

# Анализ корректности математической модели химических реакций на основе теории двудольных графов

Г.Р. Кильдибаева<sup>1</sup>, С.И. Мустафина<sup>1</sup>, А.И. Карамова<sup>1</sup>, С.А. Мустафина<sup>1</sup>,  
О.М. Ларин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Заки Валиди 32, Уфа, Россия, 430075

<sup>2</sup>Юго-Западный государственный университет, Октября 94, Курск, Россия, 305040

**Аннотация.** В работе построена математическая модель химического процесса в реакторе идеального смешения на двудольном графе. Показан вид математической модели в зависимости от условий протекания процесса – с учетом изменения или без учета изменений объема реакционной смеси. На основе теории графов показано существование решения кинетической модели химического процесса. электронных базах данных и прочих системах.

## 1. Введение

Любая химическая реакция представима в виде  $\sum_{i=1}^m v_{ij} X_i = 0$ ,  $j = \overline{1, n}$ , где  $X_i$  – вещества, участвующие в реакции,  $v_{ij}$  – стехиометрический коэффициент при компоненте  $X_i$  в  $j$ -ой стадии,  $n$  – число элементарных стадий [1]. Скорость отдельной стадии, выраженную через концентрацию  $i$ -го компонента  $C_i$  посредством соотношения  $N_i = v C_i$  ( $V$  – объем реакционной смеси), перепишем как:

$$w_i = \frac{1}{V_p} \frac{V dC_i + C_i dV}{dt}, \quad (1)$$

где  $V_p$  – объем реактора. Если объем реакционной смеси при протекании химической реакции практически не изменяется ( $dV \approx 0$ ), то  $V_p = V$  и выражение (1) принимает вид:

$$w_i = \frac{dC_i}{dt}. \quad (2)$$

Часто оказывается, что величина  $dC_i/dt$  связана не только с числом актов химического превращения, но и с тем, по какому закону изменяется объем системы. В то же время, это изменение может осуществляться произвольным образом. Например, при проведении реакции в цилиндре с подвижной стенкой (поршнем) объем системы можно произвольно менять вне всякой связи с происходящими в системе химическими превращениями. С другой стороны, на практике с протеканием газовых реакций при переменном объеме приходится сталкиваться в тех случаях, когда в реакции изменяется число молекул, а давление в системе поддерживается постоянным. Поэтому при разработке математического описания сложного процесса необходимо учитывать изменение числа молей реакционной смеси в ходе протекания

химических реакций. Чтобы определить, существует ли такое изменение в ходе реакций, строится матрица стехиометрических коэффициентов, элементами которой являются стехиометрические коэффициенты веществ  $v_{ij}$ , участвующих в реакциях. По матрице находят компоненты вектора  $\delta_j$ :

$$\delta_j = \sum_{i=1}^m v_{ij}, \quad j = \overline{1, n}.$$

Если хотя бы одна из компонент вектора  $\delta_j$  отлична от нуля, то реакция протекает с изменением числа молей (или реакционного объема).

## 2. Анализ корректности математической модели

Согласно закону сохранения массы суммарный материальный баланс для варианта, когда суммарная концентрация  $c = \sum_{i=1}^m c_i$  изменяется во времени, имеет вид:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^n v_{ij} r_j, \quad i = \overline{1, m}, \quad (3)$$

где  $r_j$  – скорость  $j$  реакции, выписанная по закону действующих масс.

Перейдем в (3) к концентрациям веществ в мольных долях  $x_i = c_i/c$  и дополним систему условием нормировки по компонентам реакционной среды:

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1. \quad (4)$$

Начальная мольная плотность реакционной среды  $c_0$  постоянна при любых температурах. Тогда систему (3) перепишем в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= \frac{F_i - x_i F_n}{N}, \quad F_i = \sum_{j=1}^n v_{ij} W_j, \\ \frac{dN}{dt} &= F_n, \quad F_n = \sum_{j=1}^n \delta_j W_j, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $N = c/c_0$  – относительное изменение числа молей реакционной среды,  $w_j = r_j/c_0$  – приведенные скорости химических реакций,  $j = \overline{1, n}$ , с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, m}, \quad N(0) = 1. \quad (6)$$

Полученная система уравнений (5) с начальными условиями (6) является кинетической моделью сложной (многостадийной) реакции, учитывающей изменение числа молей в ходе ее проведения [2]-[3].

Для анализа существования решения полученной системы обыкновенных дифференциальных уравнений кинетической модели перейдем к геометрической трактовке механизма реакции и применим теорию двудольных графов [4]-[5]. Введем следующие обозначения:  $X = \{x_1, \dots, x_m\}$  – множество веществ, участвующих в реакциях, и множество  $S = \{s_1, \dots, s_n\}$  – самих реакций. Элементы множеств  $X$  и  $S$  являются вершинами двудольного графа. Стехиометрический коэффициент  $\alpha_{ij}$ , соответствующий тому, сколько единиц вещества  $x_i$  вступает в реакцию  $s_j$ , обозначается стрелками, идущими от вершины  $x_i$  к вершине  $s_j$ . Аналогично коэффициент  $\beta_{ij}$  изображается стрелками, идущими от вершины  $s_j$  к вершине  $x_i$ , и обозначает, что  $\beta_{ij}$  единиц вещества  $x_i$  является продуктом реакции  $s_j$ . Эти стрелки являются ребрами двудольного графа.

В результате преобразований получим конечно ориентированный двудольный граф  $\Omega$ : два конечных непересекающихся множества  $X$  и  $S$  и множество ориентированных ребер  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$ ,  $v_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}$ . Каждой вершине  $x_i$  соответствует функция концентрации  $c_i$ , каждой вершине  $s_j$  – функция скорости  $j$ -ой реакции  $r_j(t, c)$ . Тогда кинетическая модель (3) представляется

системой дифференциальных уравнений на графе  $\Omega$ . При этом функции  $r_j(t, C)$  непрерывны по  $t$  и  $C$  ( $t \geq 0$ ) и непрерывно дифференцируемы по  $C$ , причем

$$r_j(t, C) \geq 0 \quad \text{при} \quad t \geq 0, \quad C_i \geq 0, \quad i = \overline{1, m}. \quad (7)$$

Основываясь на свойствах из теории двудольных графов, сформулируем некоторые утверждения о существовании решения задачи (5)-(6). Следует отметить, что многие важные свойства решений прямой задачи химической кинетики определяются только геометрией графа и не зависят от частного вида функций уравнений исследуемой модели [6]-[7].

**Лемма.** Пусть  $c(t)$  – решение задачи (3), (7). Вектор  $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_m)$  является решением системы неравенств

$$L_j(\lambda) \leq 0, \quad j = \overline{1, n}, \quad (8)$$

тогда функция  $\vartheta = \sum_{i=1}^m \lambda_i c_i(t)$  является невозрастающей функцией  $t$ .

**Теорема.** Если существует положительное решение  $\lambda_i > 0, \quad i = \overline{1, m}$ , системы неравенств (8), то решение задачи (3), (7) с произвольными неотрицательными начальными данными существует на полуоси  $t > 0$ .

### 3. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-47-020068 и проекта, выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

### 4. Литература

- [1] Вольперт, А.И. Анализ в классе разрывных функций и уравнения математической физики / А.И. Вольперт, С.И. Худяев – М.: Наука, 1975. – 394 с.
- [2] Федоренко, Р.П. Введение в вычислительную физику – М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та, 1994. – 528 с.
- [3] Байтимерова, А.И. Поиск оптимального управления в каскаде реакторов для процессов с переменным реакционным объемом / А.И. Байтимерова, С.А. Мустафина, С.И. Спивак // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – Т. 32, № 2. – С. 38-42.
- [4] Вольперт, А.И. Дифференциальные уравнения на графах // Математический сборник. – 1972. – Т. 88(130), № 4(8). – С. 578-588.
- [5] Михайлова, Т.А. Компьютерное моделирование процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом в эмульсии методом Монте-Карло / Т.А. Михайлова, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина // Системы управления и информационные технологии. – 2014. – Т. 57, № 3-2. – С. 250-254.
- [6] Мустафина, С.А. Редукция кинетических схем сложных химических процессов на основе теоретико-графового подхода / С.А. Мустафина, Е.В. Степашина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 10. – С. 17-20.
- [7] Степашина, Е.В. Формирование математической модели каталитических процессов с переменным реакционным объемом на основе теоретико-графового подхода / Е.В. Степашина, С.А. Мустафина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, № 3. – С. 31-36.

## The analysis of the correctness of the mathematical model of chemical reactions based on the theory of bipartite graphs

G.R. Kildibaeva<sup>1</sup>, C.I. Mustafina<sup>1</sup>, A.I. Karamova<sup>1</sup>, C.A. Mustafina<sup>1</sup>, O.M. Larin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bashkir State University, Zaki Validi 32, Ufa, Russia, 450075

<sup>2</sup>South-West State University, October str. 94, Kursk, Russia, 305040

**Abstract.** A mathematical model of the chemical process in the ideal mixing reactor on a bipartite graph is constructed. The type of mathematical model is shown depending on the conditions of the process — taking into account changes or without taking into account changes in the volume of the reaction mixture. Based on graph theory, the existence of a solution to the kinetic model of a chemical process is shown.