы.

Отметим, что на графах закона сохранения количества вещества также можно выполнять теоретико-множественные операции. В частности, в [13] предложен метод декомпозиции, в котором происходит разложение исходного графа на подграфы, отвечающие базисным маршрутам.

С помощью элементарных преобразований из атомной матрицы, однозначно описывающей граф закона сохранения количества вещества, можно получить эквивалентную ей матрицу, описывающую связи между ключевыми и неключевыми веществами сложной химической реакции.

Таким образом, можно сформулировать теоретико-графовый алгоритм определения базиса ключевых веществ в схеме сложной химической реакции [12]. На первом этапе для каждой вершины-атома в графе выбираются вершины-вещества неключевые. В схеме сложной химической реакции это те вещества, концентрации которых возможно выразить через известные экспериментатору концентрации ключевых веществ. Далее над дугами, соединяющими вершины-атомы и вершины-вещества, проводятся элементарные преобразования, которые позволяют проиллюстрировать зависимость одних вершин-веществ через другие. Здесь под элементарным преобразованием будем понимать удаление и образование новых дуг, сложение весов дуг, умноженных на отличные от нуля числа. Этому преобразованию на графе соответствует преобразование элементов строк атомной матрицы. В результате всех преобразований получаем граф закона сохранения количества вещества, в котором каждой вершине-атому смежна одна вершина-вещество (неключевое), из которой исходят дуги к другим вершинам-веществам (ключевым). В случае, когда оказывается, что пара неключевых вершин-веществ смежна, то вводится следующая процедура. На графе дуга, соединяющая эту пару, «перекидывается» на соответствующую вершину-атом. Ее вес (A_i, c_j) будет равен отношению веса удаленной дуги и веса дуги, соединяющей вершину-атом и неключевую вершину. Также необходимо пересчитать веса дуг, соединяющих неключевую вершину с ключевыми, являющимися смежными паре рассматриваемых неключевых вершин. Вес дуги, соединяющей неключевую вершину-вещество A_i и все ключевые вершины-вещества A_q , равен:

$$(A_q, A_i)_{new} = (A_q, A_i)_{old} + (A_q, A_k) (A_i, c_j).$$

Таким образом, справедлива теорема [12]:

При помощи элементарных преобразований граф закона сохранения количества вещества преобразуется в граф, в котором часть вершин-веществ (ключевых) не имеет исходящих дуг. Остальные вершины-вещества (неключевые) линейно выражаются через ключевые вершины-вещества.

Разработана и зарегистрирована программа [14], реализующая теоретико-графовый алгоритм нахождения базиса ключевых веществ (Рис. 2).

Использование информации о ключевых веществах имеет решающее значение при решении обратных задач идентификации схем сложных химических реакций. Реальные схемы сложных реакций часто включают в себя большое количество веществ и реакций между ними. Поэтому возникает вопрос о построении алгоритмов выделения базиса ключевых веществ на основе декомпозиции схемы сложной химической реакции на несколько существенно более простых подсхем.

В качестве базиса можно выбрать любой из наборов ключевых веществ, найденных в соответствии с теоретико-графовым алгоритмом. Возникает вопрос о специальном выборе базиса, каждый элемент которого характеризуется частью схемы реакции, имеющей свой физико-химический смысл. Иными словами, существует ли алгоритм декомпозиции схемы сложной реакции на ряд более простых составляющих, каждая из которых отвечает за самостоятельное физико-химическое содержание. При этом объединение полученных подсхем должно однозначно соответствовать исходной схеме сложной химической реакции. Если это так, то возникает возможность планирования специальных измерений по изучению базисов ключевых веществ с целью однозначного решения обратной задачи.

Под декомпозицией понимают метод, который не нарушает структуру исследуемой системы и позволяет заменить решение этой системы решением подсистем меньшей размерности.

Надо отметить, что

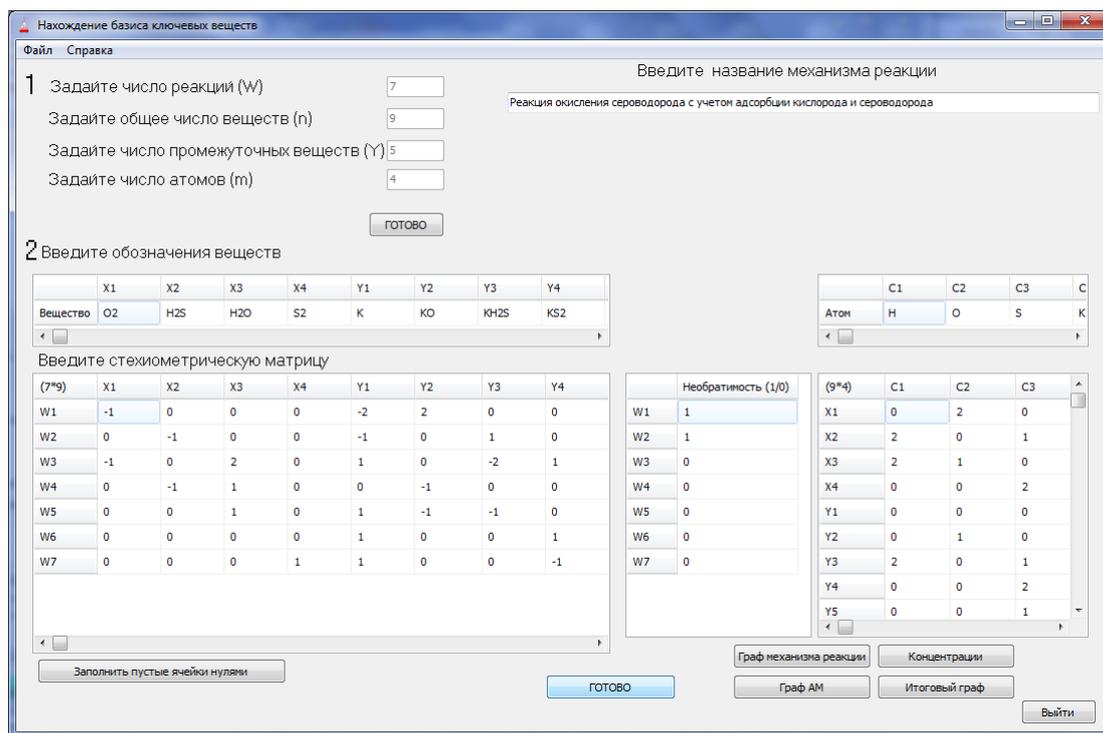


Рис. 2. Главная форма программы определяющей базис ключевых веществ

- подсистемы в сумме должны полностью характеризовать исходную систему;
- декомпозиция неразрывно связана с последующим объединением подсистем в единую систему с ее проверкой на совместимость и согласованность параметров.

Для анализа использованы двудольные графы закона сохранения количества вещества. Рассматриваются подграфы исходного графа, соответствующие независимым маршрутам системы реакций, каждый из которых имеет свое физико-химическое содержание.

Результатом, являющимся теоретической базой создания системы декомпозиции, служит теорема [13]:

Совокупность стадий химической реакции можно разложить на подсистемы, в которые входят части стадий исходного механизма. Число таких подсистем равно числу независимых маршрутов. Объединение множеств базисов ключевых веществ для каждой из подсистем совпадает с базисом ключевых веществ исходной системы реакций.

Действительно, пусть имеем полную систему стехиометрических уравнений, т.е. $r(\Gamma) = n - r(A)$. Базисные маршруты сложной химической реакции выделяют из исходной схемы подсхемы, каждая из которых является полной системой стехиометрических уравнений. Другими словами, каждая подсхема может быть получена из исходной схемы при помощи линейных преобразований. Таким образом, набор ключевых веществ подсхемы представляет собой набор ключевых веществ исходной схемы сложной химической реакции. Исследование подсхем, соответствующих базисным маршрутам, позволяет дополнять набор ключевых веществ до базисного для исходной схемы сложной химической реакции.

Пусть система стехиометрических уравнений неполная. Базисные маршруты также позволяют выделять из схемы сложной химической реакции подсхемы, являющиеся полной системой стехиометрических уравнений. Если определен набор ключевых веществ для подсхем, то эти же ключевые вещества входят в набор ключевых веществ для схемы, полученной из подсхем путем дополнения линейно зависимых стадий.

Следовательно, можно сформулировать алгоритм определения базиса ключевых веществ:

1. Выделение базиса маршрутов сложной химической реакции. Декомпозиция исходной схемы реакций на подсхемы, соответствующие базисным маршрутам.

2. Нахождение базиса ключевых веществ подсхем.

Пусть определен набор ключевых веществ для подсхемы, соответствующей первому базисному маршруту. Если набор образует базис ключевых веществ для исходной схемы, то переходим к следующему шагу алгоритма. Если набор ключевых веществ не базисный, необходимо исследовать подсхему, соответствующую следующему базисному маршруту. Надо отметить, при переходе к исследованию следующих подсхем необходимо учитывать предыдущие результаты исследования. Так набор ключевых веществ дополняется до базисного для исходной схемы сложной химической реакции.

3. Описание концентраций независимых веществ через концентрации ключевых веществ.

Тем самым применение метода декомпозиции связывает понятия базиса независимых маршрутов и базиса ключевых веществ. На основе разработанного алгоритма создано программное обеспечение, позволяющее определять базис ключевых веществ и выражать концентрации участников реакции через базис [15].

Описание скорости реакции с помощью скоростей образования ключевых веществ является частным случаем описания с помощью скоростей по базисным маршрутам.

Описанные методы апробированы на примерах как линейных, так и нелинейных по промежуточным веществам схемах сложных химических реакций. Надо также отметить, что разработанные программы способны корректно работать с графами, состоящими из нескольких десятков вершин, что вполне соответствует реальным механизмам сложных химических реакций.

Литература

1. Берж К. Теория графов и ее применение. Пер. с франц. Москва: Изд-во иностр. литературы, 1962. 319 с.
2. Харари Ф. Теория графов. Пер. с англ. Москва: Мир, 1973. 300 с.
3. Уилсон Р. Введение в теорию графов. Пер. с англ. Москва: Мир, 1977. 208 с.
4. Темкин М.И. Графический метод вывода кинетических уравнений сложных реакций // Доклады Академии наук СССР. 1965. Т. 16. № 3. С. 615-618.
5. Темкин М.И. Кинетика сложных реакций // Труды Всесоюзной конференции по химическим реакторам. 1966. С. 628-646.
6. Темкин М.И. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. Москва: Наука, 1970. С.57-76.
7. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. Москва: Наука, 1975. 394 с.
8. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Khamitova I.A. Graph-Theoretical Method for Determining Routes of Complex Chemical Reactions // Doklady Physical Chemistry. 2010. V.434. Part 2. P.160-171.
9. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Akhmerov A.A. Computer Analysis of the Graphs of Complex Chemical Reactions // High Energy Chemistry. 2015. V.49. №4. P.217-222.
10. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Электронный информационный образовательный ресурс: «Программа для нахождения независимых маршрутов

- сложной химической реакции» [Электрон. ресурс] // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование», №03(46), 2013.
11. Spivak S.I., Ismagilova A.S. Informativity content of kinetic measurements and inverse problems of chemical kinetics // *Doklady Physical Chemistry*. 2013. V.451. P.1. P.164-166.
 12. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Khamitova I.A. Graph-Teoretical Method for Determination of Key Substances in Complex Chemical Reactions // *Doklady Physical Chemistry*. 2012. V.443. P.2. P.71-73.
 13. Spivak S.I., Ismagilova A.S. Decomposition of Complex Mechanisms of Chemical Reactions into Independent Routes // *Doklady Physical Chemistry*. 2014. V.455. P.2. P.53–55.
 14. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Электронный информационный образовательный ресурс: «Нахождение базиса ключевых веществ сложных химических реакций» [Электрон. ресурс] // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование» №08(51), 2013.
 15. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Электронный информационный образовательный ресурс: «Программа для нахождения базиса ключевых веществ путем декомпозиции химической реакции по маршрутам» [Электрон. ресурс] // Хроники объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование» №12(55), 2013.

MSC 68R10

Development mathematical support and software for chemical processes simulation

A.S. Ismagilova¹, S.I. Spivak¹

Bashkirsky State University¹

In this paper, we describe the mathematical problem and software for determining the basis of routes and the corresponding summary equations, which is the basis of the decomposition technique of schemes for complex chemical reactions. The relations of the structure of a complex chemical reaction graph with the basis of routes and the corresponding summary equations are described. The description of the mathematical problem and software for determining the basis of key substances and recording of concentrations of the reagents through the concentration of key substances. The connection between the structure of the graph of the conservation law of the amount of a substance with the basis of key substances and the concentrations of participants in the reaction is established.

Keywords: complex chemical reaction graph, basis of routes, the graph of the conservation law of the amount of a substance, the basis of key substances

References

1. Berzh C. Teoriya grafov i yeye primeneniye [Théorie des graphes et ses applications]. Translation from French. Moskow: Foreign Literature Publishing House, 1962. 319 p.
2. Kharari F. Teoriya grafov [Graph Theory]. Translation from English. - Moskow: Publishing of the "Mir", 1973. 300 p.
3. Wilson R. Vvedeniye v teoriyu grafov [Introduction to Graph Theory]. Translation from English. Moskva: Publishing of the "Mir", 1977. 208 p.
4. Temkin M.I. Graficheskiy metod vyvoda kineticheskikh uravneniy slozhnykh reaktsiy [Graphical method for the derivation of the kinetic equations of complex reactions] // Reports of the Academy of Sciences. 1965. V. 16. No 3. P. 615-618.
5. Temkin M.I. Kinetika slozhnykh reaktsiy [Kinetics of complex reactions] // Proceeding of the All-Union Conference on Chemical Reactors. 1966. P. 628-646.
6. Temkin M.I. Mekhanizm i kinetika slozhnykh kataliticheskikh reaktsiy [Mechanism and kinetics of complex catalytic reactions] // Lectures delivered at the first symposium of the International Congress on Catalysis. Moskow: Publishing of the "Nauka", 1970. P. 57-76.
7. Vol'pert A.I., Khudyayev S.I. Analiz v klassakh razryvnykh funktsiy i uravneniya matematicheskoy fiziki [Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics]. Moskow: Publishing of the "Nauka", 1975. 394 p.
8. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Khamitova I.A. Graph-Theoretical Method for Determining Routes of Complex Chemical Reactions // Doklady Physical Chemistry. 2010. V. 434. Part 2. P. 160-171.
9. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Akhmerov A.A. Computer Analysis of the Graphs of Complex Chemical Reactions // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. No 4. P. 217-222.

10. Akhmerov A.A., Ismagilova A.S., Spivak S.I. Electronic information educational resource: «Programma dlya nakhozheniya nezavisimyykh marshrutov slozhnoy khimicheskoy reaktsii» ["Program for finding independent routes of complex chemical reactions"] [Electron. Resource] // Chronicles of the united fund of electronic resources «Nauka i obrazovaniye» , № 03 (46), 2013.
11. Spivak S.I., Ismagilova A.S. Informativity content of kinetic measurements and inverse problems of chemical kinetics // Doklady Physical Chemistry. 2013. V.451. P.1. P. 164-166.
12. Spivak S.I., Ismagilova A.S., Khamitova I.A. Graph-Theoretical Method for Determination of Key Substances in Complex Chemical Reactions // Doklady Physical Chemistry. 2012. V. 443. P. 2. P.71-73.
13. Spivak S.I., Ismagilova A.S. Decomposition of Complex Mechanisms of Chemical Reactions into Independent Routes // Doklady Physical Chemistry. 2014. V. 455. P. 2. P. 53–55.
14. Akhmerov A.A., Ismagilova A.S., Spivak S.I. Electronic information educational resource: «Nakhozheniye bazisa klyuchevyykh veshchestv slozhnykh khimicheskikh reaktsiy» ["Finding the basis of key substances of complex chemical reactions"] [Electron. Resource] // Chronicles of the united fund of electronic resources «Nauka i obrazovaniye» No 08 (51), 2013.
15. Akhmerov A.A., Ismagilova A.S., Spivak S.I. Electronic information educational resource: «Programma dlya nakhozheniya bazisa klyuchevyykh veshchestv putem dekompozitsii khimicheskoy reaktsii po marshrutam» ["A program for finding the basis of key substances by decomposing a chemical reaction along routes"] [Electron. Resource] // Chronicles of the united fund of electronic resources «Nauka i obrazovaniye» No 12 (55), 2013.