

# КЛАССИЧЕСКИЙ МАТРИЧНЫЙ МЕТОД В ПРИМЕНЕНИИ К МОДЕЛИРОВАНИЮ И РЕШЕНИЮ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Дегтяренко Н.А.

Белорусский государственный университет, г. Минск

Обеспечение профессиональной направленности и компьютерной поддержки общего курса математики для студентов химического факультета университета предполагает постановку целей и задач, реализовать которые, по мнению автора статьи, можно и нужно через математическое моделирование физико-химических процессов. В общий курс математики должны быть органично вплетены вопросы специализации, а также возможности реализации поставленных задач с помощью современных компьютерных и информационных технологий. С 2009–2010 учебного года в учебный план специальности «Химия» (направления: «Научно-производственная деятельность», «Научно-педагогическая деятельность», «Охрана окружающей среды») химического факультета БГУ включена новая учебная дисциплина «Математическое моделирование химических процессов». Более подробно о типовых программах внутривузовских компонентов по указанным направлениям можно прочитать в [2]. Программы преподаваемых на этом факультете разделов высшей математики достаточно стабильны, и формирование данного курса отвечает обозначенному ранее вектору – оно направлено на логически обоснованное завершение изучения студентами чисто математических дисциплин и взаимное обогащение курсов математики и некоторых разделов химии и программирования.

В этой статье приведем краткую версию конкретного фрагмента учебного материала – пример моделирования и решения прямой задачи химической кинетики с помощью классического матричного метода. Компьютерную реализацию осуществим, пользуясь универсальной технической системой Mathematica, разработанной компанией Wolfram Research Inc. С целью реализации принципа физико-химической обоснованности математической модели необходимо сначала привести общие сведения из химической кинетики. Не останавливаясь здесь на этом подробно, лишь отметим, что указанные сведения содержатся в [1, 3].

1. *Постановка задачи.* Пусть имеется кинетическая схема сложной реакции: 
$$B \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C \begin{matrix} \xrightarrow{k_3} D \\ \xleftarrow{k_4} \end{matrix}$$
 При этом предполагается, что  $k_1 + k_2 \neq k_3 + k_4$ ,  $k_1, k_2, k_3, k_4 > 0$  и что  $C_{A0} \neq 0$ ,  $C_{B0} = C_{C0} = C_{D0} = 0$  – это начальные концентрации реагентов  $A, B, C, D$  соответственно. Известно, что имеет место соответствие между стехиометрическим и кинетическим уравнениями

реакции. Требуется найти аналитические выражения для текущих концентраций всех участников этой многостадийной реакции.

2. *Математическая модель.* Согласно условию каждая из четырех элементарных стадий реакции является реакцией первого кинетического порядка. Принимая во внимание общие сведения из химической кинетики и химический смысл первой производной от текущей концентрации, составим полную математическую модель рассматриваемой сложной реакции:

$$\begin{cases} \frac{dC_A(t)}{dt} = -r_1 - r_2 = -k_1 C_A(t) - k_2 C_A(t) = -k_1 + k_2 C_A(t), \\ \frac{dC_B(t)}{dt} = r_1 = k_1 C_A(t), \\ \frac{dC_C(t)}{dt} = r_2 - r_3 + r_4 = k_2 C_A(t) - k_3 C_C(t) + k_4 C_D(t), \\ \frac{dC_D(t)}{dt} = r_3 - r_4 = k_3 C_C(t) - k_4 C_D(t), \\ C_A(0) = C_{A0} \neq 0; C_B(0) = C_C(0) = C_D(0) = 0. \end{cases}$$

Здесь  $C_A(t), C_B(t), C_C(t), C_D(t)$  – это текущие концентрации веществ  $A, B, C, D$  соответственно,  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей элементарных стадий,  $r_1, r_2, r_3, r_4$  – текущие скорости элементарных стадий. Если реакция протекает через большое число элементарных стадий и при этом в ней участвует большое число различных веществ, то «ручное» составление математической модели чревато различными ошибками. Поэтому для составления математической модели и ее решения удобно использовать аппарат матричной линейной алгебры. С помощью классического матричного метода придем к матричной записи математической модели реакции:  $\frac{d}{dt} C(t) = K C(t), C(0) = C_0$ . Здесь  $C(t), C_0$  – соответственно векторы текущих и начальных концентраций участников реакции,  $K$  – матрица констант скоростей. Решение такой системы имеет вид  $C(t) = \exp(Kt) C_0$ , где  $\exp(Kt)$  – это матричная экспонента квадратной матрицы  $Kt$ .

3. *Решение математической модели средствами компьютерной системы Mathematica.* Сначала введем стехиометрическую матрицу кинетической модели и вектор скоростей.

```
(*Стехиометрическая матрица*)
In[1]:= s = {{-1, 1, 0, 0}, {-1, 0, 1, 0}, {0, 0, -1, 1}, {0, 0, 1, -1}}; MatrixForm[s]
Out[1]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

(*Вектор скоростей*)
In[2]:= r = {{k1 CA}, {k2 CA}, {k3 CC}, {k4 CD}}
Out[2]= {{CA k1}, {CA k2}, {CC k3}, {CD k4}}
```

Теперь найдем произведение матрицы  $S^T$  на вектор скоростей. Используя этот результат, построим матрицу констант скоростей  $K$ .

```
In[3]:= Transpose[s].r // MatrixForm
Out[3]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} -C_A k_1 - C_A k_2 & \\ C_A k_1 & \\ C_A k_2 - C_C k_3 + C_D k_4 & \\ C_C k_3 - C_D k_4 & \end{pmatrix}$$

In[4]:= Collect[%, {C_A, C_B, C_C, C_D}] // MatrixForm
Out[4]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} C_A (-k_1 - k_2) & \\ C_A k_1 & \\ C_A k_2 - C_C k_3 + C_D k_4 & \\ C_C k_3 - C_D k_4 & \end{pmatrix}$$

(*Матрица констант скоростей*)
In[5]:= K = {{-(k1 + k2), 0, 0, 0}, {k1, 0, 0, 0}, {k2, 0, -k3, k4}, {0, 0, k3, -k4}}
Out[5]= {{-k1 - k2, 0, 0, 0}, {k1, 0, 0, 0}, {k2, 0, -k3, k4}, {0, 0, k3, -k4}}
```

При помощи встроенной функции MatrixExp вычислим матричную экспоненту  $K_1$  квадратной матрицы  $Kt$  и введем вектор  $C_0$  – вектор начальных концентраций веществ  $A, B, C, D$ . Приведем окончательный результат – аналитическое решение прямой кинетической задачи, полученное при помощи классического матричного метода.

```
In[8]:= sol = K1.C0 // FullSimplify // MatrixForm
Out[8]//MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} e^{-t(k_1+k_2)} C_{A0} \\ -\frac{(-1+e^{-t(k_1+k_2)}) C_{A0} k_1}{k_1+k_2} \\ C_{A0} k_2 \left( -\frac{e^{-t(k_1+k_2)}(k_1+k_2-k_4)}{(k_1+k_2)(k_1+k_2-k_3-k_4)} + \frac{k_4}{(k_1+k_2)(k_3+k_4)} - \frac{e^{-t(k_3+k_4)} k_3}{(k_3+k_4)(-k_1-k_2+k_3+k_4)} \right) \\ -\frac{C_{A0} k_2 k_3 ((-1+e^{-t(k_3+k_4)}) k_1 + (-1+e^{-t(k_3+k_4)}) k_2 + k_3 + k_4 - e^{-t(k_1+k_2)}(k_3+k_4))}{(k_1+k_2)(k_1+k_2-k_3-k_4)(k_3+k_4)} \end{pmatrix}$$

```

4. *Анализ полученных результатов.* Решение прямой кинетической задачи, обозначенное  $sol$ , представляет собой аналитические выражения в общем виде для текущих концентраций всех участников многостадийной реакции, соответствующей приведенной в условии кинетической схеме. С помощью полученных аналитических выражений можно строить кинетические кривые для различных веществ, задаваясь конкретными числовыми значениями их начальных концентраций, а также значениями скоростей отдельных стадий.

### Литература

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / Под общ. ред. Р. Кельнера [и др.]. – М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004. – Т. 1. – 608 с. – (Лучший зарубежный учебник).

2. Дегтяренко, Н.А. О преподавании дисциплины «Математическое моделирование химических процессов» / Н.А. Дегтяренко, В.А. Прокашева // Информатизация образования – 2010: педагогические аспекты создания информационно-образовательной среды: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 27–30 октября 2010 г. / редкол.: И.А. Новик (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2010. – С. 158–162.

3. Коробов, В. И. Химическая кинетика: введение с Mathcad / Maple / MCS / В.И. Коробов, В.Ф. Очков. – М.: Горячая линия телеком, 2009. – 384 с.