

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:

$$B \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} D.$$

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: $\frac{d}{dt} C(t) = KC(t), C(0) = C_0$. 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 = {{-(k_1 + k_2), 0, 0, 0}, {k_1, 0, 0, 0}, {k_2, 0, -k_3, k_4}, {0, 0, k_3, -k_4}}
Out[5]= {{-k_1 - k_2, 0, 0, 0}, {k_1, 0, 0, 0}, {k_2, 0, -k_3, k_4}, {0, 0, k_3, -k_4}}

```

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.