

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
CENTRUL DE CHIMIE TIMISOARA

ing. VICTOR ELIU-CEAUSescu

TEZA DE DOCTORAT

CONTRIBUTII LA TEHNOLOGIA DE OBTINERE A 4,4'-BI-
PIRIDILILOR PRIN INTERMEDIARI ORGANOMETALICI,
UTILIZIND MODELE MATEMATICE

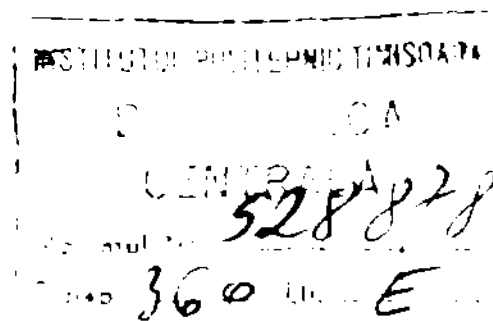
Conducător științific

Conf.dr.ing. RADU VALCEANU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Timișoara

- 1985 -



5

C u p r i n s

	pag.
1. Introducere	1
2. Date de literatură privind obținerea heterociclului 4,4'-bipiridilic în laborator și industrie. Consi- deratii generale	2
2.1. Obținerea 4,4'-bipiridililor prin metalare cu metale alcaline sau alte metale din grupele principale	3
2.2. Reacția Dimroth	21
2.3. Obținerea bipiridililor prin reacția Ullmann	22
2.4. Sinteza bipiridililor cu alți reducători	23
2.5. Reacții de reducere a heterociclului piridinic ...	25
2.6. Reacții de dehidrogenare catalitică cu formare de bipiridili	27
2.7. Alte metode de obținere a bipiridililor	28
2.8. Concluzii	30
3. Contribuții la ingineria unor reacții organometalice de sinteză a 4,4'-bipiridililor	31
3.1. Introducere	31
3.2. Studiu asupra tendinței de aglomerare a sodiului dispers la reacția de sodare a piridinei	33
3.2.1. Prezentarea problemei	33
3.2.2. Aspecte ale comportării aleatoare în ingi- neria chimică	34
3.2.3. Descrierea modelului de analiză a varian- ței multidimensionale	39
3.2.4. Partea experimentală	50
3.2.5. Alcătuirea programului de prelucrare a datelor	57
3.2.6. Prezentarea rezultatelor și a interpre- tării lor	64
3.2.7. Concluzii	69
3.3. Studiul unor radicali liberi, intermediari în sinteza 4,4'-bipiridilului în hexametilamida acidului fosforic	72
3.3.1. Prezentarea problemei	72
3.3.2. Partea experimentală	72
3.3.3. Rezultate, interpretări	73
3.4. Studiul oxidării piridinei sodate	75
3.4.1. Introducere	75

3.4.2. Prezentarea modelului de simulare a reacției de oxidare	80
3.4.3. Alcătuirea programului de simulare și testarea sa	83
3.4.4. Determinări experimentale	90
3.4.5. Rezultate și concluzii	92
Concluzii generale	97

Anexa

1. Metoda modelării	100
1.1. Model și modelare - termeni polisemantici	100
1.2. Definiții	104
1.3. Despre analogie	112
1.4. Modelarea și teoria sistemelor	115
1.5. Stapele modelării	118
1.6. Clasificarea modelelor	119
1.7. Scopul, avantaje și limite ale metodei modelării ..	130
1.8. Modelarea din punct de vedere euristic	132
1.9. Descrierea unor contribuții proprii de modelare în chimie și tehnologie chimică	135
1.10. Concluzii	139
Bibliografie	141

1. INTRODUCERE

Prezenta lucrare are ca scop fundamentarea unei tehnologii originale de obținere prin sinteză a compusului heterociclic 4,4'-bipiridilic, intermediar cheie pentru obținerea ierbicidului diclorură de N,N'-dimetil-4,4'-bipiridiliu, cunoscut sub denumirea de paracuat.

La alegerea metodei de sinteză pentru aplicarea în producție a fost necesară găsirea unei căi originale, care ocolește prioritățile soluțiilor existente în literatura de brevete.

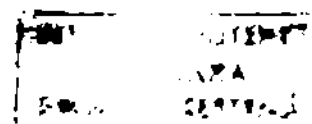
Pe baza unor orientări anterioare în sinteza organometalică și a preocupărilor colectivului de cercetare din care face parte autorul, atenția a fost îndreptată spre sinteza 4,4'-bipiridilului din piridină, prin sodare și oxidare. Ca mediu de reacție, s-a optat pentru utilizarea cosolventului H₂PP, cu care se obțin rezultate superioare celor raportate în literatură atât în ceea ce privește randamentul cât și obținerea preferențială a izomerului 4,4'.

Aceste cercetări au condus la elaborarea unui procedeu original, pentru care s-a obținut un brevet.

În cursul acestor studii au apărut o serie de probleme a căror rezolvare a necesitat unele aprofundări privind aglomerarea sodiului dispers. Acest fenomen a necesitat explicații și precizări asupra condițiilor care permit eliminarea sau reducerea apariției sale.

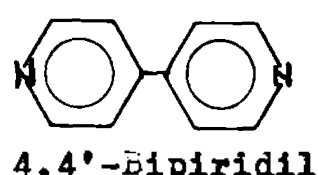
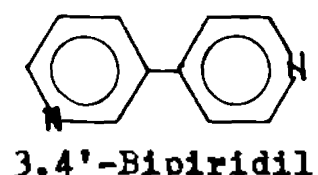
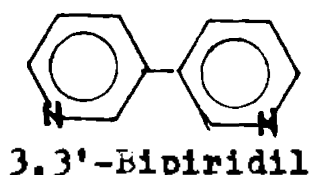
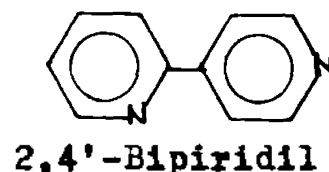
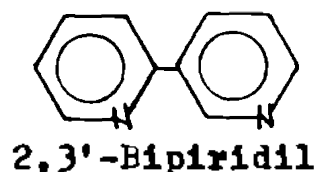
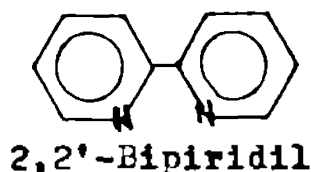
De asemenea, trebuia găsită cauza consumului de sodiu mărit, strins legat de gradul de conversie obținut. Această problemă ne-a îndrumat spre studierea unor aspecte stoichiometrice, a intermediarilor și a etapelor de reacție.

În etapa de oxidare a masei de reacție se pun în mod acut probleme de mărire a siguranței în conducerea reacției. Pentru aceasta trebuiau studiate unele aspecte ale cineticii de oxidare, cu accent asupra intermediarilor periculoși de structură peroxidică sau hidroperoxidică.



2. DATE DE LITERATURA PRIVIND OBTINEREA HETERO-
CICLULUI 4,4'-BIPIRIDILIC IN LABORATOR SI
INDUSTRIE. CONSIDERATII GENERALE

Bipiridilii sau bipiridinele /1/ sînt compuși heteroaromatici binucleari cu nuclee izolate. Toți cei șase izomeri de poziție :



au fost obținuți prin sinteză /2/. Dintre aceștia însă doar derivații 2,2'-bipiridilului sînt obținuți la scară industrială datorită aplicațiilor ca și ierbicide sub formă de săruri cuaternare precum și ca liganzi în diverși catalizatori complecși /4/, și compuși 4,4'-bipiridilici care se aplică de asemenea ca ierbicide, sub formă de săruri dicuaternare, respectiv ca indicatori viologeni în titrări redoxmetrice /5/.

În studiul de față se vor descrie metodele de sinteză de laborator și industriale referitoare la heterociclul 4,4'-bipiridilic și se vor face referințe succinte la sintezele celorlalți compuși izomeri, în măsura în care prin metoda descrisă se obțin amestecuri de izomeri sau pentru întregirea tabloului reactivităților descrise.

Metodele de sinteză ce se găsesc în literatură pot fi încadrate în următoarea schemă :

Metode prin reduceri - oxidări

- cu metale alcaline și alte metale din grupele principale
- cu zinc în anhidridă acetică (reacția Dimroth)
- cu alți reducători

- din halogenopiridine cu cupru (reacția Ullmann)
- reacția de dehidrogenare catalitică (folosind metale sau compuși de metale tranzitionale)

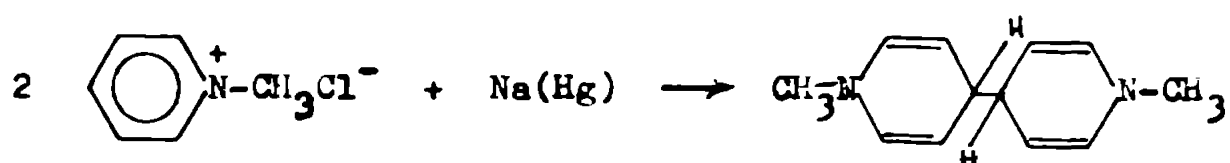
Alte metode

- prin inițiere cu radicali
- metode bazate pe reacții de condensare
- prin decarboxilarea acizilor bipyridilici

2.1. Obținerea 4,4'-bipiridililor prin metalare cu metale alcaline sau alte metale din grupele principale

Obținerea 4,4'-bipiridililor din piridine sau prin reacții cu metale alcaline, mai ales sodiu, eventual și magneziu sau aluminiu constituie metoda cu cea mai mare importanță practică, fiind de fapt singura industrializată.

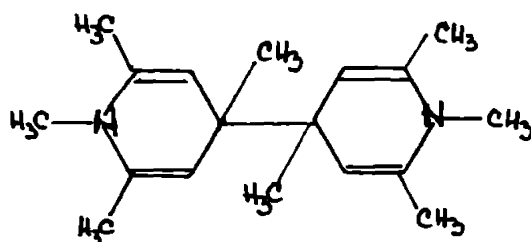
Dimerizarea piridinei și a derivaților cu obținerea de compuși bipyridilici a fost realizată și publicată de A.W. Hoffmann /32/ încă în 1881, care a redus clorura de N-metil-piridiniu cu amalgam, izolând 4,4'-dihidro-N,N'-dimetil-4,4'-bipiridilul :



Reacția propriu-zisă a piridinei cu sodiu a fost realizată și publicată între anii 1914-1920 de către B. Emert /9/. Prima revendicare de procedeu de obținere a bipiridililor în amestec de izomeri "util ca insecticid" se găsește în patentele britanice 228.849 și franceze 579.456, ambele din 1924 ale autorilor C.R. Smith și T.J. Dosch /8/. În perioada următoare de aproape 40 de ani are loc descoperirea indicatorilor "viologeni" de către Michaelis (1942) /5/, cu loc dezvoltări importante în domeniul chimiei organometalice prin efectuarea metalărilor în medii polare și obținerea radicalilor etilici de către Schlenk (1928) /89,90,94/ și introducerea spectroscopiei de rezonanță electronică de spin de înaltă rezoluție în analiza speciilor

radicalice /96/. După anul 1960 se publică un număr impresionant de lucrări, în cea mai mare parte brevete ale firmei ICI, care revendică procedee de sinteză și purificare ale heterociclului 4,4'-bipiridilic din sodiu, magneziu sau aluminiu și piridină. Procedeele brevetate sau altele asemănătoare sînt industrializate de aceeași firmă, 4,4'-bipiridilul asigurînd producția ierbicidului diclorură de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridiliu (paracuat). În continuare apar lucrări ce elucidează diverse aspecte ale chimismului formării bipiridilului /67/, ale aplicării paracuatului ca ierbicid respectiv privind mecanismul de acțiune ca ierbicid /55,56/.

În ceea ce privește diversificarea acestei metode de sinteză, un aspect al variabilității a fost deja amintit : acela al utilizării diverselor metale. Astfel, a fost utilizat în primul rînd sodiul /8,11-14,16-29/, în multe cazuri magneziul /16-23/ și aluminiul /18,20/, iar în laborator s-a utilizat ocazional și potasiul /15/. În ceea ce privește substratul organic supus reacției, acesta este în primul rînd piridina, descrisă în aproape toate lucrările citate. Într-un brevet /19/ se revendică și reacția de dimerizare a omologilor piridinei și anume : picolinele și lutidinele care au poziția 4 liberă. În lucrarea /91/ se descrie sinteza dimerului 1,1',2,2',4,4',6,6'-octametiltetrahidro-4,4'-bipiridină :



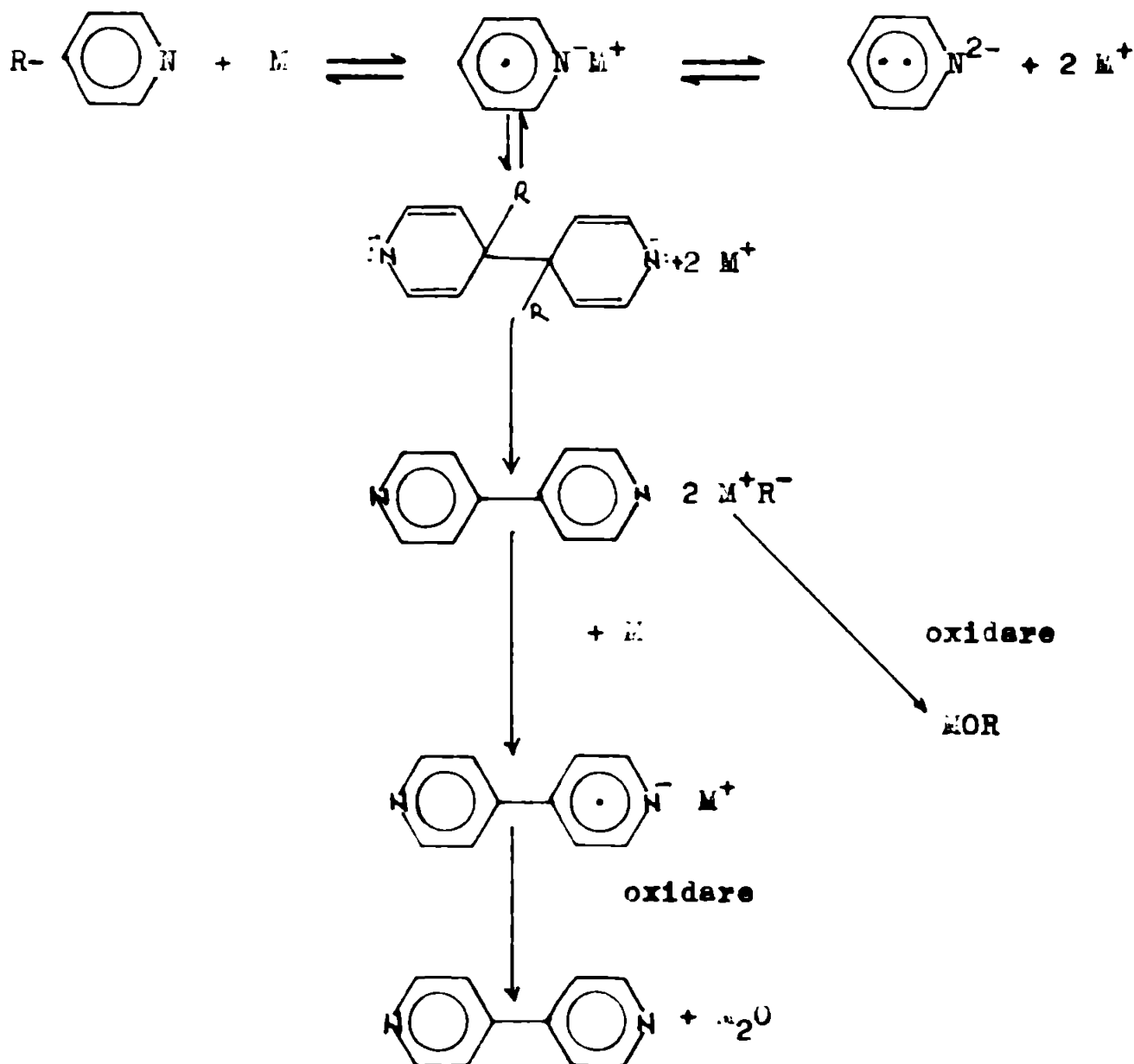
Mecanismul de reacție a formării heterociclului 4,4'-bipiridilic (sau a derivaților săi) din derivați piridinici și metale reactive este complex, comportînd un număr mare de etape. Coroborînd propunerile de mecanism dintr-o serie de lucrări /33,67/, se disting următoarele etape de reacții :

- metalarea substratului piridinic cu formarea unui ion-radical (acesta a fost decelat prin metode electrochimice (voltametrie cîclică) în cazul reducerii clorurii de 1-metil-4-cianpiridiliu /33/ și a sodării piridinei cu sodiu în exces foarte mare de piridină /67/ prin semnalul RES
- dimerizarea speciei radical anionice cu formarea unui

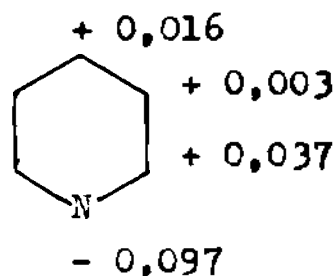
dimer dianionic /7,33/

- în condițiile de reacție poate apărea și un dianion în echilibru cu metalul și radical-anionul, etapă ce poate complica mersul reacției /76/
- stabilizarea dimerului dianionic prin eliminarea în trepte de ioni de hidrură, sau de alte specii purtătoare ale sarcinilor negative excedentare /33,67/
- poate avea loc o metalare și a speciei dimere cu formarea unui radical anion /7,67/
- în continuare este necesară oxidarea atât a radical anionului dimerului, a speciei bipyridilice hidrogenate, a hidrurii sau a altor specii reduse. Această reacție are loc într-o etapă consecutivă sau chiar în timpul metalării /23/.

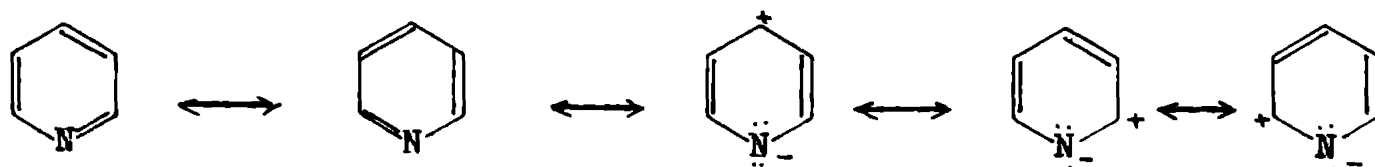
O schemă a etapelor de reacție bazată pe cele expuse este redată în continuare :



In cadrul acestui mecanism de reacție o importanță deosebită o are etapa de metalare a heterociclului. Metalarea compușilor aromatici a fost descoperită încă de Bertholet în 1866, după /76/ prin punerea în reacție a naftalinei cu potasiu ; ea se bazează pe trecerea electronilor de valență ale metalelor electropozitive în orbitalii moleculari vacanți de energie relativ joasă. In cazul unor sisteme cu orbitalii π delocalizați, noul electron achiziționat va ocupa un orbital de asemenea delocalizat, de exemplu un orbital de antilegătură. Acest proces va avea loc cu atât mai ușor cu cât sistemul de electroni este mai mare : la naftalină, antracen decurge mult mai ușor decât la benzen. Ușurința de a fi metalat a fost pusă de către G.Briegleb /87/ în legătură cu afinitatea pentru electroni a compusului respectiv. Benzenul nu poate fi metalat decât la temperaturi joase sub -80°C , când se obțin concentrații de radical-anioni suficiente pentru a permite identificarea lor /76,pag.440/. La temperaturi mai mari radical-anionii se descompun. De aceea hidrocarburile aromatice simple (toluen, xileni) pot fi folosite la realizarea dispersiilor de sodiu. In cazul piridinei și a derivaților situația este diferită. Datorită prezenței heteroatomului azot în ciclul aromatic, atom mai electronegativ decât carbonul are loc o sărăcire în electroni a ciclului aromatic (se vorbește de un compus heteroaromatic deficient în electroni /7/). Această situație poate fi ilustrată prin diagrama densității de electroni obținută pe baza calculelor mecanic-cuantice prin metoda orbitalilor moleculari după /4/ :



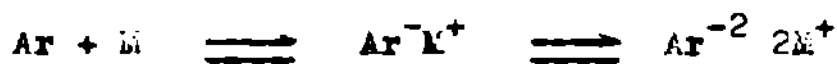
Aceleași argumente rezultă și din formulele canonice ale heterociclului piridinic :



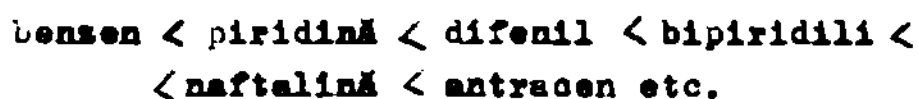
(ultimele trei structuri limită cu sarcina negativă asupra unui

atom mai electronegativ au desigur o contribuție substanțială în descrierea structurii heterociclului). Această deficiență de electroni $\bar{\pi}$ este atestată de totalitatea proprietăților fizico-chimice ale heterociclului piridinic : reactivitate redusă în substituții electrophile respectiv mărită în substituții nucleophile etc. În cazul analizat, această deficiență de electroni se manifestă printr-o afinitate sporită față de electroni, prin posibilitatea metalării în condiții obișnuite.

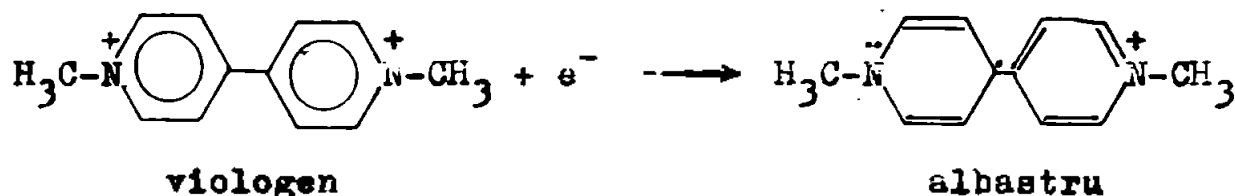
Se poate aprecia că electronul are o mobilitate mult superioară speciilor atomice sau moleculare. De aici rezultă că în condițiile în care nu există anumite piedici în transferul electronului (cum ar fi straturi de oxizi, o contactare nepotrivită etc.), metalarea va decurge cu o viteză foarte mare /76/. Desigur că viteza va fi cu atât mai mare cu cât procesul este mai favorizat termodinamic (energetic). În legătură cu aceste metalări de nucleee aromatice se consideră că în condiții prielnice ele sînt reacții de echilibru. Pentru observarea echilibrului este necesar ca nici o specie să nu se sustragă echilibrului prin reacții secundare ireversibile, cum sînt deseori dimerizările /88/ :



Din această suită de reacții se observă că sistemul poate accepta chiar doi electroni, radical-anionul paramagnetic trecînd într-un dianion eventual diamagnetic, proces ce poate fi definitivat prin captarea a doi protoni în medii cu protoni mobili de etanol sau acid acetic, avînd de fapt loc reducerea moleculei piridinice la dihidropiridină (aceste aspecte sînt tratate mai detaliat în paragraful 2.5. Posibilitatea echilibrului dintre specii metalate constituie o soluție elegantă în conducerea unora dintre metalări pe calea transmetalării. Trebuie ținut cont doar de poziția moleculei în scara afinităților pentru electroni pentru a putea decide dacă o specie metalată poate fi folosită la metalarea alteia. Cu toate dificultățile de a găsi o măsură cantitativă pentru această proprietate, s-a stabilit următoarea relație de ordine privind creșterea afinității pentru electroni /76/ :



În ceea ce privește speciile radical-anionice obținute prin metalare, acestea pot fi deseori caracterizate prin metode fizico-chimice : în soluții cu solvenți de polaritate suficientă disociază astfel că pot fi efectuate măsurători de conductibilitate. Se apreciază că sărurile dianionice se găsesc, datorită polarizării mai accentuate, de obicei sub formă de perechi de ioni. La ion-radicali și dianionii având electroni în stări energetice superioare, este posibilă o excitare a acestora cu un aport energetic modest. Rezultă de aici că aceste specii sînt colorate intens. Deseori apariția colorației vii este semnul formării unei astfel de specii (amintim doar de termenul de "viologen" instaurat pentru săruri de bipiridiliu care dau cu ușurință radicali-ioni, viu colorați, utilizați în titrări



redoxmetrice /5/. Acest exemplu este legat de tema noastră prin structura hipiridilică a moleculei, ea fiind însă un radical-cation. În cazul radical-anionilor se întîlnesc proprietăți optice asemănătoare.

O caracteristică importantă a radical-anionilor este că aceste specii posedă un electron neîmperechiat cu spinul necompensat. Acești electroni pot fi "sondați" fiind posibilă o absorbție de energie radiantă electromagnetică, cînd condiția de rezonanță este satisfăcută. Astfel se obține o singură linie în spectrul de absorbție al "electronului solvatat" în soluția albastră de amoniac lichid. Dacă electronul neîmperechiat este confruntat cu cîmpul unui alt sistem de spini, de exemplu un nucleu cu spin, cîmpul magnetic perceput de electronul impar este ceva mai mare sau mai mic decît cîmpul în absența spinului nuclear. Astfel, pentru un spin de $\pm 1/2$, rezonanța va avea loc la $H_1 = H - \sigma_H$ și $H_2 = H + \sigma_H$, unde σ_H este cîmpul perturbator, se vor observa două semnale (linii) în spectrul RES. Prin existența unui sistem de spini complex, cum este cazul structurilor heteroaromatice, unde cel puțin nucleeele protonilor au spin nenul, se explică obținerea structurii hiperfine a spectrului RES. Mărimea constantei de despicare hiperfină în spectrul RES este determinată de mărimea interacțiunii electronului impar cu sistemul de spini nucleari.

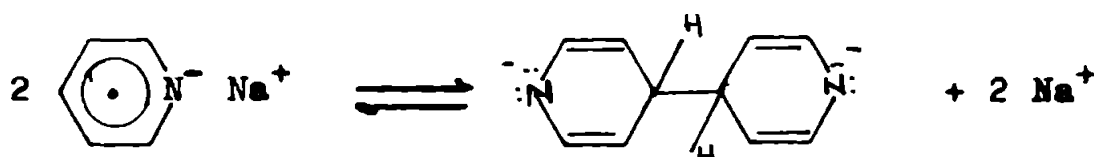
În modul acesta spectrul RES de mare rezoluție devine o unealtă foarte eficientă în decelarea și identificarea speciilor radicalice. Specii de piridină metalate au fost caracterizate prin spectroscopie de RES /15,67/.

În ceea ce privește caracterizarea generală fizico-chimică a radical-anionilor, inclusiv a celor obținuți din molecule piridinice se pot regăsi două trăsături /76/ și anume caracteristice pentru :

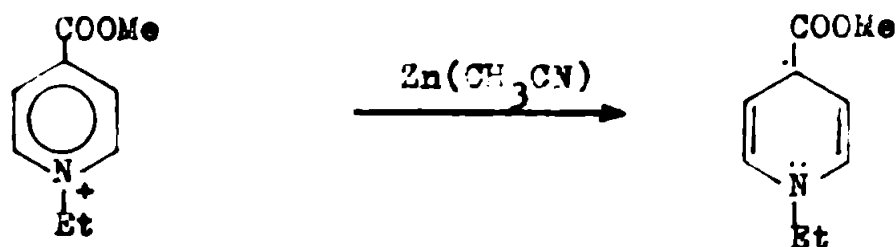
- compuși organometalici și a
- soluțiilor

În primul caz se insistă asupra proprietăților moleculare ale acestor compuși, în al doilea asupra faptului că datorită trecerii rapide a electronului de pe o moleculă pe alta (echilibru rapid), ne putem referi la specia "electron solvatat".

Aspectele prezentate cu privire la etapele reacției de obținere a 4,4'-bipiridilului elucidează prima fază înainte dimerizării. Prin aceasta abia are loc formarea unei noi legături C-C între cele două cicluri piridinice.

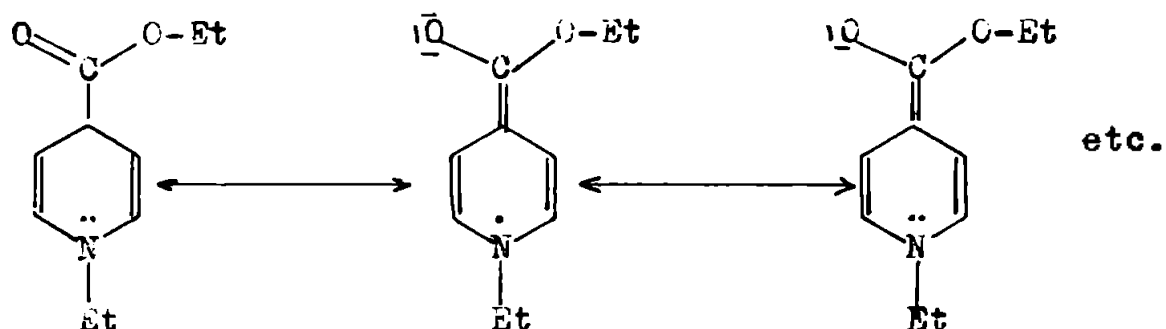


Forța motrice a acestei etape constă în faptul că specia radical-anionică, deosebit de activă datorită electronului neîmperechiat, pierde caracterul radicalic prin dimerizare. Reacția de dimerizare este de asemenea rapidă, ajungându-se la echilibru. Echilibrul la dimerizare va fi în general deplasat puternic spre dimer, deși se cunosc și cazuri de ioni-radicali deosebit de stabili cu tendință de dimerizare redusă. Este cazul stabilității remarcabile a radicalului 1-etil-4-carboximetoxipiridiniu obținut de E.E.Kosower și H.J.Pozionek /33,34/ conform reacției :



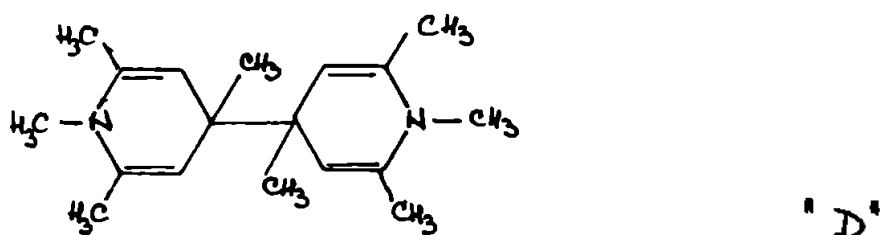
Acest radical este în proporție de 93% sub formă liberă în substanța pură (din măsurători magnetice /33/) și a fost posibilă purificarea sa prin distilare în vid înaintat (10^{-6} torr)

Este un solid albastru la 77°K și un lichid verde la temperatura obișnuită, este o specie reducătoare, captează atomi de halogeni din molecule de halogenuri organice : CH₂Br₂, CHCl₃, CCl₄ /136/. Deosebita stabilitate se poate explica prin inhibarea sterică a reacției de dimerizare și prin delocalizarea electronului neîmperechiat și asupra grupării esterice, pe atomi cu o electronegativitate mărită :

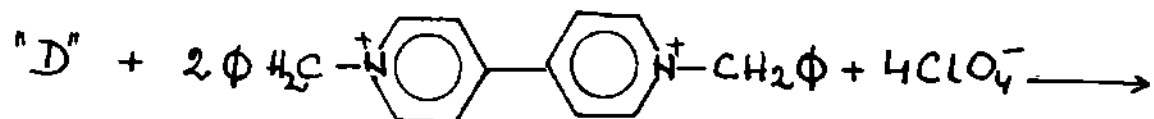


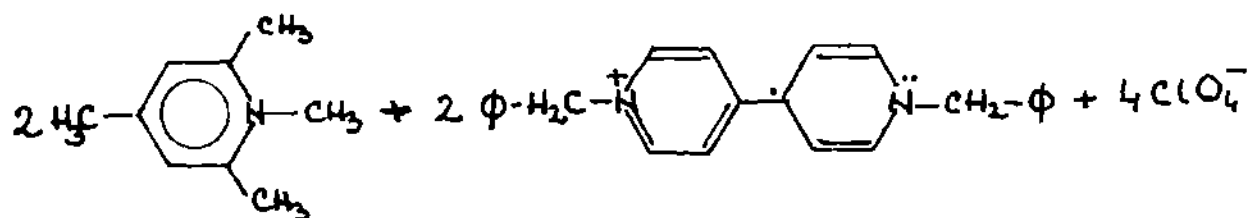
Aceasta constituie însă doar un caz de excepție. La nucleeele piridinice nesubstituite sau substituite cu metili sau alte grupări nu prea voluminoase, dimerizarea radical-anionului este un fapt stabilit și demonstrat prin aceea că s-au obținut în condițiile obișnuite de reacție spectre RES cu o structură hiperfină ce poate fi atribuită doar unor radicali-anioni bipiridilici /57,67/.

În favoarea faptului că reacția de dimerizare este reversibilă se poate aduce următorul argument /33/. Specia dimeră :



reduce dicationul benzilviolenic la radicalul benzilviolenic corespunzător :



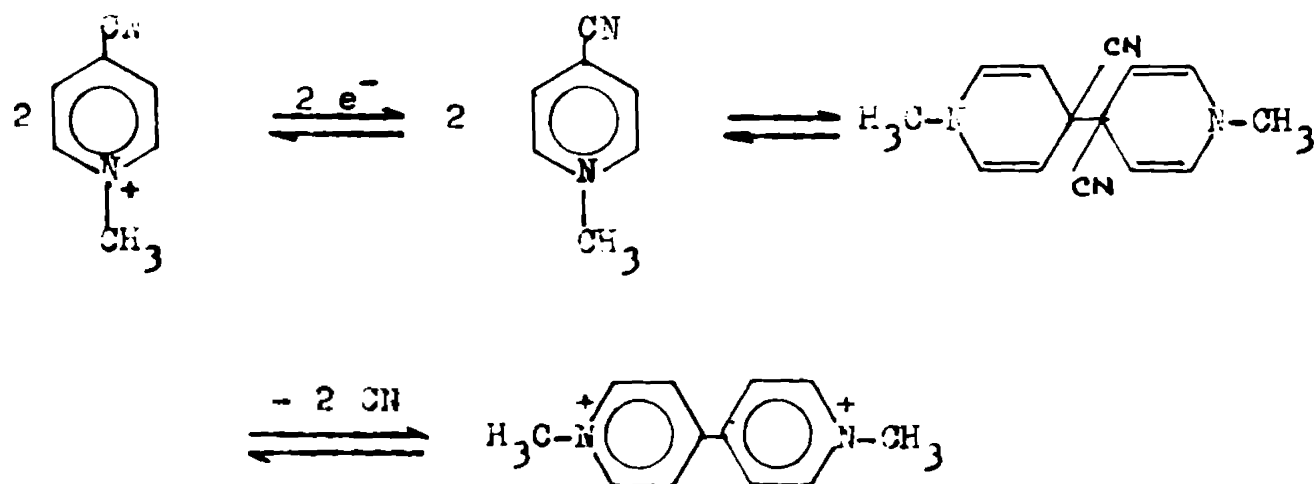


reacție ce decurge probabil prin radical-anioni piridinici obținuți prin disocierea dimerului. Dacă în acest caz inversarea dimerizării este justificată de faptul că dimerul nu se poate stabiliza prin eliminare, gruparea din 4 fiind o grupare metil, inversarea dimerizării în cazul piridinei se sprijină pe faptul că fiind vorba de un dianion, între cele două sarcini electrice există substanțiale forțe de respingere.

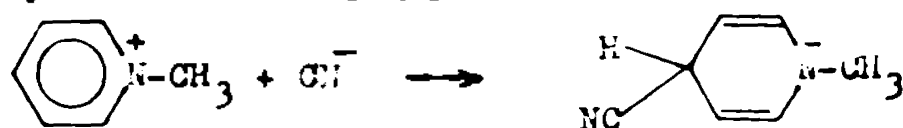
Identificarea radicalului bipyridilic /68,57/ constituie o dovadă a stabilizării dianionului prin eliminare de hidrură :



O eliminare analogă este stipulată și în cazul /33/ :

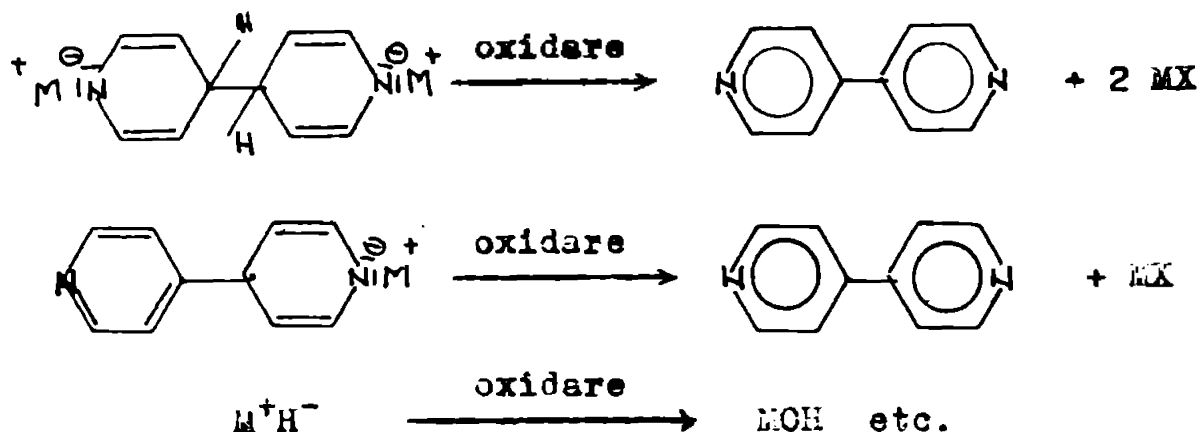


când eliminarea este reversibilă, deoarece sărurile de piridiniu pot adiționa ioni de cianură :



Independent de poziție echilibrului multiplu (vezi schema din pag. 5) în toate procedeele preparative șirul reacțiilor se termină cu o oxidare, și anume se oxidează fie radical-anionul

bipiridilic fie compusul tetrahidrobipiridilic, sau alte specii reduse ce au apărut pe parcursul reacției :



Această reacție, deci strâns legată de suita de reacții anterioare prin faptul că ee continuă cu produsul acestora, este independentă de acestea. Ca specii oxidante au fost folosite din cele mai variate : cel mai des aer sau oxigen /8,11,12,16,22,29/, dintre halogenii bromul /14/, apă oxigenată /21/, oxizi de azot, acid azotic /20/ și diverși compuși organici oxidanți : bromură de alil /18,24/, nitroalcani /23,28/, nitrobenzen /26/. Faptul că s-au încercat aceste variante nu are de a face cu dificultatea reacției din punct de vedere chimic : reacția este în toate cazurile rapidă și totală. Criteriul care a stat la baza acestor încercări a fost acela al siguranței reacției : se preferă uneori folosirea unui reactant purtător de oxigen (oxidare indirectă) pentru a se câștiga în controlabilitatea reacției, pentru a reduce pericolul de explozie.

În legătură cu dificultățile conducerii reacției între piridine și metale trebuie arătat că aceste reacții ridică probleme deosebite dacă nu se găsesc condițiile de contactare adecvate între faze : metalul și faza organică /76,p.438/. Una din căile de îmbunătățire a contactării este utilizarea metalului fin dispersat. Prin aceasta se crează o suprafață de contact mărită între faze facilitând transferul de masă. Această metodă este mult folosită la metalările cu sodiu datorită ușurinței cu care se poate realiza dispersarea în medii organice /76,p.288/ (punctul de topire al sodiului este de 98°C). Utilizarea sodiului fin dispersat are un efect spectaculos în cazul metalării halogenurilor de alchil, compușii alchilsodiu neputând fi obținuți decât cu dispersii foarte fine, cu particule micronice. Totuși,

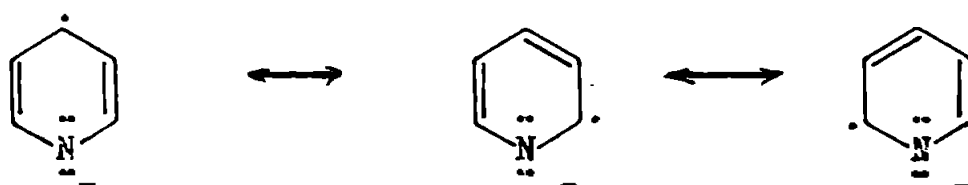
metoda nu este universală, în multe cazuri se preferă o dispersare mai grosolană ("nisip de sodiu", grăunți de magneziu), când aceasta asigură viteze de reacții în limite controlabile.

O altă problemă de contactare o ridică straturile de oxizi ce se formează la suprafața metalelor. Aceste straturi pot fi o rezistență de netrecut pentru electroni dar mai ales pentru atomi, reacția de metalare fiind parțial sau total inhibată. Un remediu în cazul realizării dispersiei metalului înaintea de reacție este crearea unei atmosfere de gaz inert (azot, argon), înlăturând pe cât posibil toate urmele de oxigen și umiditate. În cazul în care se utilizează pulberi metalice preformate (Mg, Al) această metodă nu este operantă, și este bine cunoscut de experimenterii că reacțiile de metalare sînt deseori inhibate. Se folosesc diverse căi de declanșare a reacțiilor : se activează metalul prin amalgamare, se corodează cu sublimat de mercur (Mg, Al), se adaugă ceva iod (la reacțiile Grignard), alcool amilic etc. O metodă frecventă este inițierea reacției magneziului cu o dispersie de sodiu /16,21,28/, deci cu un metal mai activ.

O altă metodă generală de îmbunătățire a contactării între metal și compus organic este folosirea unui solvent adecvat. Reacțiile de metalare decurg deosebit de neted în prezența acelor solvenți care dau soluții albastre cu metale alcaline. Dintre acestea au intrat în tehnica de lucru a chimiei organo-metalice amoniacul lichid, eterii etilenglicolului și a dietilenglicolului (gline), amine și diverse amide, tetrametiluree (TMU) și HEMP-ul. Astfel, în amoniac lichid se obțin la temperaturi joase soluții albastre cu metalele alcaline care conțin pe lângă cationi de sodiu solvatați și electronul solvatați. Această soluție se descompune sub influența catalitică a fierului în amidură de sodiu. Deși implică operații destul de dificile la temperaturi coborâte (-40°C), se poate aprecia că efortul experimental este răsplătit cu rezultate deosebite la efectuarea unora dintre reacții /76/. Același efecte spectaculoase se obțin și cu ceilalți solvenți enumerați. La alegerea solventului trebuie avut în vedere stabilitatea sa în condițiile drastice ale metalărilor : numai puțini compuși sînt stabili în limite mai largi de temperatură în aceste condiții. În multe cazuri soluția metalului în solvent (HEMP, TMU) se descompune, iar anionii obținuți sînt încă utili în unele reacții.

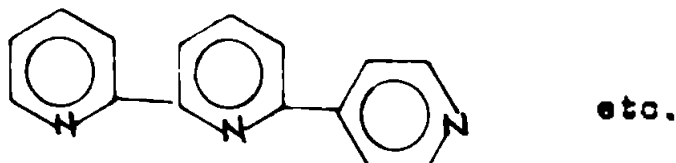
O observație valoroasă pentru folosirea unor astfel de efecte de solvenți este aceea că deseori sînt suficiente cantități mai mici ale cosolventului de natură aprotică polară, în prezența unui alt solvent inert (hidrocarbură) /76/. Prin aceasta se asigură încă efectul de stabilizare prin solvatarea a cationului de către molecula de cosolvent, pe de altă parte însă se poate lucra cu solvenți convenționali (mai ieftini respectiv mai stabili).

O problemă importantă este aceea a izomeriei la bipiridili obținuți pe calea metalării. Formarea noii legături C-C are loc în etapa de dimerizare a compusului piridinic metalat. După cum am văzut, acesta are structură radical-anionică, electronul neîmperechiat fiind delocalizat. Scriind structurile limită canonice ale acestei specii :



se observă că delocalizarea electronului neîmperechiat are loc asupra atomilor 2, 4, 6 ai heterociclului. Este deci ușor de înțeles că coligarea a doi radicali va duce în exclusivitate la izomerii 2,2', 2,4', 4,4' și foarte puțin probabil la izomerii cu legături între atomii 3 respectiv 5. Fără a putea fi explicat, orientarea la condensarea cu metale alcaline în fază lichidă este preferențială pentru izomerul 4,4'-bipiridilic, deși reacția nu este de obicei unitară. În reacțiile de dehidrogenare catalitică (paragraful 2.6) se obține, în schimb, în primul rînd izomerul 2,2'-bipiridilic. În modul acesta există o cale deschisă pentru ambii izomeri.

În ceea ce privește reacțiile secundare întîlnite frecvent amintim de reacții de reducere, care vor fi tratate pe scurt în paragraful 2.5 și reacții prin care se obțin contaminări cu tripiridili, de exemplu :



compuși apreciați /25/ ca foarte toxici și pentru a căror îndepărtare se tratează amestecul cu sulfat feros urmat de o extracție a bipiridililor cu solvent organic (tricloretilenă).

În continuare vom efectua o analiză a literaturii de brevete în care se revendică obținerea de 4,4'-bipiridili, aceasta constituind principala sursă bibliografică în legătură cu procedeele industriale adoptate. Situația documentării în legătură cu obținerea industrială este în ansamblu precară, căci producția de ierbicide bipiridinice este monopolizată de firma multinațională ICI.

Primele reacții între piridine și sodiu s-au realizat și publicat începând cu anul 1914 de către B. Emmert /9,10/. Autorul este preocupat mai ales de chimismul reacției și nu ca procedeu de sinteză. Primul brevet asupra unui procedeu de obținere a bipiridililor îl obțin C.R. Smith și T.J. Dosch în 1924 /8/. Procedul utilizează sodiu și piridină în exces mare, este puțin intensiv, macerarea sodiului făcându-se în 24 ore urmată de o perfectare prin încălzire la 115°C, temperatura de fierbere a amestecului. Oxidarea se face cu oxigen și separarea de hidroxid de sodiu prin filtrare și extracție cu eter. Bipiridilii se obțin prin distilări consecutive. Autorii apreciază că obțin un amestec de izomeri, din care izomerul 4,4' este destul de puțin.

Brevetul sovietic 123.946 /11/ descrie separarea unui amestec de 2,2'- și 4,4'-bipiridili obținut prin acțiunea sodiului asupra piridinei prin obținerea unui complex al 2,2'-bipiridilului cu sulfat feros. Acest brevet și lucrarea lui R. Setton /14/ sînt puținele lucrări care preced pachetul de brevete al cărui proprietar este firma ICI. În lucrarea /14/ se apreciază că prin contactarea piridinei cu sodiu și prin încălzire se poate obține un amestec de izomeri 2-piridin-sodiu și 4-piridin-sodiu cu degajare de hidrogen, fapt neconfirmat de alte lucrări. Suspensia albastră astfel obținută este tratată cu brom obținându-se un amestec de părți asemănătoare de 2,2'-bipiridil și 4,4'-bipiridil.

Cu brevetul olandez 6.512.461/1961 /16/ începe seria brevetelor ICI de obținere și purificare a bipiridililor. Acestea au fost trecute în tabelul din pagina 17 împreună cu alte lucrări referitoare la procedee asemănătoare. Procedul conform brevetului /16/ constă în tratarea piridinei în mare exces cu magneziu la temperaturi de reflux în prezență de xilen, această fază este urmată de oxidare la temperatură joasă 0-25°C cu aer.

Autorii pretind că obțin izomer 4,4'-bipiridinic cu un randament acceptabil de 55% față de piridina consumată.

În procedeul conform brevetului /18/ se lucrează cu magneziu sau aluminiu contactat cu piridină și săruri de piridiniu obținute in situ (Pi.HCl, Pi.HBr, Pi.HI sau cu iodură de etil, bromură de alil, bromură de benzil), la temperatura de reflux a amestecului timp de 3 ore. Obținerea bipiridililor se face după hidroliză prin distilare. Randamentele sînt mediocre deși reacția este selectivă pentru obținerea 4,4'-bipiridilului.

Brevetul /17/ se ocupă de separarea unui amestec de izomeri bipiridilici obținuți în mod cunoscut din piridină și metale reactive, procedeu bazat pe solubilitatea mai redusă a 4,4'-bipiridilului în apă.

Un alt brevet /19/ revendică o înlocuire a excesului de piridină cu amine terțiare aromatice, de exemplu N,N-dimetil-, N,N-diethyl-, N,N-dipropylanilină. Procedeul urmează soluția tehnică conturată în brevetele anterioare, respectiv magneziu și piridină. Se utilizează o suspensie de sodiu pentru inițierea reacției. Prin măsurile preconizate se revendică o îmbunătățire în randamentul de obținere a amestecului de izomeri, în jur de 90% raportat la sodiu. Amestecul de bipiridili izomeri este bogat în izomerul 4,4' (96%).

În brevetele /20,21/ se adoptă aceeași soluție de metalare (magneziu inițiat cu sodiu în exces de piridină), urmată de o oxidare cu acid azotic /20/ sau apă oxigenată /21/. În ambele oxidări se lucrează la 60°C, iar randamentul în izomerul 4,4' este redus, în jur de 20% față de piridina consumată.

Brevetul /22/ asigură prioritatea procedeului ICI în Uniunea Sovietică. Procedeul brevetat reunește elemente ale procedeelor anterior brevetate.

Brevetul /23/ aduce ca noutate utilizarea nitroalcanilor la oxidarea produsului de metalare a piridinei. Se obține un randament superior în bipiridili (59%) fără a se da proporția izomerilor.

În lucrarea /12/ autorii polonezi descriu un procedeu în care utilizează sodiu în mare exces de piridină, procedeul este puțin intensiv, se contactează piridina cu sodiu timp de 48 ore, cu agitare intermitentă după care refluxează amestecul de reacție, barbotînd aer sau oxigen în amestec. După distilarea excesului de piridină se extrag bipiridili (mai ales izomerul 4,4')

Procedee de sinteză a bipiridinelor din piridină și metale alcaline

Nr. crt.	Sursa	Metal	Solvent	Oxidant	Temp. °C	Time h	Rendament %	Observații
1.	B. Emmert/9,10/	Na	-	Aer, I	-	-	-	
2.	Brit. 228.849 /8/	Na	Pi	O ₂ , aer	20-135	48 + 90 ^h	90	Prima obținere experimentală în laborator
3.	Sov. 123.946 /11/	Na	Pi	-	-	-	-	*
4.	/12/	Na	Pi exces	O ₂ , aer	20-90	48+16	40	*
5.	USA 3.197.442 /13/	Na	Pi, Xi	-	40-90	4	-	Nu se separă bipiridili
6.	/14/	Na	Pi	Br	-	-	36%	56%
7.	Neth. 6.512.461 /16/	Mg(Na)	Pi, Xi	O ₂	0-25	1	55	-
8.	Belg. 628.926 /17/	Na, Mg, Al					3,7%	31,6% 64,7%
								Separare prin recristalizare din apă
9.	Belg. 629.864 /18/	Mg, Al	Pi + scizi	alil-Br benzil-Br	110	3	14	3% 97%
10.	Belg. 620.301 /19/	Na, Mg	amine ar.	O ₂	110	2	70	3% 1% 96%
								Extine și la omologii de Pi

528828
360

Nr. S u r s ă Metal Solvent Oxidant Temp. °C Timp h Rende- ment % I z o m e r Observații

11.	Fr.1.333.475 /20/	Na, Mg, Al	Pi	HNO ₃	60	-	-	2,2'	2,4'	4,4'	P	
12.	Fr.1.341.586 /21/	Mg	Pi exces	H ₂ O ₂	110-60	5	22				*	Rendement față de piridina consumată
13.	Sov.166.613 /22/	Na, Mg	amine ar.	Aer	90-120	-	-	-	-	-	-	
14.	Belg.639.705 /23/	Mg	Pi exces	alil-Br nitroalco.	110	-	59	-	-	-	-	față de piridina consumată
15.	Belg.638.139 /24/	Hg(Na)	Pi exces		115	-	49	-	-	-	*	
16.	Neth.6.401.239 /25/	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	procedeu contiuuu
17.	Brit.957.098 /26/	Na	Pi	nitrobenzen	90	1	72	25%	22%	53%		
18.	Fr.1.380.806 /27/	Na	NH ₃ , gline	H ₂ O	-40	2	68				*	picoline față de metal
19.	Brit.1.016.542 /28/	Mg(Na)	Pi	MeNO ₂	110	1	70	2,7%	3,6%	94,7%		
20.	Neth.6603415 /97/	Na	Amide	Aer	-25	2	16	-	16%	84%		in prealabil solvirea Na in amoniac

P = puțin

cu eter. Randamentul este de 40%.

Brevetul /24/ descrie un procedeu continuu care utilizează piridina în exces mare și magneziu în faza de metalare. Reacția are loc în două reactoare în cascadă : primul de metalare, al doilea de oxidare. Randamentul este de 50% față de piridina consumată. Adăusul magneziului se face pe porțiuni, cel al piridinei continuu. Startul este asigurat prin adăusul unei suspensii de sodiu în reactorul de metalare.

Brevetul /26/ revendică un procedeu îmbunătățit de obținere a bipiridililor. Se lucrează cu piridină și sodiu în raport aproape echimolecular însă în prezența trimetilbenzenului, care este totodată solventul de dispersare a sodiului. În brevet se specifică că se lucrează cu o suspensie de 20-50 μ . În aceste condiții reacția are loc la 90°C într-un timp de 1 oră după care se face oxidarea cu nitrobenzen (tot la temperatura de reflux). Este primul brevet în care se lucrează cu un raport apropiat de cel molar piridină : sodiu în prezența unor hidrocarburi inerte. Randamentul obținut este de 72% însă se obține un amestec de izomeri care conține doar puțin peste jumătate izomer 4,4'-bipiridilic.

În brevetul /27/ se trece la utilizarea unor tehnici mai avansate de contactare : se dizolvă sodiul în prealabil în amoniac lichid, la care se adaugă apoi dimetileterul etilenglicolului, care constituie mediul de reacție. Reacția se conduce la temperatură joasă, oxidarea are loc cu aer, viteza de reacție este mare (timp de reacție 2 ore), randamentul este de 68% obținându-se izomer 4,4'.

Este descrisă extinderea metodei și asupra picolinelor cu obținerea izomerului 4,4'.

Brevetul /28/ îl completează pe /26/ prin aceea că oxidarea are loc cu nitrometan. Atât metalarea cât și oxidarea au loc la refluxare când se îmbunătățește componența amestecului de izomeri în favoarea izomerului 4,4'.

Brevetul /97/ extinde soluția tehnică a brevetului /27/ în sensul că contactează o soluție de sodiu în amoniac la temperatură joasă (-40°C) cu o soluție de piridină în unul din solventii : dimetilformamidă, acetonitril, formalpiperidină, dimetilsulfoxid, morfolină. Se lucrează cu un raport aproape de cel molar de sodiu față de piridină. Timpul de reacție este

de 2-3 ore, oxidarea are loc cu oxigen la -25°C . Randamentul obținut este de 70% față de piridina consumată, 84% din produs este izomer 4,4' și 16% este izomer 2,2'.

Din examinarea brevetelor expuse, care se referă la obținerea heterociclicilor bipyridilici din piridină cu metale reactive, se desprind următoarele concluzii :

- Sinteza heterociclicului bipyridilic a fost studiat intens de la prima sinteză (1914) până în prezent.

- Această sinteză a profitat din plin de dezvoltarea în acest răstimp a chimiei compușilor organometalici însușindu-și unele cuceriri generale ale acestei ramuri : spectroscopia RES, tehnica "soluțiilor" metalelor etc.

- Se cunosc unele detalii ale mecanismului de reacție, expuse la începutul acestui capitol.

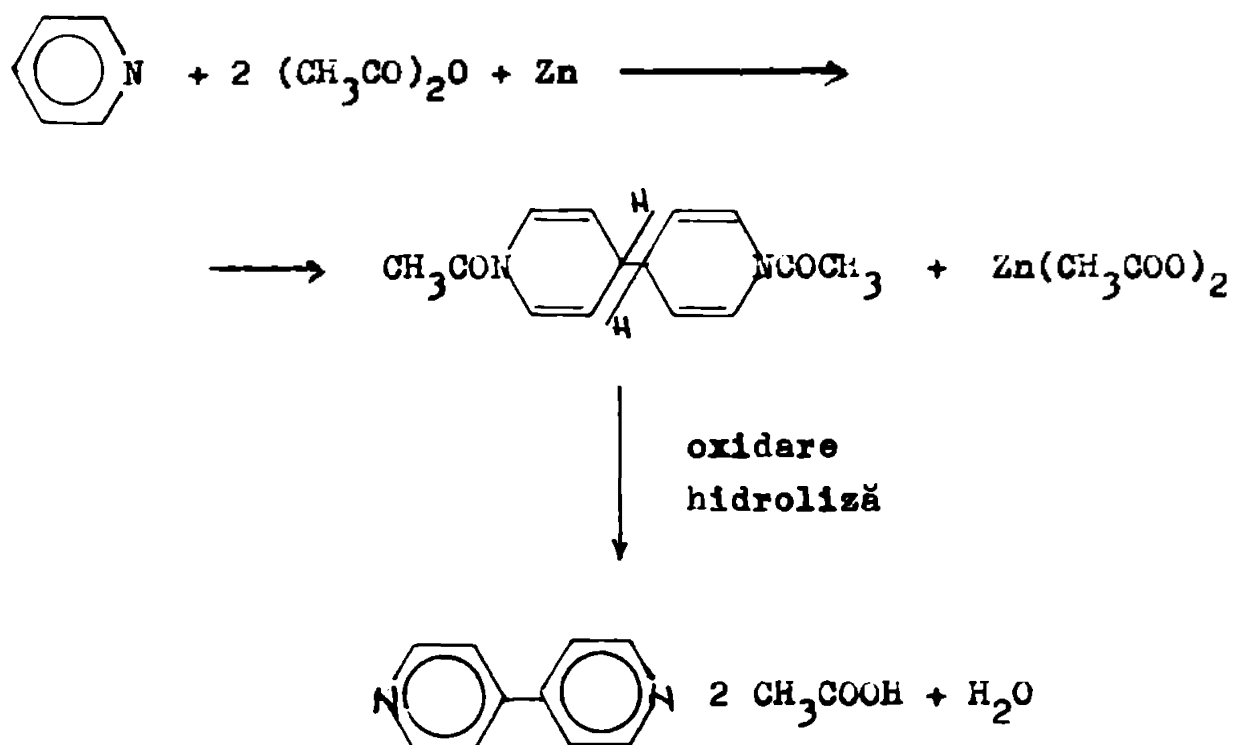
- S-au pus la punct diverse procedee de obținere a 4,4'-bipyridililor, care s-au protejat prin brevete și din care unele sau cel puțin unul a fost industrializat.

Elementele acestor soluții tehnice brevetate sînt următoarele :

- se lucrează cu sodiu sau magneziu
- se utilizează tehnica inițierii cu sodiu dispers
- sodiul se introduce fie dispers, fie în soluție amoniacală
- ca solvent se utilizează excesul de piridină, uneori în amestec cu hidrocarburi
- se utilizează diverși solvenți dipolari, amine, amide
- oxidarea se face cu aer, oxigen și diverși alți oxidanți anorganici, apă oxigenată, acid azotic sau acizi organici, nitroderivați, halogenuri
- randamentele obținute sînt în general modeste pînă la medii, selectivitatea în izomer 4,4'-bipyridil doar uneori satisfăcătoare.

2.2. Reacția Dimroth

Reacția Dimroth /29-31/ are loc între piridină, anhidridă acetică și pulbere de zinc :



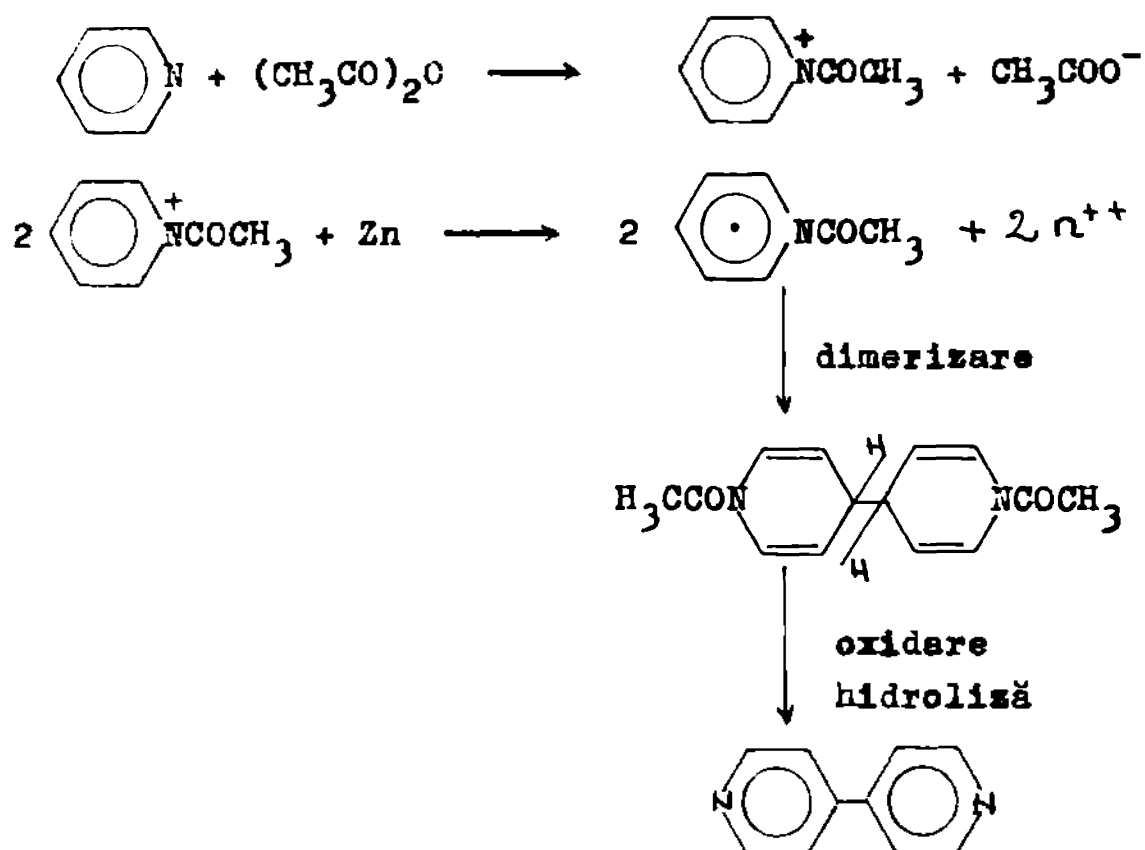
Reacția are loc la cald (90°C) produsul intermediar N,N-diacetil-1,1',4,4'-tetrahidrobipiridilic putând fi izolat în absența aerului. Oxidarea se poate face peste un intermediar dihidropiridinic /30/ :



sau direct pînă la 4,4'-bipiridil. Ca și agenți de oxidare se pot folosi : aerul și oxigenul, tetraacetatul de plumb, oxid de mangan, oxizi de azot etc. Randamentul de reacție este excelent și 90-95% obținându-se numai izomer 4,4' /6, pag.481/.

Etapele parcurse sînt după autor /30/ următoarele :

- metilarea piridinei de către anhidridă acetică cu formarea cationului de acetilpiridiniu
- reducerea cu zinc a acestuia cu formarea unui radical stabilizat prin conjugarea nucleului aromatic cu dubla legătură carbonilică, care are tendință accentuată de dimerizare
- dimerizarea radicalului
- oxidarea și hidroliza intermediarului :



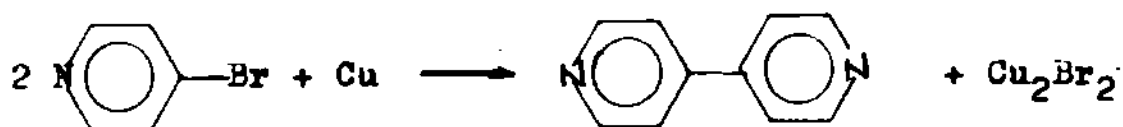
Randamentul și selectivitatea bună a acestei reacții o recomandă ca și opțiune serioasă la realizarea 4,4'-bipiridilului. Faptul că este totuși preferată reacția cu metalele alcaline sau alcalinoteroase în alte medii decât cel de anhidridă acetică se datorează probabil prețului relativ mare al acesteia.

2.3. Obținerea bipiridililor prin reacția Ullmann

Reacția Ullmann /42,76/ constă în tratarea derivaților halogenați aromatici sau heteroaromatici cu pulbere de cupru la temperaturi între 100-360°C, când are loc o dehalogenare și condensare a resturilor organice :

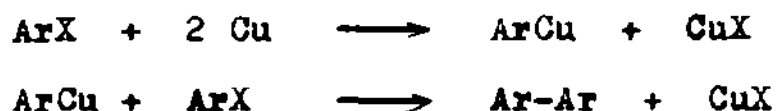


Reactivitatea depinde atât de natura halogenului, scăzând în ordinea I > Br > Cl /42/ cât și de natura și substituția nucleului aromatic. Substituenți electrofili ușurează, cei donori îngreunează mersul reacției. Dacă se pun în reacție halogenopiridine /43/ se obțin din 4-halogenopiridine cu randament bun 4,4'-bipiridili.



Ca și mediu de reacție se pot folosi solvenți inerti precum nitrobenzen, toluen, naftalină ș.a. Separarea din amestecul de reacție se face prin antrenare întâi a brompiridinei și a solventului cu vapori de apă a masei acidulate, urmată de antrenarea bipiridilului după alcalinizare. Asemănător se obține și 2,2'-bipiridilul din 2-brompiridină, sau 3,3'-bipiridilul.

Mecanismul de reacție, după toate probabilitățile /77,78/, presupune formarea unui derivat organocupros parcurgând următoarele etape :



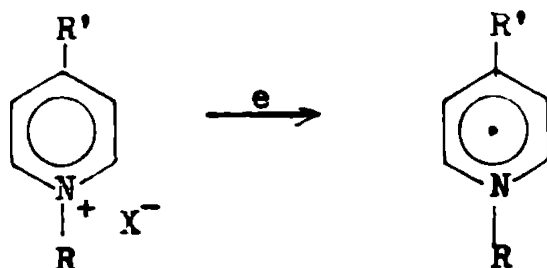
În ceea ce privește etapa a doua, este demonstrat /79,80/ că ea decurge printr-un mecanism radicalic.

Valoarea preparativă a acestei metode este relativ redusă în cazul 4,4'-bipiridililor, deoarece 4-halogenopiridina nu poate fi obținută decât pe căi indirecte /3, pag.51/.

2.4. Sinteza bipiridililor cu alți reducători

Aceste reacții au o mare asemănare cu cele tratate la subcapitolele 2.1 și 2.2. Specii piridilice, de obicei substituite cu grupări funcționale atrăgătoare de electroni trec sub influența unor reducători, care nu fac parte neapărat din clasa metalelor, în specii radicalice, care apoi se stabilizează prin dimerizare, dând naștere la diverse specii bipiridilice. Asemănarea din punct de vedere al mecanismului cu reacțiile amintite este uneori frapantă, ceea ce ne-a și îndrumat spre exemplificări din această categorie, atunci când am abordat mai detaliat aspecte ale mecanismului de reacție (vezi subcap.2.1).

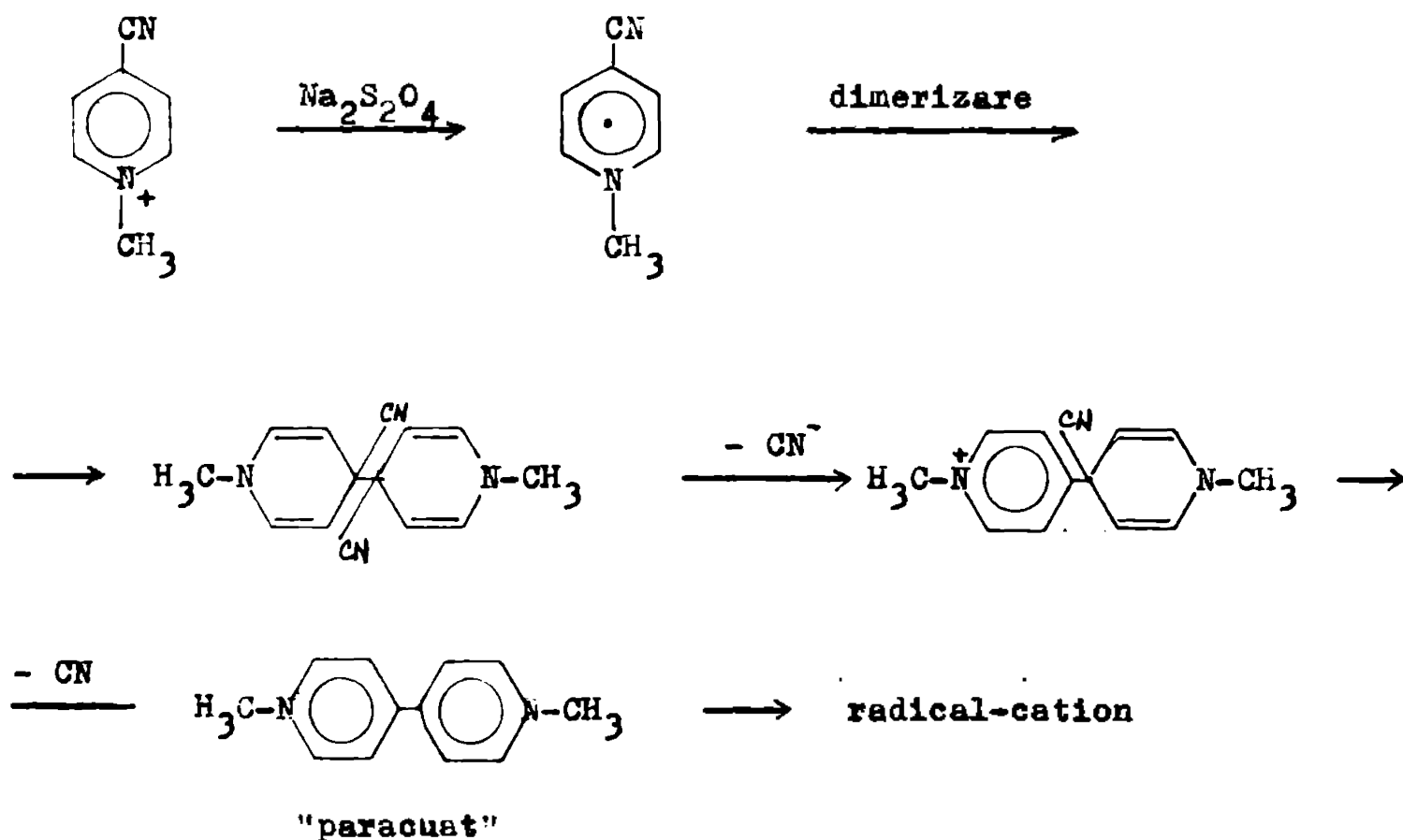
În continuare se prezintă câteva exemple din lucrările /32,36,98,99/ în care se reduc specii după reacția :



R = Me, Et, H /32/

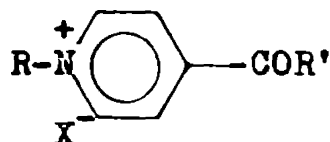
R' = CN /36/ ; COMe /98,100/ ; COOMe /35/

Reducerea se face chimic cu ditionit de sodiu sau electrochimic /99/. S-a subliniat anterior deosebita stabilitate a radicalului obținut în cazul în care R = COOMe. În alte cazuri, are loc însă dimerizarea cu formarea speciei 4,4'-bipiridilice /36/ :



Această metodă nu poate avea importanță preparativă căci utilizează un intermediar (4-cianpiridina) greu accesibil.

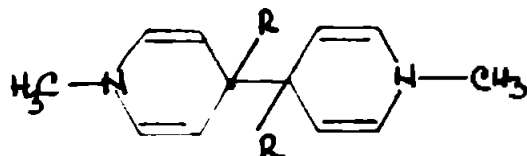
Un alt exemplu de dimerizări este spectaculos /100/ : următorii cationi de piridiniu



unde : R = CH₃, benzil

R' = Me, fenil, butil, hexil

suferă sub influența unor baze (hidroxizi alcalini, alcoxizi, pirolidină) o dimerizare, cu apariția unui radical-cation bipi-ridilic :



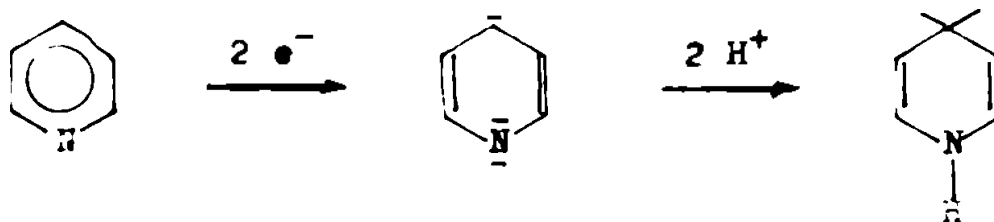
Existența acestuia a fost demonstrată prin spectrometrie UV, IR, RMN, RES, analiză elementară.

2.5. Reacții de reducere a heterociclului piridinic

Reacțiile de reducere a heterociclului piridinic sînt legate de sinteza 4,4'-bipiridililor prin aceea că au în multe cazuri o asemănare formală și mecanistică. Pe de altă parte, reducerea piridinelor constituie reacții secundare ce pot influența sensibil randamentul la sinteza bipiridililor. Vom expune reacțiile de reducere descrise în literatură, condițiile în care decurg, fără a intra prea mult în detalii.

Prima categorie de reduceri care se aseamănă foarte mult cu metodele de sinteză ale bipiridililor descrise în paragrafele anterioare este reducerea cu metale în prezența donorigilor de protoni.

Din punct de vedere mecanistic aceste reacții decurg prin captarea a doi electroni cu formarea unui dianion urmat de captarea a doi protoni de la specia acidă :

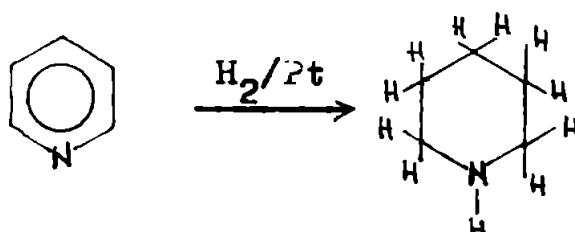


Dianionul este stabilizat prin rezonanță :



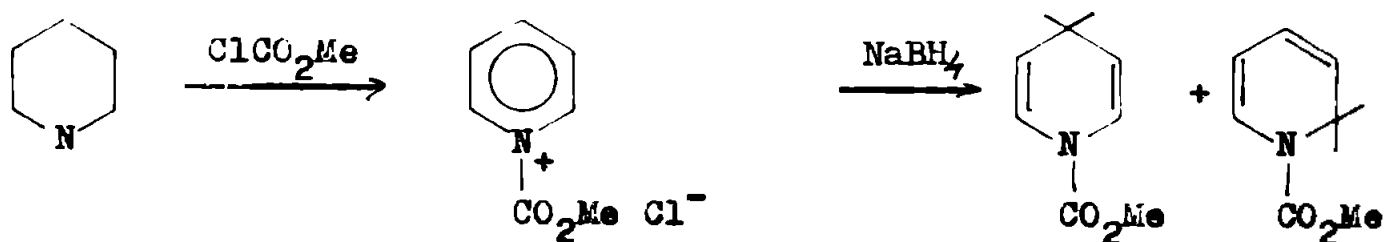
iar produsul de reducere se poate opri la prima treaptă /3,37/, la reducerea cu sodiu și etanol în amoniac lichid, dar usual reducerea continuă la 1,2,5,6-tetrahidropiridină sau chiar la piperidină /4,38/. Mai pot avea loc reduceri cu zinc în acid acetic, cu staniu și acid clorhidric, când se obțin piperidine, pe lângă tetrahidropiridine /4/.

O altă categorie importantă de reduceri este aceea în condiții de cataliză heterogenă, reduceri care se conduc în condiții asemănătoare cu sintezele heterociclului 2,2'-bipiridilic, care se vor descrie în paragraful următor. Și în cazul reducerilor catalitice se remarcă reactivitatea mult mărită a piridinelor față de benzen și omologi. Astfel, în reducerea catalizată heterogen cu platină se poate lucra în condiții foarte blânde; reacția



are loc la presiunea atmosferică și la temperatură ambientă /39/. Se lucrează în prezența acidului acetic, apă, acid trifluoracetic, constatându-se un efect catalitic proporțional cu pH-ul. În prezența paladiului depus pe cărbune care este un catalizator mai blând de hidrogenare, piperidinele se produc la temperaturi de 70-80°C și 3-4 atm.

În literatură se găsesc referiri și la reducerea cu hidruri. Borohidrura de sodiu nu poate reduce piridinele /3/, reduce însă sărurile de piridiniu :

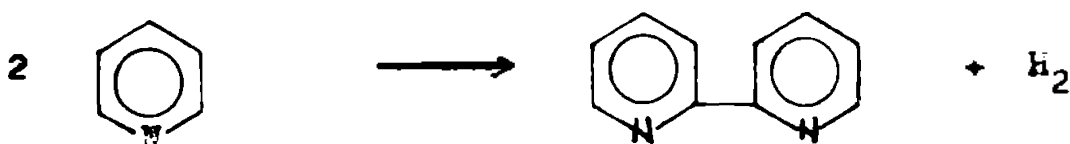


În timp ce hidrura de litiu-aluminiu dă un aduct cu patru molecule de piridină /41/ :



2.6. Reacții de dehidrogenare catalitică cu formare de bipiridili

Reacțiile de dehidrogenare catalitică a piridinei și a omologilor prin cataliză heterogenă decurg cu formarea în exclusivitate a izomerului 2,2' :

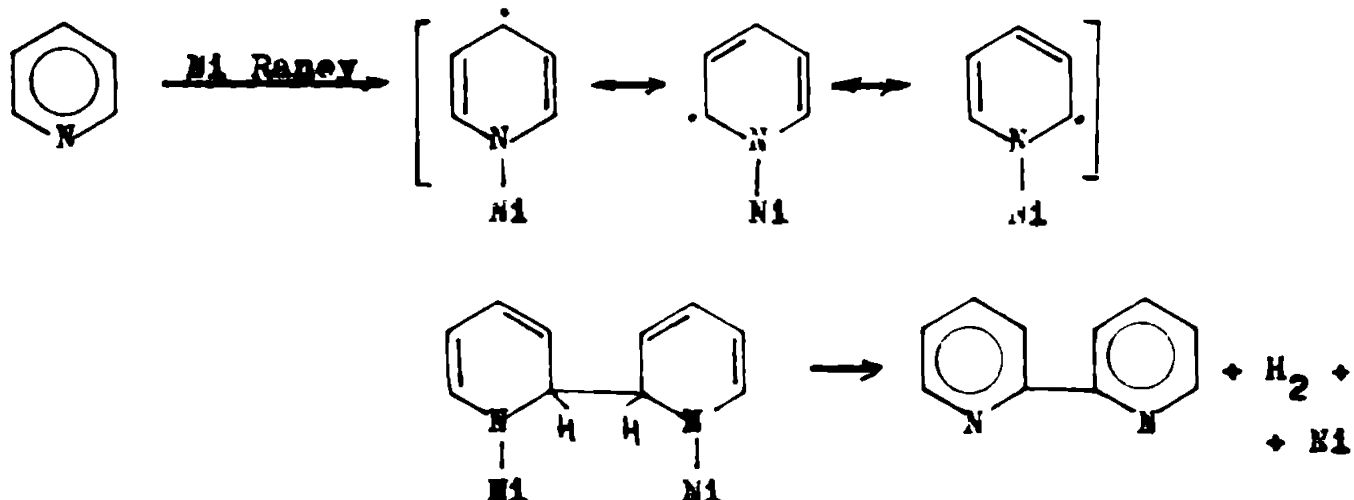


Reacția s-a bucurat de viu interes, ea ducând la procedee industriale. Incercările diverșilor autori au fost cuprinse în articole de sinteză, în studii monografice /2,53/. Subiectul nefiind decât adiacent cu cel al prezentei lucrări ne vom referi doar pe scurt la el.

Se cunosc dehidrogenări catalitice utilizând ca și catalizatori nichelul Raney, nichel suportat pe oxid de aluminiu, sau tricolorura de fier anhidră, sau alte cloruri de metale grele.

În cazul dehidrogenării pe nichel Raney s-a formulat /23/ următoarea ipoteză menită să explice formarea 2,2'-bipiridilului :

- are loc chemisorbția piridinei pe suprafața nichelului cu formarea unor legături între atomul de azot al heterociclicului și atomii de nichel ;
- are loc un transfer de electroni de la metal la heterociclicul pozitivat ;
- are loc coligarea a două nuclee activate la nivelul pozițiilor 2 ;
- are loc dehidrogenarea speciei formate urmată de desorbția bipiridilului și a hidrogenului :



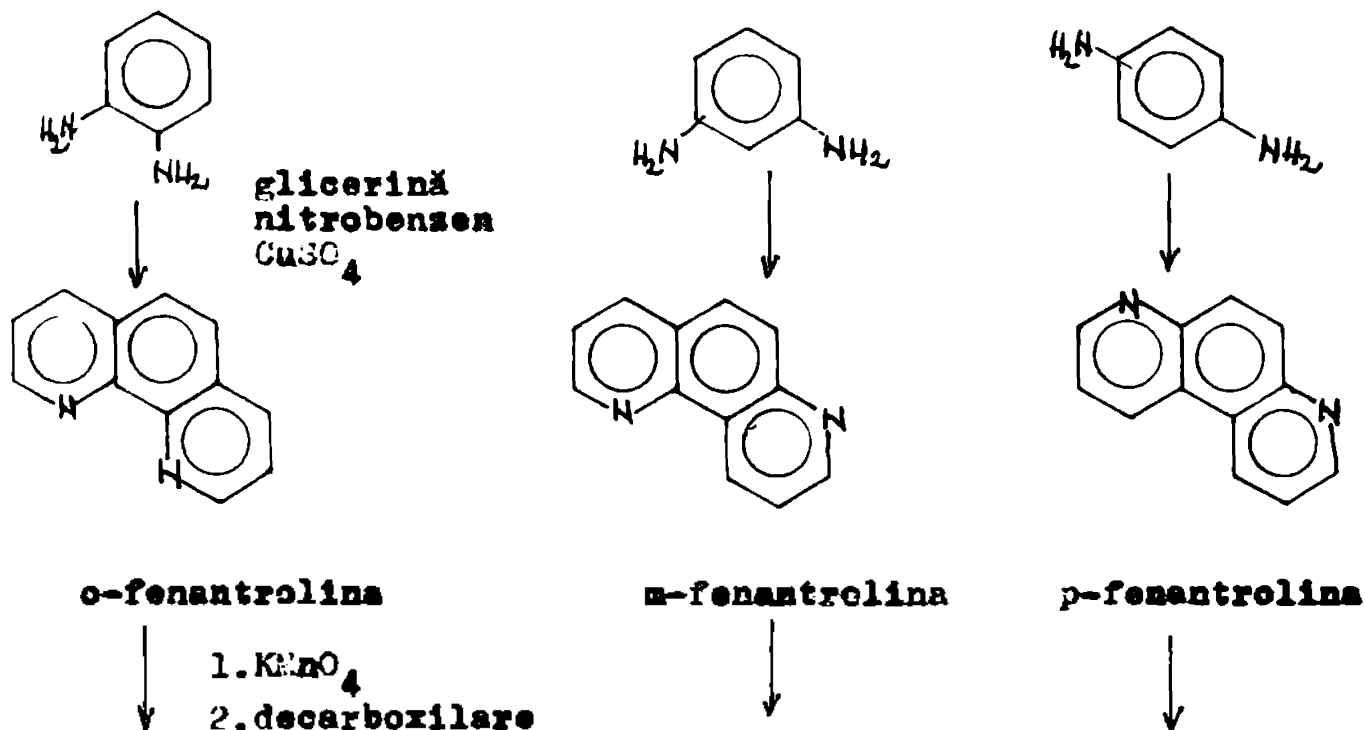
Reacția are loc la temperatura de fierbere a piridinei, urmărindu-se o conversie modestă de câteva procente, fapt care mărește durata de viață a catalizatorului, care în general este foarte scurtă, avînd loc o otrăvire a catalizatorului de către produsul de reacție.

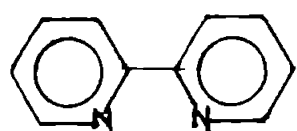
O altă metodă de obținere a izomerului 2,2'-bipiridilic care a suscitat interes în perioada anilor 1930 /43-49/, constă în dehidrogenarea piridinei sub influența clorurii ferice anhidre, sau a altor halogenuri de metale grele : CoCl_3 , Cu_2Cl_2 , WCl_6 , MoCl_5 , SnCl_4 . Condițiile de reacție sînt drastice : $330-350^\circ\text{C}$ și 50 at, randamentele medii, în jur de 50%. Metoda nu a fost industrializată.

2.7. Alte metode de obținere a bipiridililor

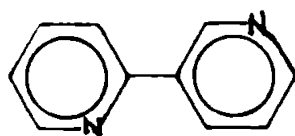
Reacțiile ce urmează să fie enumerate în paragraful de față nu constituie metode generale de obținere și nici nu au vreo importanță practică deosebită. Ele au fost incluse în prezentul studiu pentru întregirea imaginii asupra sintezei bipiridililor.

Pornindu-se de la o-, m-, p-fenilendiamină se obține prin sinteza Skraup /6,51/ heterociclurile fenantrolinice. Prin oxidarea acestora cu permanganat de potasiu se obțin acizi dicarboxilici de bipiridine. Acestea din urmă se pot decarboxila la heterociclul bipiridilic respectiv.

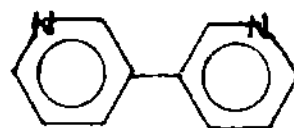




2,2'-bipiridil

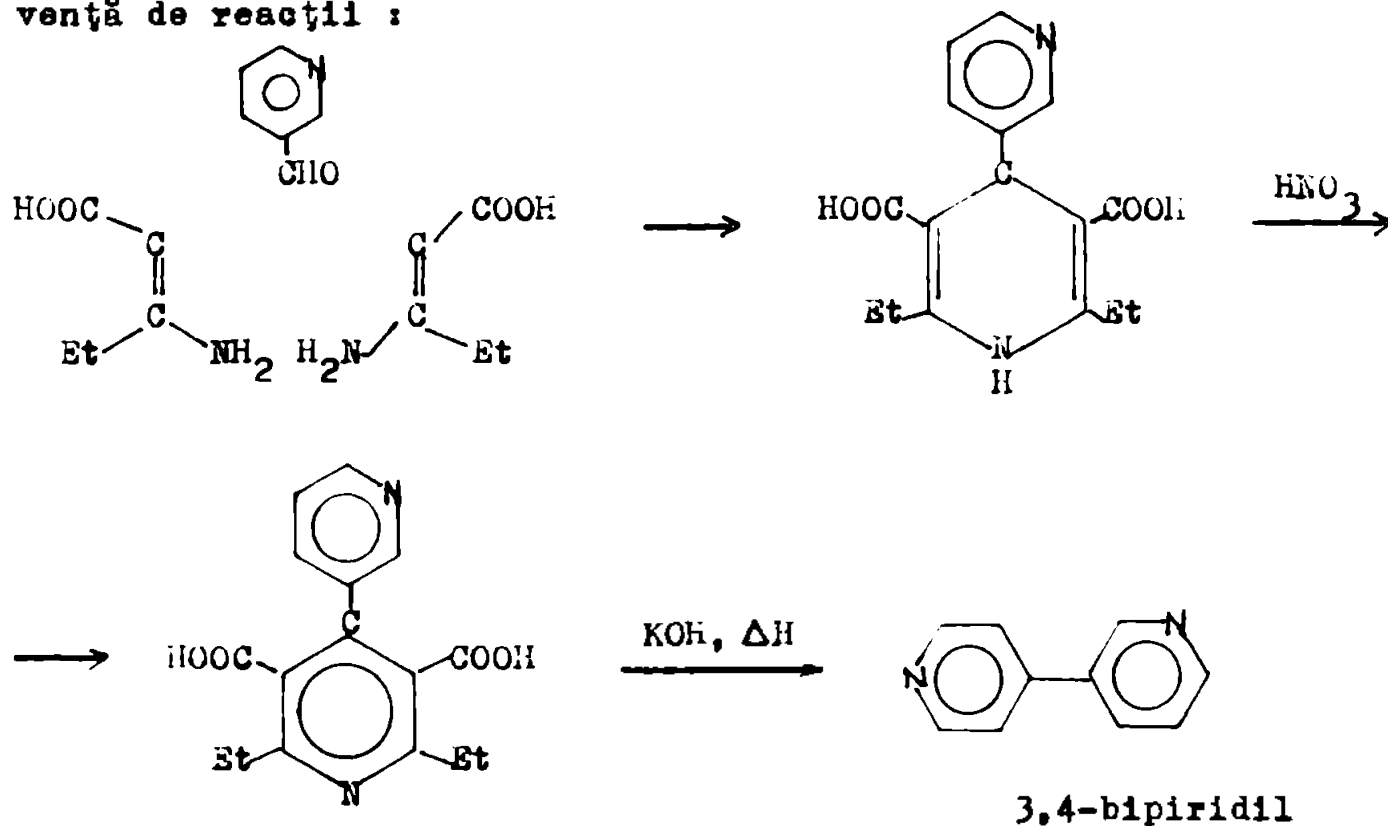


2,3'-bipiridil



3,3'-bipiridil

O altă sinteză a unui heterociclu bipiridilic a fost realizată de Kuffner și Straherger /50/ avînd următoarea secvență de reacții :



În ceea ce privește reacția de decarboxilare a acizilor carboxil- și dicarboxilbipiridilici ce se formează în sinteze ca cele enumerate anterior, sau obținuți prin oxidarea catenelor laterale ale omologilor, trebuie remarcat că între 150-250°C, decarboxilările decurg cu viteză bună /4/. Se obișnuiește conducerea decarboxilării prin refluxare cu piridină (uneori cu urme de cupru) iar în cazuri mai dificile refluxarea cu chinolină. Decarboxilările se fac ~~în următoarea secvență~~ în ordinea în care heterociclul piridinic poate stabiliza sarcina negativă ce se formează în cursul reacției de decarboxilare.

2.8. Concluzii

Studiul bibliografic întreprins ne-a orientat atenția în mod deosebit înspre metoda de sinteză a intermediarului 4,4'-bipiridil, prin metalarea piridinei cu metale reactive (sodiu) urmată de oxidare. Această concluzie se sprijină pe de o parte pe amploarea pe care o iau studiile în această direcție cât și bogăția literaturii de brevete investigate. Decizia de a lucra în această direcție se sprijină într-o oarecare măsură și pe materiile prime ce se găsesc în țară.

Totuși trebuie remarcat că elaborarea unei tehnologii industrializabile originale, implică aspecte de mare complexitate, cunoscut fiind cât de largi sînt descrise condițiile de lucru în literatura de brevete. De asemenea s-a pus problema realizării unei tehnologii originale, care să nu fie atacabilă pe baza priorităților brevetelor existente.

În acest sens s-a căutat și găsit o soluție tehnică, ale căror detalii vor fi expuse în capitolul 3 al prezentei lucrări.

3. CONTRIBUTII LA INGINERIA UNOR REACTII ORGANOMETALICE DE SINTEZA A 4,4'-BI- PIRIDILILOR

3.1. Introducere

Reacțiile de obținere în laborator sau industrial a diversilor bipiridili izomeri au dobândit o mare importanță practică și comercială odată cu introducerea ierbicidelor cunoscute sub denumirile de paracuat (paraquat, Gramoxone) și dicuat (diquat, Reglone), derivate din 4,4'-bipiridil, respectiv din 2,2'-bipiridil. Producții comercializate pe baza acestor substanțe active, se folosesc ca ierbicide totale și ca defoliate la unele culturi industriale, cartofi, bumbac etc.

Unele preocupări ale noastre în legătură cu obținerea pe cale industrială a paracuatului sînt cuprinse în lucrarea de față.

Soluția tehnică propusă constituie totodată conținutul brevetului "Procedeu pentru prepararea diclorurii de 1,1-dimetil-4,4'-bipiridiliu" /59/.

În acest brevet se înlătură unele dezavantaje ale procedeelor cunoscute în ceea ce privește randamentul scăzut și selectivitatea redusă în obținerea izomerului 4,4', prin utilizarea cosolventului dipolar-aprotic HMPT /60/. În soluția tehnică propusă se prepară o dispersie fină de sodiu metalic într-un solvent organic inert, de exemplu hexan, xileni, benzine, la temperaturi superioare temperaturii de topire a sodiului (și la presiunea corespunzătoare, în cazul utilizării unui solvent cu punct de fierbere mai scăzut). Această suspensie se introduce peste solventul HMPT, care dizolvă o anumită cantitate de sodiu. În continuare se introduce piridina care reacționează cu sodiul în prima etapă de reacție. După terminarea reacției, care are loc după un timp de perfectare de 1-2 ore, se trece la faza următoare, care constă în oxidarea piridinei sodate cu oxigen molecular sub o pernă de gaz inert.

Tehnologia prevede în continuare separarea masei de reac-

ție, care se face în mai multe faze și operații consecutive. În prima fază se precipită și se aduce sub o formă filtrabilă hidroxidul de sodiu (și oxidul de sodiu) prin diluarea masei de reacție cu fracție hexanică sau benzină de extracție. După separarea precipitatului prin filtrare se trece la separarea și recuperarea solventului și a piridinei nereacționate, prin distilare simplă. Ambele se recirculă în procesul tehnologic preconizat. Soluția de bipiridil în HMPT (lucrând după rețeta expusă, nu se obține decât izomerul 4,4' în cantități sensibile, ceilalți izomeri nu se generează) se prelucrează în continuare prin cuaternizare cu clorură de metil la 1-2 at și 100-120°C. Produsul de reacție impurificat cu derivat monometilat precipită ca o masă cristalină brună, ce se separă prin filtrare, se spală cu benzină și apoi se usucă în condiții adecvate. Solventul HMPT se recuperează prin distilare în vid și apoi se recirculă la faza de sodare. Ca variantă se prezintă separarea bipiridilului prin distilarea în vid a HMPT-ului, reluarea rezidului, care conține bipiridil, în apă fierbinte și efectuarea cuaternizării în mediu apos la fierbere, obținându-se cu randament aproape cantitativ soluția apoasă de diclorură de paracuat. Produsul nu se mai separă din apă ci se condiționează ca atare spre a fi folosit ca ierbicid.

Procedeul brevetat ridică câteva probleme cu a căror rezolvare ne-am preocupat mai în detaliu. Astfel, s-a putut observa la unele sodări, apariția fenomenului de aglomerare, ce va fi descris în subcapitolul 3.2, odată cu un model adecvat tratării sale cât și a posibilităților de înlăturare. Problemele legate de conversie și randament, care deși au valori superioare celor date în literatură, fiind departe de cele teoretice, ne-au îndrumat spre unele investigații legate de mecanismul reacției. Acestea sînt expuse în subcapitolul 3.3 al tezei. Problemele ce le ridică oxidarea amestecului de reacție, denumit convențional piridină sodată se prezintă în subcapitolul 3.4 al tezei. Acestea sînt în primă instanță probleme legate de mersul reacției de oxidare, mers pe care l-am simulat la calculator. În modul acesta s-a decelat faza periculoasă, cînd intermediarii peroxidici ating concentrații periculoase. Pe lîngă descrierea reactorului de oxidare se sugerează și soluția sigură : parametrii de conducere a reacției care elimină pericolul de explozie.

3.2. Studiu asupra tendinței de aglomerare a sodiului dispers la reacția de sodare a piridinei

3.2.1. Prezentarea problemei

Sistemele și modelele ce stau în atenția chimiștilor și a inginerilor chimiști, (vezi anexa 1), au în covârșitoarea lor majoritate un comportament determinist. Prin crearea și menținerea unor condiții bine definite (ceea ce nu este întotdeauna ușor), se scontează un rezultat determinat univoc, rezultat ce se reproduce în limita unor erori experimentale). Influența erorilor experimentale, de prelevare și prelucrare a datelor, se consideră deseori mică, chiar neglijabilă, alteori se recurge la medieri pentru atenuarea factorului aleator. Caracterizarea deterministă a sistemelor și modelelor, are o motivație profundă : se poate conta pe rezultatul ce va fi obținut în viitor. Pe de altă parte așteptarea nici nu este înșelată în cele mai multe cazuri : sistemele în care au loc procese chimice în laborator și în tehnică sînt sisteme mari (termodinamice), caracterizate de o oarecare stabilitate macroscopică, datorită faptului că sînt constituite dintr-un număr foarte mare de particole (atomi sau molecule), a căror transformare este surprinsă prin valori medii (valori statistice). În incidența legilor termodinamice, fenomenele decurg după modele diferențiale (transformările sînt continue, netede, fără salturi și univoce). Cu toate acestea nu este necunoscut nici comportamentul nedeterminist (la scară macroscopică) a sistemelor în care au loc transformări fizico-chimice. Acestea sînt fenomene (sisteme) la care, cu toate eforturile de a reproduce condițiile de intrare, răspunsul nu este unic, ba uneori este chiar calitativ diferit. Tratarea unui astfel de caz este propusă în capitolul de față (urmînd luorarea /50/ comunicată la Primul Congres Național de Chimie, apărută în preprint /51/ și în /52/).

Este vorba de reacția de sodare a piridinei (descrisă în subcapitolul 2.1 și 3.1), cu sodiu fin dispers în HMPT. Cu toate avantajele consemnate ale acestei reacții (subcapitolul 3.1) s-a constatat în laborator că uneori în loc de a reacționa cantitativ, sodiul fin dispersat suferă o aglomerare, cu formare de bulgări

metalici de dimensiuni variabile, la temperaturi de 40-50°C, mult sub temperatura de topire a sodiului. Astfel o cantitate de sodiu se sustrage reacției cu piridina, fapt ce influențează negativ conversia acestuia și ridică probleme deosebite în legătură cu distrugerea cantității de sodiu nereacționate.

Din observații prin optica uzuală, clasică, nu s-a putut decela o regularitate privind stît incidența aglomerării, momentul cînd apare în cursul reacției etc., motiv care ne-a determinat să abordăm studiul sistematic al fenomenului. Pentru aceasta s-au efectuat experimentări în condiții cît mai controlabile (în ceea ce privește mersul reacției de sodare), experimentări descrise în subcapitolul 3.2.4. Ca model matematic și totodată metodă de prelucrare a datelor obținute propunem un model statistic al analizei varianței multidimensionale. Această variantă a analizei dispersionale, relativ recentă, este în curs de diversificare și nu a fost încă utilizată în studiul unor procese chimice, pînă în momentul în care am abordat-o.

Cu modelul propus se reușește abordarea unor fenomene cu comportare aleatoare, cu următoarea precizare : se poate testa o ipoteză a separabilității celor două clase ale modelului unifactorial (în cap. 3.2.3 se precizează terminologia analizei varianței), pe baza unei mulțimi de caracteristici (parametrii măsurați). Dacă clasele sînt separabile, înseamnă că fie un parametru singular sau mai degrabă mai mulți la un loc permit o discriminare a claselor, ceea ce permite diagnosticarea fenomenului (pe baza parametrilor semnificativi) și cu aceasta fenomenul nu mai este pur aleator, sau are un caracter parțial aleator. Cînd discriminarea nu reușește, cele două clase sînt neseparabile și fenomenul rămîne pur aleator, urmîndu-se extinderea experimentării prin înglobarea de noi măsurători, referitoare la alte caracteristici ce pot influența evoluția fenomenului.

3.2.2. Aspecte ale comportării aleatoare în ingineria chimică

Acest subcapitol are scopul de a ilustra faptul că sînt cunoscute unele aspecte de comportament aleator în ingineria chi-

mică, arătându-se și modul lor de abordare (modelele uzuale). Pe de altă parte, se vor cita unele cazuri în care comportamentul aleator este descris, cazuri care însă numai în parte au fost supuse unui studiu sistematic.

Un astfel de domeniu de abordare a comportării aleatoare este circulația fluidelor prin aparatele și utilajele chimice. În acest caz problema este nu de a ști calea fiecărei molecule (care este un fenomen aleator), ci la un nivel superior : calea unor agregate mai mult sau mai puțin definite rămâne nedeterminată. Modelele uzuale ale comportării la circulație sînt modele probabiliste : se caracterizează nu agregate individuale ci totalitatea agregatelor și se utilizează pentru aceasta funcții de distribuții, de exemplu :

I - funcția de distribuție a vîrstelor în recipient

E - funcția de distribuție a vîrstelor la ieșire

Informații referitoare la aceste funcții de distribuții se obțin experimental prin tehnica trasorilor (radioactivi, coloranți, salini etc.). Astfel, răspunsul la semnalul impuls /13, 45/ al unui aparat, este identic cu funcția de distribuție a vîrstelor la ieșire, răspunsul la semnalul treaptă se poate pune în corespondență nemijlocită cu funcția de distribuție a vîrstelor agregatelor din incintă.

Aceste funcții de distribuții, care caracterizează comportamentul aleator la circulația fluidului sînt în principiu necunoscute pentru diferitele tipuri de utilaje și ca atare se determină prin măsurători experimentale. La unele tipuri de aparate apare o comportare la circulație ce se poate modela matematic simplu : sînt modelele cu "curgere ideală", tubul cu deplasarea tip piston, vasul cu amestecarea perfectă. În majoritatea covârșitoare a cazurilor sînt necesare modele ale circulației mai complexe ce se stabilesc a posteriori pe baza analizei funcției de distribuție a vîrstelor în recipient sau la ieșirea din recipient. Un astfel de caz am analizat în lucrarea "Analiza varianței aplicate la un reactor continuu tubular operat în regim uniform și pulsator" /54/.

Un alt domeniu de abordare al comportării aleatoare în ingineria chimică este acela al fiabilității utilajelor, aparatelor și instalațiilor. Această calitate este definită de STAS 8174/77 ca "aptitudine a unui dispozitiv de a-și îndeplini funcția specifică, în condiții date și de-a lungul unei durate date,

termenul de dispozitiv desemnează aici orice element component, bloc, ansamblu, echipament, subsistem sau sistem, ce poate fi considerat de sine stătător și care poate fi încercat individual". Fiabilitatea usează de aceeași logică binară pe care am invocat-o și la descrierea comportării aleatoare al reacției de sodare a piridinei : dispozitivul poate avea două stări net diferite și care se exclud : funcționează normal sau este defect. Fiabilitatea dispozitivelor, aparatelor și a sistemelor se modelează în mod uzual cu ajutorul modelelor probabilistice (concepte probabilistice). Timpul t_1 (durata) la care are loc prima defectare a unui astfel de dispozitiv este o variabilă stocastică care permite introducerea unei funcții de fiabilitate :

$$R(t) = P \left\{ t_1 > t \right\}$$

Faptul că o defectare are loc la un moment $t_1 \leq t$ se exprimă printr-o altă funcție de repartiție, aceea a timpului de funcționare :

$$F(t) = P \left\{ t_1 \leq t \right\}$$

Utilizând definițiile uzuale ale teoriei probabilităților se poate modela densitatea de probabilitate a timpului de funcționare și intensitatea de defectare (rata de defectare) :

$$Z = - \frac{R'(t)}{R} = - \frac{d}{dt} \left[\ln R(t) \right] = \frac{F'(t)}{1 - F(t)}$$

Se utilizează modele probabilistice și o serie de tehnici ce decurg din ele : metoda momentelor distribuțiilor, considerarea unor repartiții utile precum repartiția normală, logonormală, Poisson, Weibull. Apoi se dau demersurile de obținere a fiabilității unor sisteme complexe pe baza fiabilității elementelor acestora cât și metodele experimentale de obținere a funcțiilor de distribuție caracteristice. Toate acestea sînt descrise în tratate de fiabilitate /81,82,83/ și se pot caracteriza ca tratarea formală a fiabilității constituind un domeniu deosebit de util, în plină dezvoltare a ingineriei în general și al celei chimice în special.

Continuăm investigarea aspectelor de comportare aleatoare prin enumerarea unor exemple de astfel de comportări,

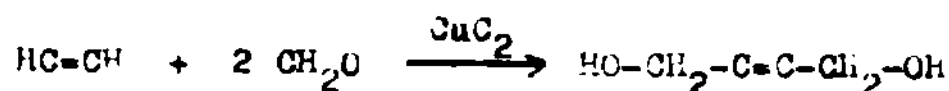
pe care le-am identificat după modelele descriptive ale lor.

Astfel, se observă comportare aleatoare la multe sinteze de compuși organometalici din metale reactive și compuși organici adecvați. Deseori nu are loc începerea reacției la adăugarea de metal (de exemplu, la grignardări /84/, dar și în alte cazuri - vezi subcapitolul 2.1). Se cunosc o serie de măsuri pentru facilitarea startului reacției, dar toate clachează în unele cazuri.

Alt caz important îl constituie cristalizarea, mai ales în laborator. Se poate întâmpla, ca la obținerea și separarea unui nou compus, acesta fiind adus într-un solvent pentru recristalizare să nu se obțină cristalizarea sa, iar compusul (relativ) pur să fie obținut sub formă de ulei viscos, nereușind cristalizarea sa chiar dacă se știe că de fapt produsul ce urmează să fi obținut este cristalin. Depinde deci de o întâmplare (pe care o putem ajuta prin însămânțare cu cristale, când acestea sînt disponibile) dacă o topitură sau soluție suprasaturată, metastabilă depune sau nu cristale stabile și forma acestora. Se știe că această stare metastabilă poate fi de foarte lungă durată, de exemplu la sticlă.

Un comportament aleator l-am decelat și la procedeul de obținere a clorurii de var (după Ullmann ^{*)} vol.5, pag.515), prin clorurarea hidroxidului de calciu. În utilajele de clorurare cu amestecare mecanică se observă uneori aglomerări și formare de cruste care pot duce la distrugerea dispozitivelor de amestecare. Aceste fenomene se pun în legătură cu viteza de clorurare care poate duce la urcarea prea rapidă a temperaturii cînd uneori masa se transformă din pulverulentă în aglomerate. Formarea aglomeratelor se pune în legătură și cu capacitatea de legare a apei a clorurii de calciu și a hipocloritului, față de capacitatea mai redusă de legare a apei de către sărurile bazice intermediare.

La reacția de sinteză a butindiolului (Ullmann ^{*)} vol.3, pag.117) :



se întâmplă uneori să se obtureze tot reactorul prin formarea de cupren. Pentru reducerea pericolului de obturare se utilizează inhibitori de formare a cuprenului (I, Hg, Si), apoi se caută un

^{*)} toate indicațiile se referă la ediția a III-a

mers cît mai neted al reactorului, cu eliminarea pe cît posibil a unor "puncte calde", unde se poate iniția formarea cuprenului, care apoi nu mai poate fi stăvilită datorită caracterului autocatalitic al acestei reacții.

La obținerea percloratului de potasiu din var, clorură de potasiu și clor (Ullmann, vol.5, pag.530) se pot produce explozii spontane. Pericolul de descompunere se diminuează dacă se menține în tot timpul preparării concentrația de clor activ sub 1,6 g/l.

La obținerea acidului acetic și a altor acizi carboxilici din aldehide prin oxidare cu oxigen molecular (Ullmann, vol.6, pag. 781) se distinge un mers normal, cînd la presurizare cu oxigen, presiunea scade în scurt timp, concomitent cu creșterea temperaturii. Uneori poate scădea presiunea, fără a fi afectată temperatura în care caz apare un pericol mărit de explozie prin acumulare de compuși peroxidici și hidroperoxidici. Pentru diminuarea pericolului se utilizează catalizatori de oxidare, săruri organice de cobalt și se preferă conducerea continuă a reacției.

Un exemplu îl putem da și din industria alimentară (Ullmann, vol.8, pag.26). Se constată că făina are o comportare diferită în tehnologia de coacere. "Capacitatea de coacere" depinde de unele proprietăți coloidale greu de caracterizat, care însă se pot manifesta într-un mod neplăcut în timpul coacerii. S-a constatat că aceste calități pot fi în oarecare măsură influențate prin adăosuri de cantități foarte mici de săruri oxidante : bromati, persulfati, perborati. Cantități mai mari din nou înrăutățesc capacitatea de coacere. Nu se cunoaște nici cauza acestui comportament și nici mecanismul de acțiune a adjuvanțelor enumerate.

La reacția de acetilare a celulozei (Ullmann, vol.5, pag. 187), reacție ce se efectuează cu celuloză uscată parțial și anhidridă acetică în prezența acidului acetic și a acidului sulfuric, se constată că stăpînirea reacției, reproductibilitatea cît și calitatea produsului nu sînt mulțumitoare. Calitatea produsului depinde de factori necontrolabili.

Asemănări în comportare se pot observa și în descrierile oxidărilor cu aer a toluenului la acid benzoic (Ullmann, vol.4, pag.276), oxidarea butandiolului cu acid azotic la acid succinic (Ullmann, vol.4, pag.317) și oxidarea cumenului cu oxigen la

hidroperoxid de cumen și apoi scindarea în fenol și acetonă (Ullmann, vol.13, pag.435).

La obținerea nitratului de celuloză (Ullmann, vol.12, pag. 793) și a altor compuși utilizabili ca explozivi au loc deseori descompuneri "spontane", cu explozii care distrug instalații și periclitatează viața operatorilor. Aceste substanțe labile pot amplifica unele cauze minere, o picătură de apă, o undă de șoc producând efectele distructive cunoscute.

Descrierea modelului de analiză a varianței multi-dimensională

Analiza varianței (sau analiza dispersională) este o metodă statistică de analiză a datelor de observație de natură aleatoare care depind de mai mulți factori cu acțiune concomitentă, cu scopul de a determina efectele factorilor cantitativi sau calitativi, estimându-le influența. Analiza varianței se completează într-un mod ~~harmonic~~ armonios cu analiza de discriminare, care se ocupă de separarea diverselor ansambluri și de decizia în legătură cu apartenența elementelor la ansambluri.

Noțiunile de bază ale acestui domeniu al statisticii sînt: individul reprezintă o entitate bine definită, experimentală, de exemplu un om, un animal, o plantă, un utilaj determinat, un produs, o experiență. Mărimile obținute prin măsurarea indivizilor au valori aleatoare : sînt realizări ale unor mărimi aleatoare despre care se presupune că au repartiția constantă, determinată de factorii care au influență asupra individului.

Mărimile variabile pentru care se execută măsurători se numesc caracteristici sau parametrii individuali. Valorile lor actuale (rezultat al măsurătorilor) se numesc realizări, valori observate sau valori măsurate. Analiza varianței unidimensionale introdusă de R.A.Fischer, caracterizează individul printr-o singură valoare măsurată, printr-un scalar, în timp ce analiza multi-dimensională a varianței extinde reprezentarea individului statistic printr-un vector de o dimensiune oarecare p . Fiecare caracteristică individuală constituie o componentă a vectorului, iar diversele componente nu sînt în general stocastic independente, deși indivizii au vectorii stocastic independenți (presupuneri de bază). Caracteristicile sînt presupuse de obicei variabile

continue, distribuite normal (în cadrul analizei varianței).

În afară de caracteristicile în analiza varianței un rol important îl joacă factorii. Aceștia sînt de natură cantitativă, deseori discretă, însă și de natură calitativă, necuantificabilă, redînd diverse stări, influențe, de exemplu prezența sau absența unui anumit tratament.

Factorii caracterizează anumite clase sau nivele, iar fiecare individ face parte dintr-o clasă și numai din una singură. În funcție de numărul de factori luați în considerare se distinge analiza varianței unifactorială sau multifactorială. În acest din urmă caz se ia în considerare concomitent influența a mai multor factori, obținîndu-se scheme de clasificare cu celule. Astfel, dacă se iau în considerare doi factori cu cîte două nivele fiecare, se obțin patru celule, mai multe celule corespunzătoare unui factor se numesc bloc. Un plan de experiențe se numește complet sau incomplet (clasificarea este completă sau ierarhică) în funcție de faptul că în fiecare celulă există sau nu, cel puțin un individ măsurat. Schema este echilibrată dacă în fiecare celulă s-a efectuat același număr de experiențe. În cazul analizei multifactoriale se atinge și problema interacțiunii factorilor.

În analiza varianței se mai disting încă două alternative : se vorbește de modelul I (de tipul I) cînd se admit efecte constante pe lîngă cele aleatoare, și de modele de tipul II cu efecte aleatoare. În scheme multifactoriale sînt posibile și modele mixte.

Țu ne propunem aici o introducere în schemele analizei varianței în toată diversitatea lor : acesta este un domeniu acoperit de tratate de statistică /61,62/ și de monografii /63,66/, ci vom intra doar în detaliile necesare utilizării modelului analizei varianței în scopul expus în capitolul introductiv 2.1.

Pentru aceasta ne propunem să analizăm cazul cel mai simplu : analiza monofactorială cu două nivele, analiză ce o vom expune mai întîi pentru cazul monodimensional.

În acest caz indivizii fac parte din două clase, clasa 1 și clasa 2 în număr de n_1 respectiv n_2 din fiecare clasă, fiecare individ fiind caracterizat prin măsurarea unei caracteristici (pentru început). Calculele ce se efectuează sînt cele conform tabelului de mai jos. Modelul tratat (cu efecte fixe) are ecuația :

$$(1) \quad y_{ij} = \mu + a_i + \varepsilon_{ij}$$

(pentru notații vezi tabelul de la pag. 58).

Descompunerea sumelor de pătrate și a gradelor de libertate pentru analiza dispersională cu două clase

Simbol	Formulă	Grad de libertate	Dispersie
SP_1	$(y_{1.} - y_{2.})^2$	$f_1 = 1$	$SP_1/1$
SP_2	$\sum (y_{1j} - y_{1.})^2 + \sum (y_{2j} - y_{2.})^2$	$f_2 = n_1 + n_2 - 2$	$SP_2 / (n_1 + n_2 - 2)$
Total	$SP_1 + SP_2$	$n_1 + n_2 - 1$	

Analiza varianței se bazează pe normalitatea distribuției variabilelor aleatoare, omogenitatea dispersiilor în clase și aditivitatea efectelor, factorilor. Descompunerea varianței totale în suma varianței între clase și în interiorul claselor, se bazează pe următoarea egalitate (valabilă și în cazuri mai complicate) :

$$\begin{aligned} \sum \sum (x - x_{..})^2 &= \sum \sum (x - x_{.} + x_{.} - x_{..})^2 = \sum \sum [(x - x_{.})^2 + (x_{.} - x_{..})^2 + \\ &+ 2(x - x_{.})(x_{.} - x_{..})] = \sum \sum (x - x_{.})^2 + n \sum (x_{.} - x_{..})^2 + \\ &+ 2 \sum (x_{.} - x_{..}) \sum (x - x_{.}) \end{aligned}$$

și datorită faptului că $\sum (x - x_{.}) = 0$, avem :

$$\sum \sum (x - x_{..})^2 = \sum \sum (x - x_{.})^2 + \sum n(x_{.} - x_{..})^2$$

Aici operatorul \sum se referă la indivisi dintr-o clasă, iar al doilea \sum la clase (cînd sînt luați de la dreapta la stînga). Care este utilitatea acestei descompuneri a varianței ? Efectuînd împărțirea dispersiilor corespunzătoare :

$$(2) \quad \tilde{F} = \frac{SP_1/1}{SP_2/(n_1 + n_2 - 2)}$$

se obține o mărime care permite testarea următoarelor ipoteze sta-

tistice :

$$(3) \quad H_0 : y_1 = y_2 \quad \text{sau} \quad a_1 = a_2$$

$$(4) \quad H_1 : y_1 \neq y_2 \quad \text{sau} \quad a_1 \neq a_2$$

Comparînd valoarea obținută a raportului F cu cuantilele funcției de distribuție F a lui Snedecor (tabelate), cu gradele de libertate corespunzătoare, atunci cînd :

$$\tilde{F} < F(f_1, f_2, P)$$

$$f_1 = 1$$

$$f_2 = n_1 + n_2 - 2$$

se trage concluzia că la probabilitatea P , aleasă convențional de 95, 99 sau 99,9%, este valabilă ipoteza H_0 , media celor două clase este egală, clasele nu diferă. Cu alte cuvinte, obținînd în P la o sută de cazuri, raporturi de dispersii F mai mici decît valoarea tabelată, dacă clasele nu diferă, și doar 100- P cazuri ^{cu} valori mai mari. Cu cît sîntem mai pretențioși (riscăm mai puțin), cu atît P se alege mai aproape de certitudine, adică de 100%.

Invers, dacă raportul F depășește F calculat

$$\tilde{F} > F(f_1, f_2, P)$$

atunci inclinăm spre ipoteza alternativă $H_1 : y_1 \neq y_2$, mediile caracteristicilor în clasa 1 și 2 nu coincid, ceea ce se poate afirma în "probabilitate". Probabilitatea ca

$$\tilde{F} > F(f_1, f_2, P)$$

să se realizeze, deși $u_1 = u_2$ este egală cu 100- P (P exprimat în procente).

Dacă avem următoarea situație

$$F(f_1, f_2, 95\%) < \tilde{F} < F(f_1, f_2, 99\%)$$

adică raport semnificativ la pragul de probabilitate 95%, și nesemnificativ la pragul de 99%, se poate opta pentru continuarea experimentărilor pînă la lămurirea dilemei. Situația se poate reprezenta grafic după cum urmează :



Dispersia între clase este
față de dispersia în clase
clase prost individualizate
clasificare puțin eficientă



Dispersia între
față de dispersia în clase
este bine individualizate
clasificare eficientă

Prin abordarea multidimensională, analogă celei unidimensionale, devine posibilă compararea unor clase de indivizi vectoriali, fiecare individ statistic fiind caracterizat printr-un vector de dimensiunea oarecare p . Această trecere la dimensiuni superioare constituie un câștig de fond, nu doar de formă, prin faptul că dacă nici un parametru (aspect singular) nu poate fi pus în legătură cu clasificarea considerată, un ansamblu p -dimensional o poate susține, datorită interacțiunilor stocastice între componente.

Prin trecerea la vectori de dimensiune p calculul mediilor pe clase se face cu formulele vectoriale :

$$(5) \quad \bar{y}_{1.} = \frac{1}{n_1} \sum_{j=1}^{n_1} \bar{y}_{1j} \quad \text{etc.}$$

Păstrînd o analogie formală cu calculul sumelor de pătrate de la cazul monodimensional, se calculează următoarele matrici :

$$(6) \quad H_{(p,p)} = \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})(\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})'$$

H este o matrice de dimensiune $p \times p$ și se obține prin în-

mulțirea vectorilor considerați matrice coleană (y_1, \dots, y_2) cu matricea linie obținută prin operația de transpunere $(y)'$. Produsul celor două matrici se efectuează cu algoritmul bine cunoscut al produselor matriciale. În mod asemănător se definește și matricea :

$$(7) \quad G_{(p,p)} = \sum_{k=1}^{n_1} (\bar{y}_{1k} - \bar{y}_{1.})(\bar{y}_{1k} - \bar{y}_{1.})' + \sum_{k=1}^{n_2} (\bar{y}_{2k} - \bar{y}_{2.})(\bar{y}_{2k} - \bar{y}_{2.})'$$

Procedeeul de obținere a matricilor H și G din sumele analoge ale modelului monodimensional este un procedeu euristic însă mult mai practic decât acela de a considera ipoteza liniară generalizată și a deduce prin calcul matricial, matricile G și H (vezi /63, pag.83/).

Procedând în modul acesta, se obțin în locul sumelor de pătrate (pe clase și între clase) niște matrici care joacă un rol asemănător : H, G. Constituie conținutul analizei varianței multidimensionale trecerea de la asemenea matrici la criteriile statistice uzuale.

Pentru aceasta se pornește de la trei cerințe fundamentale:

- Valoarea testului statistic în analiza multidimensională /63, pag.61) a varianței să fie unic determinată de scheme și ipotezele statistice pe de o parte, de valorile experimentale aleatoare pe de alta (acestea determină matricile H și G, deci se cere ca testul să fie $f(H, G)$).
- Testul statistic $f(H, G)$ trebuie să fie invariant la orice transformare regulată R (care nu schimbă dimensiunea), în spațiul caracteristicilor de dimensiunea p :

$$f(R'HR, R'GR) = f(H, G)$$

Această cerință echivalează cu cuprinderea prin testul cantitativ a întregului spațiu al caracteristicilor y. Prin faptul că se cere invarianța la transformări regulate implicăm utilizarea valorilor proprii. Valorile proprii sînt tocmai mărimile invariante la transformări regulate : avînd matricile (H, G) și $(H_1 = R'HR, G_1 = R'GR)$ echivalente, problemele de valori proprii

$$(H - \lambda G)\bar{x} = 0$$

$$(H_1 - \lambda G_1)\bar{x} = 0$$

cu valori proprii $\lambda_k, k=1, \dots, p$

au aceleași soluții, aceleași valori proprii, aceiași vectori proprii. Rezultă deci că testul trebuie efectuat asupra unei func-

țiuni depinzînd de valorile $g(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p)$.

- Testul se cere a fi o funcție monotonă de λ_1 depinzînd de H și G.

Aceste trei cerințe nu permit o definiție univocă a testului statistic. Diverșii autori propun următoarele statistici (după /63, pag. 39/).

$$1. \quad \Lambda = \frac{|G|}{|H + G|} = \sum_{i=1} \frac{1}{1 + \lambda_i}$$

Wilks (1932), Hsu (1940)

$$2. \quad T^2 = \text{Sp}(HG^{-1}) = \sum_{i=1} \lambda_i$$

Lawley (1938), Hotelling (1951)

$$3. \quad V = \lambda_{\max}$$

N. Roy (1957)

În analizele efectuate am optat pentru testul cu statistica 2 urmînd opțiunea lui Ahrens și Lăuter /63/.

Odată statistica fixată trebuie stabilită funcția și de distribuție, respectiv cuantilele asemănător ca la testul lui Snedecor cu funcția F.

În cazul testului prin funcția T^2 al lui Hotelling se utilizează mai multe aproximații (ca de altfel și în cazul testului cu Λ sau λ_{\max}). Aproximarea adoptată de noi tot după /63/ este redată mai jos :

$$T^2 = \text{Sp}(HG^{-1})$$

Sp este operatorul de urmă.

Pentru această statistică avem o repartiție aproximativă F

$$(8) \quad F = \frac{f_2 - p + 1}{f_1 p} \text{Sp}(HG^{-1})$$

cu g_1 respectiv g_2 grade de libertate în cazul statisticii lui T^2 , unde :

$$(9) \quad g_1 = \frac{f_1 p (f_2 - p)}{f_1 + f_2 - f_1 p - 1}$$

cînd $f_1 + f_2 - f_1 p - 1 > 0$

$$(10) \quad g_2 = f_2 - p + 1$$

$$(11) \quad g_1 = \infty$$

$$(12) \quad g_2 = (f_2 - p + 1) - \frac{(f_2 - p - 1)(f_2 - p - 3)(f_1 + f_2 - f_1 p - 1)}{(f_2 - 1)(f_1 + f_2 - p - 1)}$$

cînd $f_1 + f_2 - f_1 p - 1 \leq 0$

aici : f_1, f_2 - gradele de libertate calculate ca la cazul uni-dimensional ;

p - dimensiunea vectorului

Se mai cer satisfăcute condițiile $f_2 \geq p + 2$. In cazul utilizat de noi avem :

$$f_1 = 1$$

$$f_2 = n_1 + n_2 - 2$$

deci satisfacem condițiile :

$$f_2 = n_1 + n_2 - 2 \geq p + 2$$

chiar la

$$p = 10.$$

De asemenea :

$$f_1 + f_2 - f_1 p - 1 = n_1 + n_2 - 1 - p - 1 > 0$$

Deci formulele de calcul ale gradelor de libertate utilizate de noi sînt :

$$(13) \quad g_1 = \frac{f_1 p (f_2 - p)}{f_1 + f_2 - f_1 p - 1} = \frac{p(n_1 + n_2 - p - 2)}{n_1 + n_2 - 2 - p} = p$$

$$(14) \quad g_2 = f_2 - p + 1 = n_1 + n_2 - 2 - p + 1 = \\ = n_1 + n_2 - p - 1$$

Recapitulînd, arătăm că statistica :

$$\tilde{F} = \frac{n_1 + n_2 - p - 1}{p} \text{Sp}(\text{HG}^{-1})$$

unde G^{-1} este matricea inversă a lui G .

Sp este operatorul de urmă (suma elementelor diagonale), are o distribuție exact F (Fischer) cu $g_1 = p$ și $g_2 = n_1 + n_2 - p - 1$ grade de libertate.

Se obține în modul acesta un criteriu statistic de verificare a unor ipoteze multidimensionale, de exemplu :

$$(15) \quad H_0 : \bar{y}_1 = \bar{y}_2 \quad \text{dacă} \quad \tilde{F} < F(p, n_1+n_2-p-1, P)$$

sau ipoteza alternativă

$$(16) \quad H_1 : \bar{y}_1 \neq \bar{y}_2 \quad \text{dacă} \quad \tilde{F} > F(p, n_1+n_2-p-1, P)$$

Mărimea $T^2 = \text{Sp}(\text{HG}^{-1})$ se ia ca măsură a gradului de separare (T^2 este cu atât mai mare cu cât ipoteza nulă este încălcată mai puternic).

În analiza de discriminare se urmărește obținerea unor proprietăți noi, prin combinarea liniară a proprietăților măsurate, care să asigure o separare cel puțin la fel de bună a claselor. În cazul nostru se poate defini vectorul :

$$(17) \quad \bar{d} = \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} S^{-1}(\bar{y}_1 - \bar{y}_2)$$

$$S = \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} G$$

Dacă utilizăm acest vector la definirea următoarei forme liniare :

$$(18) \quad v = \bar{d} \cdot \bar{y} = d_1 y_1 + d_2 y_2 + \dots + d_p y_p$$

atunci oricărui vector (aparținând unui individ statistic) i se poate atașa un scalar efectuând combinația liniară dată de ecuația (18) cu ponderile obținute de ecuația (17).

Se poate arăta că în acest caz :

$$T^2(v) = T^2(y_1, y_2, \dots, y_p)$$

Intr-adevăr :

$$(19) \quad v_1 = (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} \bar{y}_{1.}$$

$$(20) \quad v_2 = (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} \bar{y}_{2.}$$

$$(21) \quad sv^2 = (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})$$

$$\begin{aligned} T^2(v) &= \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} (v_1 - v_2)^2 \frac{1}{sv^2} = \\ &= \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \frac{(\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} \bar{y}_{1.} - (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} \bar{y}_{2.}}{(\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})}^2 = \\ &= \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \frac{(\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})}{(\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})' S^{-1} (\bar{y}_{1.} - \bar{y}_{2.})}^2 = \\ &= \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} Sp(HS^{-1}) = T^2(\bar{y}) \end{aligned}$$

Se poate deci efectua o discriminare monodimensională prin noul parametru v la fel de eficientă ca aceea prin toate cele p componente ale vectorului \bar{y} . Discriminarea monodimensională se poate efectua cu formulele cunoscute :

$$(22) \quad \frac{n_1}{n_1 + 1} \frac{(v - v_1)^2}{sv^2} < F(1, n_1 + n_2 - 2, P)$$

și

$$(23) \quad \frac{n_2}{n_2 + 1} (v - v_2)^2 \frac{1}{sv^2} < F(1, n_1 + n_2 - 2, P)$$

Prin această clasificare, individul poate aparține la una din clase sau chiar la amândouă.

Există și criterii de clasificare univoce (care consideră apartenența la acea clasă pentru care probabilitatea este mai mare (vezi reprezentările de la pag. 43 și /63, pag. 92/)).

Pentru aplicarea acestui criteriu se calculează mărimile

indicate :

$$(24) \quad m_i = \frac{1}{2} (v - v_{i1})^2 \frac{1}{Sv^2} - \log p_i \quad i = 1, 2$$

care utilizează și probabilitățile apriorice

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} ; \quad p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Individul se clasifică în acea clasă pentru care mărimea m_i are valoarea cea mai mică.

Analiza multidimensională a varianței își propune și permite să stabilească proprietățile (dimensiunile) redundante, adică acelea care se pot înlătura fără ca să se piardă în mod sensibil din gradul de separare. Pentru aceasta se definește indispensabilitatea U_i a unui parametru i .

$$(25) \quad U_i = T^2(y_1 \dots y_p) - T^2(y_1, \dots, y_{i-1}, y_{i+1}, \dots, y_p)$$

adică influența considerării parametrului i asupra gradului de separare. Cu o pierdere minimă a informației se poate înlătura acea componentă care are U_i (indispensabilitatea) cea mai mică.

Redundanța componentei i se testează de asemenea cu o statistică de distribuție F care se obține cu formula (citată după /63/ pag.96) :

$$(26) \quad \tilde{F}_i = (n_1 + n_2 - p - 1) \frac{U_i}{1 + T^2 - U_i}$$

dacă

$$\tilde{F}_i \leq F(1, n_1+n_2-p-1, P)$$

componenta i este redundantă.

Eliminarea componentelor redundante ale vectorilor se face una câte una. Formula de calcul obținută prin transformarea relației (25) a lui U_i este

$$(27) \quad U_i = \frac{1}{n_1 + n_2 - 2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \frac{d_i}{t_{ii}} \quad /63/, pag-95$$

în care d_i este componenta a i -a a vectorului \bar{d} , iar t_{ii} este elementul diagonal, la intersecția coloanei i cu rîndul i în matricea S^{-1} .

3.2.4. Partea experimentală

S-a urmărit un număr de 31 de reacții de sodare, fiecare sinteză constituind un individ statistic.

Sodarea s-a efectuat într-un balon cu 4 gîturi de 250 ml, scufundat într-o baie de termostatare, prevăzut cu următoarele : agitare mecanică cu posibilitatea reducerii turației cu un melc, (agitarea s-a efectuat cu un KPG de sticlă), termometru, refrigerent, ștuț de alimentare cu materii prime. Pentru obținerea unei reproductibilități cît mai controlabile, sodările s-au efectuat cu sodiu fin dispers în xilen, dispersat în prealabil. Dispersarea s-a efectuat într-un vas cu un singur gît în care s-a introdus o cantitate de sodiu de 2 moli (46 g), s-a acoperit cu 200 g xilen care apoi s-a încălzit la 120°C. În modul acesta s-a asigurat topirea sodiului fără a fierbe xilenul. S-a agitat cu un agitator de turație mare (cca 15.000 ture - Atomizor tip ULTRATURAX T 45 N, Janke & Kunkel KG), timp de 1 minut la turație maximă după care s-a răcit și s-a păstrat pentru experimentări succesive. Dispersiile de diverse dimensiuni medii s-au obținut prin modificarea timpului de dispersare. Dintr-o astfel de dispersie omogenizată prin agitarea balonului, s-a cîntărit o cantitate ce conține 0,5 moli (11,5 g) prin diferență. Peste cantitatea de dispersie de sodiu s-au introdus 100 ml HMPT și 40 ml benzină. Uneori s-a produs instantaneu o colorare în albastru datorită dizolvării sodiului în HMPT. Alteori colorația apare mai tîrziu sau abia la începutul dozării piridinei. Se pornește agitarea și se menține sub agitare o durată variabilă, conform tabelului de date. Totodată se obține termostatarea masei de reacție, adică temperatura masei se egalează cu aceea a băii de termostatare. Apoi se începe dozarea piridinei. Se dozează 0,5 moli (cca 40 ml), în timp variabil (conform tabelului) prin dozarea cu o pompă dozatoare peristaltică a mercurului care, prin dislocuire dintr-o biuretă dozează piridina. Această măsură a fost necesară datorită faptului că piridina, excelent dizolvant, a distrus în scurt timp tuburile peristaltice de cauciuc și cauciuc siliconic.

Numărul de componente (dimensiunea) urmărite a fost la început cît mai mare deoarece nu s-a putut preciza care din influențe ar putea provoca aglomerarea. Datele care au stat la baza analizei varianței multidimensionale sînt prezentate

în tabel. În primele 11 rînduri s-au enumerat sintezele în care s-a putut observa aglomerarea, apărînd bulgări de sodiu de 3-15 mm. Următoarele 20 de rînduri conțin parametrii sodărilor care au decurs normal. La fiecare sodare s-au consemnat următorii parametri :

- debitul de adăugare a piridinei a fost menținut constant în timpul unei sodări fiind realizat cu ajutorul unei pompe dozatoare, în modul descris mai sus. Introducerea exactă a cantității stoichiometrice s-a urmărit pe biureta din care piridina s-a dozat prin dislocuire.

- "Temperatura băii" s-a urmărit prin măsurarea temperaturii băii unui termostat, în care s-a scufundat și vasul de reacție. Prin agitarea băii termostatului și a masei de reacție s-a urmărit un schimb termic cît mai bun.

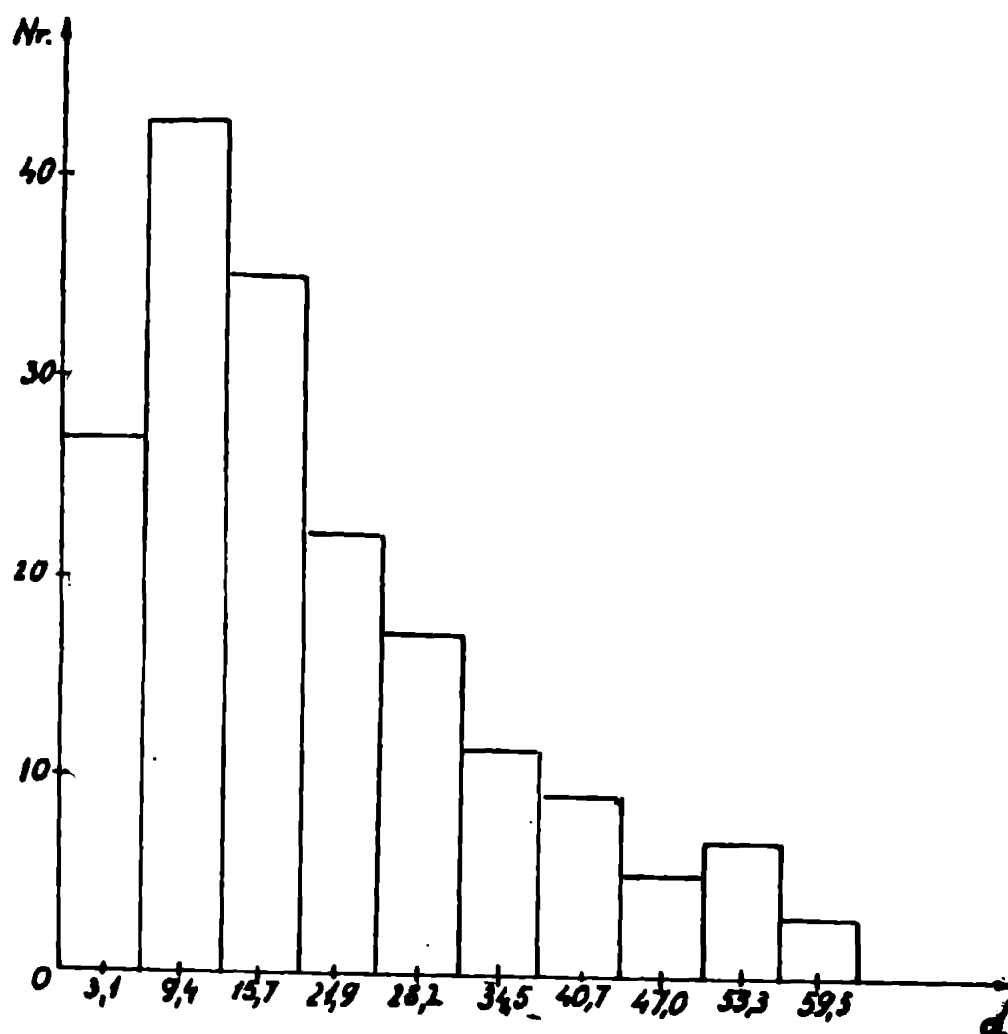
- Temperatura maximă (T_{max}) s-a urmărit pe un termometru cufundat în masa de reacție. Deși s-a urmărit un transfer termic cît mai bun, datorită exotermicității pronunțate a reacției și a cineticii neuniforme, s-a constatat o diferență de temperatură între baie și masa de reacție. Evoluția termică s-a caracterizat prin valoarea maximă a temperaturii citită pe termometrul cufundat în masa de reacție.

- Timpul de dizolvare (t_{diz}) este durata fazei pregătitoare, timp în care dispersia de sodiu a fost ținută în contact cu HMPT-ul, însă încă nu a început dozarea piridinei. În acest interval are loc dizolvarea particulelor de sodiu în HMPT, dovadă că apare colorația albastră caracteristică /69/.

- Turația agitatorului (n) s-a menținut constantă în timpul unei sintese. S-a determinat prin înregistrarea cu un contor, a numărului de rotații într-un interval de timp determinat.

- Dispersiile de sodiu s-au caracterizat prin diametrul cel mai probabil al particulelor. Pentru aceasta s-au fotografiat la microscop, folosind o mărire potrivită, cîte șase probe prelevate din dispersia în picături, stabilizate într-un ulei de parafină suficient de viscos. Aceasta a frînat mișcarea reactivă, haotică a particulelor de sodiu sub influența umidității atmosferice. Pe fotografiile s-au măsurat 100-200 de particule care s-au distribuit în 10 clase de mărime. Diametrul luat în considerare este diametrul mediu al clasei cu frecvența cea mai mare. Fotografiile s-au etalonat cu ajutorul unei sîrme de dimensiune 50 microni

($50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).



Histogramă a frecvenței particulelor de sodiu din suspensia nr.2

Calitatea HAPT-ului a fost caracterizată prin conductibilitate și prin scăderea punctului de congelare. Prima s-a măsurat cu un conductometru Radelkis, cu electrod standard ; efectul crioscopic s-a determinat cu un dispozitiv standard, dotat însă cu un termometru divizat în zecime de grad. Răci-rea s-a realizat din exterior cu gheață, substanța s-a agitat electromecanic printr-o mișcare alternativă. Ca punct de to-pire s-a considerat valoarea maximă obținută la urcarea tem-peraturii în timpul apariției cristalelor. Când a fost necesar, s-a efectuat însămînțarea cu HAPT cristalizat.

Tabloul 1: Date experimentale obținute prin urmărirea reacțiilor de sodare a piridinei *

Cilindrul	Debit Py cm ³ /min	T _{max} °C	T _{finale} °C	t _{disc} min	n rot/min	\bar{d} cm	Calit. λ μS	Unit. ΔT °C	Centit. H ₂ O, ml	T ₄₁₂ °C	Vechimea zile	ΔT °C	
cu aglomerare	1	0,60	40,0	34,0	20	200	1,90	17,0	2,20	0,0	34,0	0	6,0
	2	0,50	40,0	34,0	20	280	1,90	27,0	2,60	0,0	35,0	1	6,0
	3	0,45	40,0	34,0	20	250	1,30	59,0	3,85	0,0	35,0	2	6,0
	4	0,40	38,0	34,0	5	2500	0,74	13,0	2,20	0,0	36,0	0	4,0
	5	0,70	44,0	42,0	10	2500	1,50	59,0	3,85	0,0	42,0	3	2,0
	6	0,50	44,0	40,5	5	2500	0,91	27,0	2,60	0,5	40,0	4	3,5
	7	0,65	42,0	40,5	5	350	1,90	27,0	2,60	0,5	45,0	9	6,5
	8	0,62	50,0	40,5	7	350	1,90	13,0	2,20	0,6	43,0	10	3,5
	9	1,17	54,0	47,3	10	2500	1,70	174,0	6,00	0,0	43,0	4	6,7
	10	0,51	49,3	47,3	15	1000	1,90	174,0	6,00	0,0	51,0	5	2,0
	11	1,27	57,5	47,3	15	2500	1,90	13,0	2,20	0,0	46,0	6	10,2
fără aglomerare	1	0,60	39,0	31,0	5	2500	0,94	12,7	2,20	0,0	36,0	1	5,0
	2	0,80	50,0	42,0	10	2500	0,74	27,0	2,60	0,0	36,0	2	6,0
	3	0,60	47,0	40,0	20	2500	0,94	13,0	2,20	0,5	41,0	3	7,0
	4	1,00	51,0	37,0	5	2500	0,74	59,0	3,85	0,5	47,0	5	4,0
	5	0,69	48,0	37,0	20	250	0,50	59,0	3,85	0,5	43,0	0	11,0
	6	0,97	42,0	37,0	5	350	0,50	13,0	2,20	0,0	38,0	1	5,0
	7	1,00	50,0	37,0	10	350	1,90	13,0	2,20	0,5	42,0	4	13,0
	8	1,05	42,0	37,0	5	310	1,90	27,0	2,60	0,0	34,0	5	2,0
	9	1,20	47,0	37,0	5	350	1,20	59,0	3,85	0,0	34,0	6	10,0
	10	0,49	43,0	37,0	12	350	1,90	13,0	2,20	0,0	43,0	7	5,0
	11	1,42	43,0	41,0	12	350	0,50	27,0	2,60	0,2	44,0	2	2,0
	12	0,58	42,0	41,0	5	350	1,90	59,0	3,85	0,7	43,0	0	1,0
	13	0,53	42,0	41,0	10	350	0,50	13,0	2,20	0,0	41,0	3	1,0
	14	0,63	41,0	41,0	10	350	0,70	13,0	2,20	0,0	40,0	4	3,0
	15	1,00	42,0	41,0	2000	0,50	59,0	3,85	0,7	40,0	5	2,0	
	16	0,60	44,0	41,0	10	350	0,74	27,0	2,60	0,0	40,0	6	3,0
	17	0,50	45,0	40,5	10	310	1,90	174,0	6,00	0,0	41,0	0	1,5
	18	0,50	43,0	40,5	20	280	1,90	174,0	6,00	0,5	43,0	1	0,5
	19	0,52	43,0	40,6	20	200	1,90	174,0	6,00	0,0	41,0	2	3,4
	20	0,70	50,0	47,3	10	350	1,90	174,0	6,00	0,0	51,0	3	2,7

* Debit laet în lăcuș 0,5 mil de sodiu, rețeta de lucru fixă cu din 10.

BUPT



microfotografie: suspensia 1



Microfotografie: suspensia 2

HMPT-ul utilizat a avut concentrația de peste 98%, verificarea s-a făcut gazcromatografic.

- S-a propus verificarea influenței umidității asupra apariției aglomerării. Pentru aceasta, s-au adăugat în mod controlat cantități mici de apă care s-au adunat la umiditatea, sub 0,3% ce am găsit-o în HMPT și piridină (umiditatea s-a determinat după metoda Karl Fischer). Ceilalți reactivi se consideră uscați.

- Temperatura de dizolvare a sodiului în HMPT (T_{dis}). La introducerea dispersiei în HMPT s-a constatat un slab efect exoterm. În funcție de temperatura inițială se ajunge după câteva minute la un salt de temperatură de câteva grade.

S-a mai considerat :

- vechimea suspensiei, în număr de zile (dintre ziua în care a fost preparată și ziua în care a fost efectuată sodarea) ;

- T , diferența dintre temperatura băii și temperatura maximă a masei de reacție. Această mărime nu este liniar independentă față de cele două mărimi din care se calculează, însă analiza varianței acceptă și astfel de date.

Această diferență este o măsură a intensității maxime a procesului de sodare, având în vedere că depinde de transferul termic considerat constant și de viteza momentană de reacție /64/:

$$m.c.\Delta T + K(T - T_{baie}).A = h.r.m$$

unde :

m - masa de reacție de căldură specifică c

K - coeficientul de transfer termic

h - entalpia molară

r - viteza de reacție instantanee

ΔT - variația temperaturii masei de reacție

3.2.5. Alcătuirea programului de prelucrare a datelor

Prelucrarea datelor experimentale, obținute conform descrierilor din capitolul 3.2.4 și prezentate sub formă tabelară, au fost prelucrate cu modelul analizei varianței și analiza de discriminare (expuse în capitolul 3.2.3 și în Anexa II), după un program scris în FORTRAN și rulat pe calculatorul FELIX C 256. Structura programului este redată în linii mari în schema bloc din figura de la pag. 60, descrierea identificatorilor utilizați este dată la pag. 58, iar la pag. 61 se dă listingul programului.

Programul are 153 de cartele și utilizează din biblioteca matematică a calculatorului subprogramele de inversare a matricilor KRINV și subprogramul de calcul al valorilor și vectorilor proprii MSPRQ. În cazul în care ne limităm la dimensiunea 10 a spațiului de date și prelucrăm maxim 500 de date, memoria necesară stocării datelor este de 25 kiloocteți.

Programul începe prin a citi de pe cartelele de date dimensiunea spațiului vectorial p și numărul de indivizi statistici, pe clase. Apoi se citesc de pe alte cartele datele referitoare la vectorii individuali, așezați în felul următor: în cadrul claselor la început indivizii clasei întâi, apoi cei din clasa a doua, datele sînt așezate pe componente, pe fiecare cartelă fiind trecute toate datele referitoare la o componentă și referitoare la toți indivizii din clasa respectivă. Pe cartelă se introduc maxim 16 date. Dacă numărul de indivizi depășește numărul de 16 se continuă pe o altă cartelă, pînă la epuizarea tuturor indivizilor, apoi se epuizează toate componentele. Tabelul de date individuale are trei conținători

$$Y(I, J, K)$$

Primul se referă la clase, al doilea la componente, al treilea la individ.

După introducerea datelor se calculează vectorii medii pe clasă și apoi se efectuează calculul matricilor H și S .

Se apelează la subprogramul de inversare a matricii S , după ce aceasta a fost așezată sub formă de coloană, formă cerută de subrutina KRINV. Se calculează apoi produsul de matrici $H \cdot S^{-1}$, și mai apoi, fie urma matricii produs, fie

valorile proprii și vectorii proprii (se poate utiliza și alt criteriu statistic decât cel al urmei). Apoi se calculează statistica F și gradele de libertate g_1, g_2 , funcția de discriminare liniară d și se efectuează clasificarea cu ambele procedee indicate în capitolul anterior, calculându-se și valorile v_1 și v_2, Sv^2 etc. Apoi se calculează și indispensabilitatea tuturor parametrilor U_i cu ajutorul elementelor lui d și a matricii inverse S^{-1} . Se elimină parametrul (caracteristica) cu indispensabilitatea minimă, se reduce dimensiunea spațiului caracteristicilor cu 1 și se restructurează matricile H și G prin eliminarea rândului și a coloanei datelor redundante (cu cea mai mică dispensabilitate). Se reia tot programul începînd cu inversarea noii matrici S .

În modul acesta se continuă întreaga analiză pînă se ajunge la un singur parametru : cel care asigură separabilitatea maximă, căutînd răspuns și la întrebarea dacă analiza multidimensională nu poate fi eventual redusă la cea monodimensională, mai ușor de efectuat.

În fiecare etapă se scriu pe listing următoarele date : datele luate în calcul, valorile T și \tilde{F} , g_1, g_2 , apoi valorile funcției de discriminare liniară și clasificarea efectuată pe baza acestora, apoi lista de indispensabilitate U_i și valorile statistice corespunzătoare \tilde{F}_i .

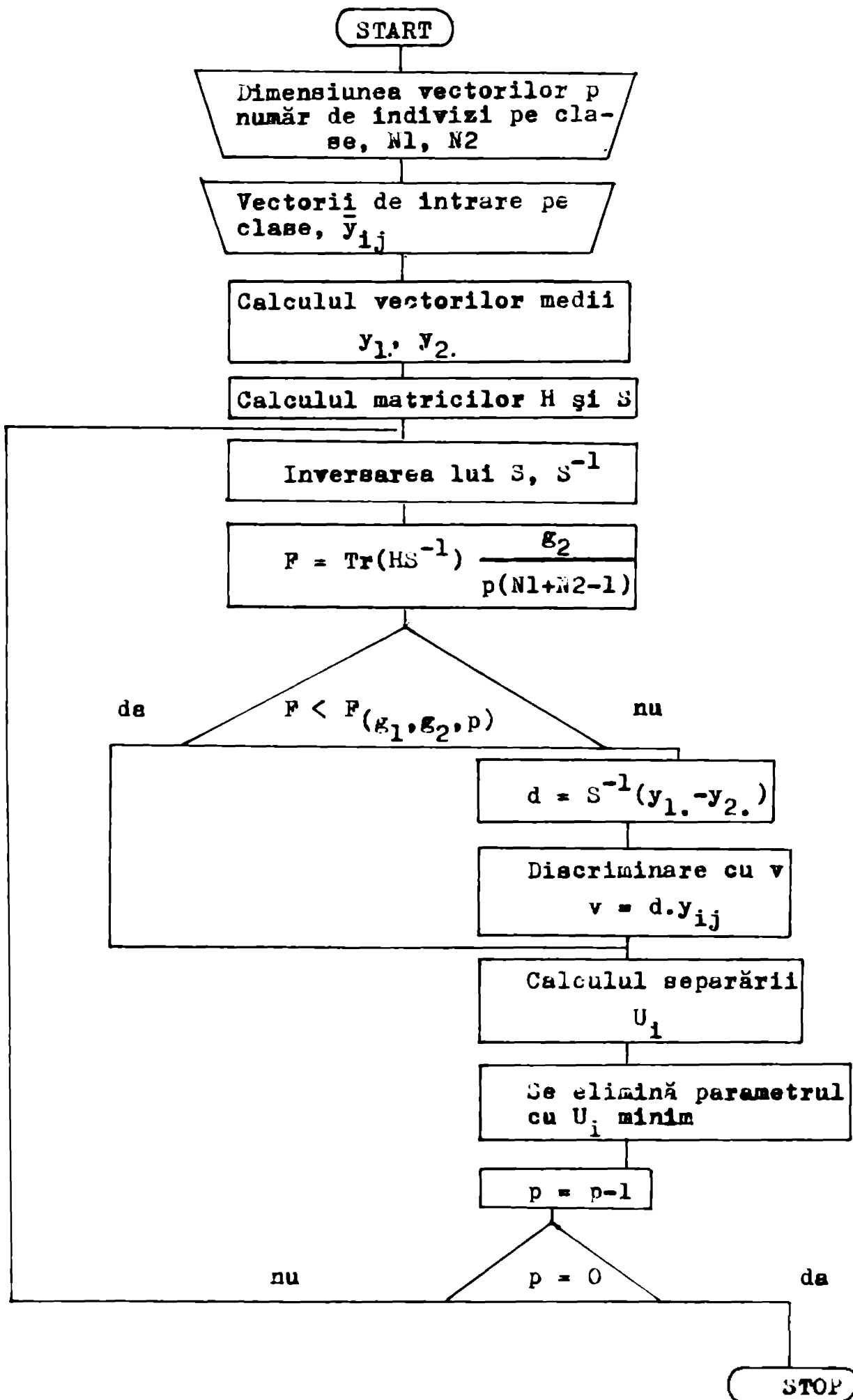
Testarea statisticilor F nu se efectuează în mod automat în cadrul programului, datorită faptului că biblioteca statistică nu permite folosirea funcției F a lui Snedecor, iar un program de calcul al cuantilelor ar fi fost relativ complicat (urma să fie înglobat ca un subprogram FUNKTION). Am preferat efectuarea separată a testelor statistice \tilde{F} , avînd în vedere și faptul că se lucrează cu aproximații, putîndu-se astfel trece mai ușor de la un caz la altul.

Lista simbolurilor utilizate în modelul analizei
varianței

Mărimea	Simbol în text	Simbol FORTRAN	Dimensiune
Dimensiunea spațiului	p	P	1
Număr de clase	j	JK	1
Număr de indivisi în clase	n_j	$N(JK)$	10
Identificatorul vectorilor	\bar{y}_{ij}	$Y(I,J,K)$	3000
Identificatorul matricii varianței	G	$G(I,j)$	-

Mărimea	Simbol în text	Simbol FORTRAN	Dimensiune
Identificatorul matricilor dispersiei	S	S(i,j)	100
Identificatorul matricii varianței între clase	H	H(i,j)	100
Vectorii medii	\bar{y}_i	YM(i)	10
Operatorul de urmă, urma	Sp	SP	1
Grade de libertate la cazul multidimensional	g_1	G_1	1
	g_2	G_2	1
Grade de libertate la cazul monodimensional	f_1		1
	f_2		1
Forma liniară a funcției de discriminare	- d	D(i)	10
Valoarea statisticii F	F	FO	1
Valoarea medie a funcției de discriminare	v_1 v_2	V_1 V_2	1
Abaterea standard de discriminare	Sv		1
Indispensabilitatea	U_i	U(I)	10
Statistica indispensabilității	\tilde{F}_i	F(I)	10
Valoarea medie a populației	μ	-	
Eroarea populației	ϵ_{ij}		

Schema bloc al programului ANVAR




```

S(I,J)=0.
Z=0.
H(I,J)=(YH(1,I)-YH(2,I))*(YH(1,J)-YH(2,J))*12
DO 5 K=1,JK
NT=A(Y1)
DO 5 K=1,NI
Z=Z+(Y(K,I,A)-Y(K1,I))*(Y(K1,J,K)-YH(K1,J))
S(I,J)=Z/(N(1)+N(2)-2)
DO 6 I=1,P
DO 6 J=1,P
C(I,J,P)=S(I,J)
CALL MKINVC(C,E,P,KOD=DET,0.7E-15,IL,IC)
DO 15 I=1,P
DO 15 J=1,P

```

29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42

ANVARI 20/10/77 23.13.36

```

5 SM1(I,J)=E(J-P-P+I)
DO 16 I=1,P
DO 16 J=1,P
B1=0
DO 17 K=1,P
R1=B1+H(I,K)+SM1(K,J)
16 C(J+(J-1)/2+I)=B1/(N(1)+N(2)-2)
CALL MSPRO(C,B,P,0,0,7E-15)
PRINT B9,(C(J+(J+1)/2),J=1,P)
88 FORMAT(15X,/,15X,'VALORILE PROPRII ALE MATRICEI M=S-1 SINT',
/,15X,10G12.5,/,15X,'VECTORII PROPRII IN ACEEASI ORDINE SINT',/)
DO 18 I=1,P
18 PRINT P9,(R(J,I),J=1,P)
89 FORMAT(10X,10G12.5,/)
PRINT R1,KOD,DET
81 FORMAT(15X,'LAINVERSAREA MATRICEI S KOD = ',12.5X,'DET = ',615.7)
SP=0.
DO 7 I=1,P
DO 7 J=1,P
7 SP=SP+H(I,J)+SM1(J,I)
G1=SP
C2=N(1)+N(2)-P-1
FO=C2/E/(N(1)+N(2)-2)*SP
PRINT E2,FO,G1,G2
82 FORMAT(1X,/,15X,'VALOAREA TESTATA FO= ',612.5,' TREBUIE SA FIE MA
LI MARE DECIT VALOAREA FUNCTIET F ',/,15X,'GRANFLE DE LIBERTATE G1
C= ',F6.2,' SI R2= ',F6.2,' DENTRU CLASE NYFFOITE',/)
T=SP/(N(1)+N(2)-2)
DO 8 I=1,P
D(I)=0.
DO 8 J=1,P
8 D(I)=D(I)+SM1(I,J)*(YH(1,J)-YH(2,J))
PRINT E3,T,(D(I),I=1,P)
83 FORMAT(15X,'MASURA REPARARI MULTIVARIATE ESTE ',612.5,/,15X,'PANA
LA VALORILE FUNCTIET LINEARE DE DISCRIMINARE SINT ',/,15X,10F1X,612.5)
C,/)
V1=0.
V2=0.
DO 9 I=1,P
DY=YV(1,I)-YH(2,I)
DO 9 J=1,P
V1=V1+DY*SM1(J,I)+YH(1,J)
V2=V2+DY*SM1(J,I)+YH(2,I)
PRINT B4,V1,V2
SP=SP/N12
DO 10 J=1,JK
NI=N(J)

```

43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89

ANVARI 20/10/77 23.13.36

```

DO 10 I=1,NI
V=V+D(I)
DO 11 K=1,P
V=V+D(K)+V(J,K,I)
TR1=(V-V1)*2/(P+N(1))/(N(1)+1)
TR2=(V-V2)*2/(P+N(2))/(N(2)+1)
FOR E4 18
R(1)=0.5*(V-V1)*(V-V1)/SP-ALOG(FLOAT(N(1))/(N(1)+N(2)))
R(2)=0.5*(V-V2)*(V-V2)/SP-ALOG(FLOAT(N(2))/(N(1)+N(2)))
IF(TR1.LT.F95)GO TO 21
IF(TR2.LT.F95)GO TO 21
CI=0.
GO TO 23
20 IF(TR2.LT.F95)GO TO 22
CI=0.5

```

90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104

```

10 GO TO 23
11 CI=2
12 GO TO 23
13
14 22 CI=1.
15 23 CP=0.
16 IF(N(2).LT.N(1))CP=1.
17 CP=CP+1
18 84 FORMAT(1X,/,5Y,'NR.IND',20X,'VALORAREA PARAMETRIILOR',T109,'CLASELE
19 C/DISCRIM.',/,15X,'V1=',/G12,5.5X,'V2=',/G12,5.7/)
20 10 PRINT 85,/,1,(Y(J,K,I),I=1,P),/CI,CP,TV1,TK,4(4),M(2)
21 P5 FORMAT(2X,T1,2Y,I3,4X,10R10,3,T115,F3,1,7Y,23,4,7)
22 DO 30 I=1,P
23 U(I)=D(I)+D(I)+N12/(N(1)+N(2)-2)/SM1(I,I)
24 30 F(I)=G2+H(I)/(1.+7-H(I))
25 PRINT R6
26 PRINT R7,(I,U(I),F(I),I=1,P)
27 86 FORMAT(15Y,'INDISPENSABILITATEA PARAMETRIILOR SI VALORILE F',/)
28 87 FORMAT(15Y,I2,15Y,R12,5,15X,R12,5,7)
29 UM=U(1)
30 JM=1
31 DO 40 I=1,P
32 IF(U(I).GT.UM)GO TO 40
33 JM=I
34 40 CONTINUE
35 P1=P-1
36 IF(JM.EQ.P)GO TO 41
37 DO 42 I=JM,P1
38 DO 44 K=1,K
39 NY=N(K)
40 DO 45 IT=1,NI
41 Y(K,I,IT)=Y(K,I+1,IT)

```

ANVAR1 20/10/77 23.13.36

```

42 YH(K,I)=YH(K,I+1)
43 DO 42 J=1,P
44 H(I,J)=H(I+1,J)
45 42 S(I,J)=S(I+1,J)
46 DO 43 I=1,P
47 DO 43 J=JM,P1
48 H(I,J)=H(I,J+1)
49 S(I,J)=S(I,J+1)
50 41 P=P-1
51 IF(P.EQ.0)STOP
52 GO TO 100
53 END

```

ANVAR1 20/10/77 23.13.36

0000	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0001	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0002	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0003	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0004	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0005	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0006	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0007	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0008	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0009	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0010	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0011	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0012	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0013	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0014	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0015	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0016	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0017	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0018	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0019	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0020	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0021	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0022	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0023	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0024	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0025	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0026	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0027	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0028	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0029	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0030	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0031	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0032	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0033	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0034	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0035	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0036	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0037	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0038	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0039	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0040	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0041	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0042	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0043	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0044	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0045	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0046	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0047	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0048	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0049	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0050	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0051	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0052	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000
0053	00000000	00000000	00000000	00000000	00000000

3.2.6. Prezentarea rezultatelor și a interpretării lor

Cu primii 10 parametri din tabelul de la pag. 57, s-a obținut o separare $T^2 = 1,128$, iar cele două clase nu sînt prea bine separate.

$$\tilde{F}_0 = 2,265 < F(10, 20, 95\%) = 2,35$$

Doar 4 parametri sînt semnificativi :

Parametru	U_1	\tilde{F}_1
debit	0,4727	5,71
T_{\max}	0,3762	4,30
$n_{\text{turație}}$	0,5671	7,27
$d_{\text{particule}}$	0,5758	7,42

$$F(1, 20, 95\%) = 4,35$$

Se elimină în ordinea redundanței (U_1 minim), ceilalți parametri : temperatura de dizolvare, timp de solvire, calitatea HMPT-ului, apa.

Eliminarea se face una după cealaltă, recalculîndu-se toate etapele. Se ajunge la 5 parametri cu următoarea situație :

$$F = 4,42 > F(5, 25, 99\%) = 3,86$$

$$T^2 = 0,885$$

Diferența între clase este deplin semnificativă, chiar la nivelul de 99%.

Puncția de discriminare în acest caz este :

$$v = -7,49 \cdot \text{debit} + 0,529 \cdot T_{\max} - 0,481 \cdot T_{\text{baie}} + \\ + 0,00168 \cdot n + 2,62 \cdot d$$

$$v_1 = 7,30$$

$$v_2 = 3,68$$

$$Sv^2 = 3,79$$

Cu această funcție de discriminare, clasificarea este foarte eficientă, doar un individ este clasificat greșit în clasa reacțiilor ce se aglomerează și 3 în clasa a doua. În ceea ce privește indispensabilitatea acestor parametri, situația este următoarea :

Parametru	U_i	\tilde{F}_i
debit	0,3863	6,45
T_{max}	0,3422	5,55
T_{baie}	0,3070	4,86
$n_{turație}$	0,5024	9,09
d_{sodiu}	0,4587	8,04

$$F(1, 25, 95\%) = 4,24$$

Este interesant că T_{baie} care nu a fost semnificativă în condițiile inițiale cu 5 parametri redundanți, devine evident semnificativă în această constelație.

Dacă se efectuează eliminări în continuare, se constată că separarea scade brusc, și odată cu T_{baie} și T_{max} își pierde semnificația :

$$\tau^2 = 0,5775$$

Parametru	U_i	\tilde{F}_i
debit	0,1562	2,86
T_{max}	0,0597	1,02
$n_{turație}$	0,2857	5,75
d	0,3436	7,24

$$F(1, 26, 95\%) = 4,23$$

Rămâne semnificativă doar turația și dimensiunea medie a particulelor, cel mai important parametru (care realizează o separare semnificativă la nivelul de 95%) :

$$F_0 = 5,34 > F(1, 29, 95\%) = 4,14$$

dar ne semnificativă la nivelul de 99%

$$F_0 = 5,34 < F(1, 29, 99\%) = 7,60$$

Rămâne mărimea dispersiei. Însă clasificarea pe această bază este extrem de deficitară, dînd eroare de 9/11 în clasa I și de 11/20 de cazuri în clasa a doua.

Parametrul, durata de păstrare, a fost luat și el în calcul într-o analiză, însă a fost eliminat ca ne semnificativ.

S-a observat pe de altă parte că coeficienții lui T_{\max} și T_{baie} , deși de semn contrar sînt aproape egali în valoarea absolută. Aceasta a sugerat că :

$$\Delta T = T_{\max} - T_{baie}$$

ar putea fi un parametru semnificativ pentru aglomerarea particulelor. Această mărime introdusă în calcul a condus la următoarele valori : parametrii semnificativi : debit, ΔT , d (dimensiunea dispersiei), n (turația) :

$$F = 5,7 > F(4, 26, 99\%) = 4,14$$

$$T^2 = 0,8782$$

Măsura separării s-a micșorat doar foarte puțin, față de cazul anterior cu 5 parametrii :

$$T^2 - T'^2 = 0,8845 - 0,8782 = 0,0063$$

Funcția de discriminare liniară are în acest caz forma :

$$v = -7,00 \cdot \text{debit} + 0,478 \cdot \Delta T + 2,75 \cdot d +$$

$$+ 0,0017 \cdot n(\text{turația})$$

$$v_1 = 5,65$$

$$v_2 = 2,06$$

Situația erorilor de clasificare (discriminare) este aceeași ca în cazul celor 5 parametrii (pentru stabilirea indispensabilității vezi tabelul de la pag. 67).

În continuare se prezintă unele consecințe ce se pot trage pe baza analizei efectuate :

- Parametrii urmăriți sînt suficienți ca să permită o prognoză a fenomenului de aglomerare, deoarece o parte a lor permite

discriminarea (F semnificativ).

Parametru	U_i	\tilde{F}_i
debit	0,389	6,80
T	0,360	6,17
d	0,523	10,04
$n_{\text{turație}}$	0,532	10,27

$$F(1, 26, 95\%) = 4,23$$

- Dintre cei 12 parametri urmăriți, 8 sînt redundanți.
 - Astfel, din redundanța parametrilor ce caracterizează calitatea solventului (HMPT), rezultă că acesta nu afectează aglomerarea și că nici o impuritate în urme nu pare să influențeze mersul reacției.

- Rezultă de asemenea că umiditatea în anumite limite, nu are un efect defavorabil provocînd aglomerarea. Această concluzie este de certă valoare practică, deoarece nu sînt necesare operații costisitoare de uscare a materiilor prime.

- Se poate conchide că nici modul de aducere în contact al sodiului cu HMPT-ul, temperatura și timpul de dizolvare nu afectează aglomerarea.

- De asemenea nu se poate susține rolul vechimii suspensiei în producerea aglomerării, și acest parametru fiind redundant.

- Parametrii care în mod izolat nu sînt concludenți (cu excepția dimensiunii particulelor dispersiei), care însă luați în ansamblu permit o prognoză a aglomerării sînt :

- dimensiunea sodiului dispers
- turbulența în reactor, măsurată prin turație
- debitul piridinei
- intensitatea momentană a procesului, măsurat prin ΔT_{maxim} .

- Sensul în care valoarea acestor parametri influențează reacția în favoarea unui mers normal, fără aglomerare, poate fi urmărit în ecuația de discriminare.

Astfel, pentru valori mai mici ale lui v vom avea cu mare probabilitate sinteze cu mers normal, pentru valori mari avem

Clasificarea efectuată în diverse faze de eliminare
a parametrilor redundanți

Vr. crt.	Clasa a priori	Cu toți parametri	Cu cinci parametri	Cu patru parametri	Cu trei parametri	Cu doi parametri	Cu un parametru
			vezi cazul citat în text	d, n, debit	d, n	d	
1.	1	1	2	2	2	2	1
2.	1	1	1	2	2	2	1
3.	1	1	1	2	1	2	1
4.	1	1	1	2	1	2	2
5.	1	1	1	1	1	1	1
6.	1	1	1	1	1	2	2
7.	1	1	1	1	1	2	1
8.	1	1	1	1	2	2	1
9.	1	2	1	1	2	1	1
10.	1	1	1	1	1	1	1
11.	1	1	1	1	1	1	1
12.	2	2	1	2	2	2	2
13.	2	1	2	2	2	2	2
14.	2	2	1	1	2	2	2
15.	2	2	2	2	2	2	2
16.	2	2	2	2	2	2	2
17.	2	1	2	2	2	2	2
18.	2	2	1	2	2	2	1
19.	2	2	2	2	2	2	1
20.	2	1	2	2	2	2	1
21.	2	2	2	2	2	2	1
22.	2	2	2	2	2	2	2
23.	2	2	2	2	2	2	1
24.	2	2	2	2	2	2	2
25.	2	2	2	2	2	2	2
26.	2	2	2	2	2	2	2
27.	2	2	2	2	2	2	2
28.	2	2	2	2	2	2	1
29.	2	2	2	2	2	2	1
30.	2	2	2	2	2	2	1
31.	2	2	2	1	2	2	1

aglomerare. Aceste valori mari se obțin la debite mici, ΔT mare, d mare și turație mare. Se impune o interpretare circumspectă a acestei ecuații de discriminare. Tendințele consemnate de această ecuație sînt contradictorii. Astfel, o amestecare lentă implică o creștere mărită a temperaturii. De asemenea, mărirea debitului de piridină poate avea ca efect mărirea lui ΔT_{\max} .

3.2.7. Concluzii

Pentru detalierea aspectelor observate la sedarea piridinei și anume faptul că uneori are loc o aglomerare a sodiului fin dispers și o diminuare a conversiei piridinei, s-au efectuat o serie de 31 de sinteze în condiții experimentale descrise în capitolul 3.2.4, observîndu-se în 11 cazuri aglomerarea sodiului fin dispers. S-a efectuat analiza varianței (dispersională multidimensională conform unui model detaliat în subcapitolul 3.2.3, care a stat la baza unui program de prelucrare a datelor, descris în subcapitolul 3.2.5. Pe baza modelului utilizat s-au putut trage o serie de concluzii importante în ceea ce privește sistemul de reacție luat în studiu.

Astfel, s-a impus concluzia că factorul cel mai important în conducerea fără incidente a reacției este utilizarea unei dispersii fine, micronice, cînd este asigurat un mers rapid, uniform și fără complicații. În modul acesta este diminuat timpul de inducție, se exclude posibilitatea de acumulare a piridinei nereacționate și se poate asigura un ΔT mic în tot timpul de reacție (este vorba de diferența de temperatură realizată dintre masa de reacție și mediul de răcire).

Insistăm că valoarea ΔT obținută în laborator este o valoare relativă, depinzînd de o sumă de factori hidrodinamici de transfer termic, și de reacție. O considerăm însă o măsură a intensității momentane a procesului de sedare. Trebuie luate măsuri pentru evitarea unor intensități momentane prea mari. Astfel, agitarea trebuie să fie bună pentru a asigura un control eficient al temperaturii în întreaga masă de reacție, un transfer termic bun.

Revenind la caracterizarea utilității modelului analizei

varianței în abordarea unor sisteme nedeterministe, la care apar două rezultate calitativ diferite (mers normal, mers cu aglomerare) putem trage următoarea concluzie :

În modelul propus cele două rezultate calitativ diferite (normal - cu aglomerare) se privesc ca două clase (nivele) ale unui experiment monofactorial multidimensional (se pot utiliza și alte modele ale analizei varianței).

Modelul permite cuprinderea următorului aspect : suficiența parametrilor experimentali la caracterizarea indivizilor statistici, în vederea discriminării celor două clase luate în discuție. Dacă discriminarea nu este susținută de analiză, fenomenul "catastrofei" este pur aleator și trebuie eventual lărgită gama parametrilor studiați.

Modelul utilizat permite decelarea parametrului esențial și dacă există un astfel de parametru. Cu aceasta problema devine determinată. Nu acesta este cazul analizei noastre.

Modelul propus permite decelarea unei determinări multiple, grea de surprins prin viziunea clasică (de obicei monodimensională). Este cazul tratat în această lucrare, în care fenomenul "catastrofei" apare prin conlucrarea a mai mulți parametri. În acest caz modelul ales are următoarea performanță : din mulțimea parametrilor luați în considerare apriori se elimină aceia care sînt redundanți, rămînînd un număr de parametri care permit o clasificare eficientă, o diagnosticare a fenomenului.

Separarea claselor trebuie privită în termeni probabilistici mai degrabă decît în aproximarea logicii bivalente. Cînd separarea claselor (cum rezultă prin aplicarea analizei) este bună, avem cazul determinist. Cînd separare există, dar nu este totală (cazul analizat de noi), cazul trebuie privit nuanțat. Evenimentele catastrofice (aglomerările) nu pot fi excluse total ; chiar la menținerea parametrilor optimați, se poate întîmpla să aibe loc o șarjă nereușită, șansa acesteia se poate menține la valori minime. În cazul neseperării totale fenomenul rămîne aleator, sustrăgîndu-se oricărei influențe.

În continuare se află în atenția noastră și alte sisteme cu un comportament asemănător :

- la obținerea trifenilfosfinei prin sodarea monoclorbenzenului urmată de reacția cu tricolorură de fosfor
- la reacția dintre dimetilfosfit sodat cu acrilamidă

cînd se produc accidental polimerizări

- acetilarea alcoolului terpenic linalol cu anhidridă acetică în cataliză acidă dă întimplător șarje ratate cu un caracter olfactiv total nesatisfăcător, ajungînd să predomine reacțiile de eliminare și polimerizare.

3.3 studii unor radicali liberi, intermediari in sinteza 4,4' -bipiridilului in hexametil- sulfida acidului fosforic

3.3.1. prezentarea problemei

S-a urmărit lămurirea unor aspecte privind mecanismul de reacție la sodarea piridinei, urmata de oxidare și obținerea 4,4' -bipiridilului in mediu polar al solventului MMPT, conform cu soluția tehnica brevetată /59/. Acest studiu a fost sugerat și de faptul că reacția are niște performanțe medii deși selectivitatea pentru 4,4' -bipiridil este extrem de bună. Din încercările de sinteză efectuate in laborator, apoi in instalația pilot și micropilot s-a putut verifica faptul că la conversii medii, in jur de 40-50%, randamentul cu care se obține produsul dorit este mare, depășind de obicei 80%. Când se forțează conversia, scăzând raportul dintre sodiu și piridina, s-a putut observa o reducere a randamentului la 60-70%.

In diagrama și tabelul prezentat in continuare sînt cuprinse datele obținute referitoare la randamentul și conversia realizate in sinteza bipiridilului la diverse rapoarte dintre sodiu și piridina. Condițiile de lucru au fost cele precizate in capitolul 3.2.4. Determinările de conversie ale piridinei și al randamentului de transformare in 4,4' -bipiridil se bazează pe volumul masei de reacție obținut după oxidare, precipitarea și filtrarea hidroxidului de sodiu. Concentrațiile de piridina, respectiv de 4,4' -bipiridil s-au determinat prin metoda gaz cromatografică folosind etaloane externe de piridina și 4,4' -bipiridil.

Condițiile separării cromatografice sînt:

Cromatograf de gaze Carlo Erba

Coloană de sticlă 3/8 int 4, lungă de 1 m

Umplutură: Chromosorb N alianizat, 60 mesh, tratat cu KOH (5% greutate față de suport)

Faza staționară: apieson N (10% față de suport)

Temperatura coloanei: 80-200°C cu 5°/ minut

Temperatura blocului de injecție : 250°C

Temperatura detectorului 250°C

Gazul eluent: hidrogen

Detector: analizor de termoconductibilitate

Injecția probelor: microsiringă Hamilton de 10 ul

evaluări cantitative: măsurarea înălțimii picurilor.

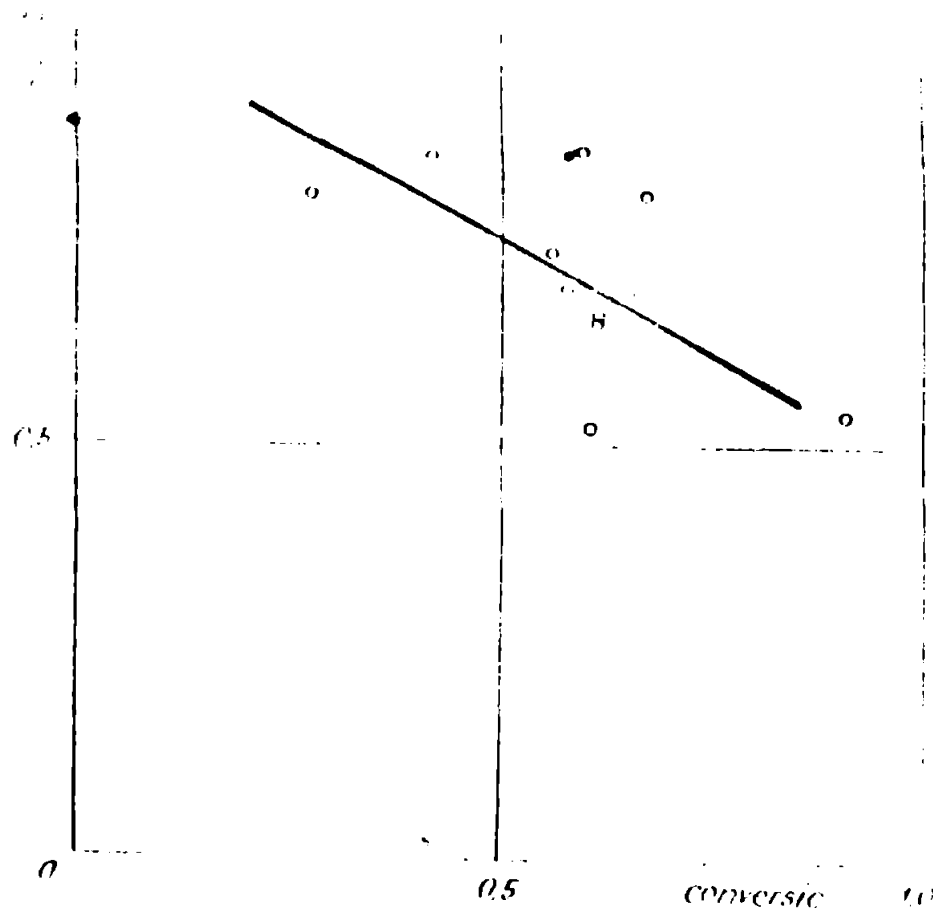
În cursul acestor analize s-a adus și dovada în legătură cu selectivitatea reacției: singurul pic din domeniul timpului de retenție al bipiridililor este acela al izomerului 4,4', ceilalți izomeri lipsind la limita de detecție
aproximativ 0,1%.

Determinări de conversie și de randament la sinteze de 4,4' bipiridil

nr. exp.	raport Na:pi	V ml	c _{pi} /100ml	c _{pip} g/100ml	conv.	rand.
1	1:1	370	4,82	3,34	60,4	51,8
2	2:1	363	1,07	5,25	90,3	53,4
3	2:1	378	4,11	4,11	61,2	64,3
4	1:1	370	3,70	4,77	65,8	67,9
5	1:1	365	4,24	4,32	61,3	65,1
6	1:1	370	4,60	4,21	57,5	68,6
7	1:1	372	4,76	4,32	59,7	73,0
8	1:1	368	3,63	5,70	66,6	79,7
9	0,5:1	365	8,28	2,60	34,5	98,3
10	0,5:1	370	7,86	2,33	27,5	90,8
		368	6,08	3,60	41,5	84,4

Umplutură: Chromosorb W silanizat, 60 mesh, tratat cu
 KOH (7% greutate față de suport)
 Faza staționară: apisona M (10% față de suport)
 Temperatura coloanei: 80-230°C cu 5°/ minut
 Temperatura blocului de injecție : 230°C
 Temperatura detectorului 230°C
 Gazul eluant: hidrogen
 Detector: analizor de termocconductibilitate
 Injecția probelor: microsiringă Hamilton de 10 ul
 evaluări cantitative: măsurarea înălțimii picurilor.
 În cursul acestor analize s-a edus și dovedea în legatură
 că selectivitatea reacției: singurul pic din domo-
 nial timpului de retenție al bipiridililor este acela al iso-
 merului 4,4', ceilalți izomeri lipsind la limita de detecție
 aproximativ 0,1%.

Fig. 3 Diagramă de conversie timp



Determinări de conversie și de randament la sinteze de 4,4' bipiridil

№.	raport Na:pi	V ml	c _{pi} /100ml	c _{bip} g/100ml	conv. %	rand. %
1	1:1	370	4,82	3,34	69,4	51,8
2	2:1	363	1,07	5,25	90,3	59,4
3	2:1	370	4,11	4,11	61,2	64,3
4	1:1	370	3,70	4,77	65,8	67,9
5	1:1	365	4,24	4,32	61,3	65,1
6	1:1	370	4,60	4,21	57,5	68,6
7	1:1	370	4,76	4,32	59,7	73,0
8	1:1	366	3,65	5,70	66,6	79,7
9	0,5:1	365	8,38	2,60	34,5	98,3
10	0,5:1	370	7,86	2,35	27,5	30,0
11	0,1:1	385	0,08	3,60	41,5	64,8
12	1:1	363	4,43	5,40	59,2	85

Studiul asupra intermediarilor s-a efectuat în cadrul laboratoarelor IPIA, iar rezultatele au fost comunicate și publicate în lucrarea /57/.

3.5.2. Partea experimentală

În condițiile descrise în capitolul 3.2.4. s-a efectuat și studiul intermediarilor. De data aceasta însă s-au luat măsuri speciale în ceea ce privește reactivitatea și puritatea corespunzătoare calificativului "pro analysis", solventul HMP preparat în laborator a fost rectificat de două ori în vid sub argon. Cu toate acestea a putut fi observat un slab semnal paramagnetic. Redarea a fost efectuată în atmosfera de gaz inert (argon). Rețeta de lucru și condițiile celelalte au fost identice cu cele descrise în capitolul de față amintit. Introducerea piridinei peste amestecul de reacție cu un debit constant se realizează cu o

pompă dozatoare. Se prelevează probe în diverse faze ale reacției după o anumită vreme:

1. Materia primă
2. Soluția de sodiu în MMT
3. Amestecul de reacție cu 1/40 din piridina adăugată
4. Amestecul de reacție cu 1/10 din piridina adăugată
5. Amestecul de reacție cu 1/2 din piridina adăugată
6. Amestecul de reacție după adăugarea întregii cantități de piridina
7. Amestecul de reacție după o oră de perfectare
8. Amestecul de reacție în timpul oxidării
9. Amestecul de reacție după terminarea oxidării.

În aceste probe sudate în tuburi de sticlă au fost analizate cu ajutorul unui spectroscopu de variație-3.

După adăugarea întregii cantități de piridină s-a perfectat amestecul de reacție timp de o oră. Apoi s-a efectuat oxidarea la temperatura de 40-50°C timp de 2 ore cu oxigen, cu un debit de 5 l/h.

S-au obținut și radicalii liberi direct din 4,4'-bipiridil și sodiu în MMT într-un tub Schlenk, sub argon. Pentru aceasta s-a introdus peste 10 ml MMT o cantitate de dispersie de sodiu în xileni, realizând soluție albastră, la nevoie încălzindu-se la 30-40°C. Această soluție a fost separată de sodiul ne dizolvat prin filtrare. Soluția albastră s-a turnat peste o cantitate de bipiridil pregătită într-un alt tub. După o vreme de agitare s-a prelevat o probă într-o capilară, asemănător cu cele enumerate mai sus. De asemenea au obținut radicali viologeni prin dizolvarea diiodurii de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridil în etanol anhidru și contactarea acestei soluții cu o soluție etanolică de etoxid de sodiu. Aceste specii radicalice au fost de asemenea analizate prin înregistrarea spectrului RBS.

3.3.3. Rezultate și interpretări

Spectrele de RBS înregistrate și cu alură reprezentativă sînt redată la pag. 76. Concluziile ce s-au desprins pe baza interpretării acestor spectre sînt:

După un mic adăos de piridină se obține un spectru

cu structură fină (prima figură). Ipoteza, că structura speciei paramagnetice, este în acest caz de tip bipiridilic se sprijină pe comparația calitativă a acestui spectru RES cu acela obținut prin sodarea directă a bipiridilului (figura a treia), cât și cu spectrul RES al soluției etanol-etoxidică a sării dicuaternare (figura a patra).

Când se crește cantitatea de piridină adăugată în masa de reacție, se obține un spectru cu o rezoluție mai slabă, un spectru cu un singur peak (figura a doua).

Concluzia este că se formează un radical liber în faza solidă. Cantitatea fazei solide crește apoi în timpul sodării și descrește în timpul oxidării, iar alura spectrului se păstrează. La terminarea oxidării se păstrează un semnal foarte slab.

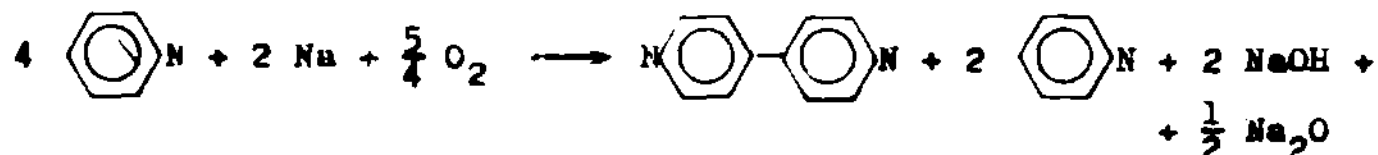
Aceste date experimentale sprijină următoarele concluzii privind mecanismul de reacție :

- În faza de sodare a piridinei are loc și condensarea radicalilor liberi piridinici, cu formarea bipiridilului care apoi trece în stare sodată. Această constatare se sprijină pe asemănarea spectrului RES a speciei radicalice formată cu cea a speciilor bipiridilice și viologene. Această ipoteză a fost exprimată și în lucrarea /67/ pentru un mediu piridinic.

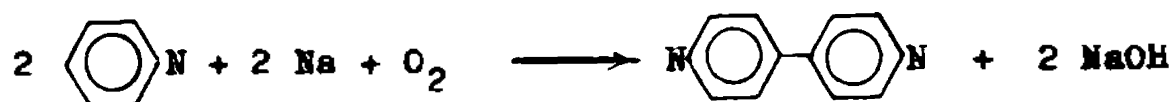
- Această specie paramagnetică nu este un intermediar instabil, ci însuși produsul de reacție la sodare. În timpul reacției de oxidare se regenerează bipiridilul liber, pe lângă alte reacții de oxidare.

- Eliminarea ionului de hidrură stipulat de /67/ nu a putut fi confirmată în cazul nostru. Această eliminare de hidrură, necesară în cazul formării bipiridilului, ar trebui să fie decelabilă prin adăug de donori de protoni. Nu s-a putut observa degajarea de hidrogen la adăug de acizi.

- Am avansat ipoteza că piridina nereacționată poate funcționa ca acceptor de hidrură, formându-se speciile anionice reduse (a se vedea mecanismul imaginat pe această bază, redat la pag. 77). În timpul reacției de oxidare are loc și reoxidarea speciei reduse, regenerând piridina. Mecanismul propus are un sprijin în plus în aceea că stoichiometria



corespunde destul de bine cu datele de conversie și randament observate, față de stoichiometria clasică :



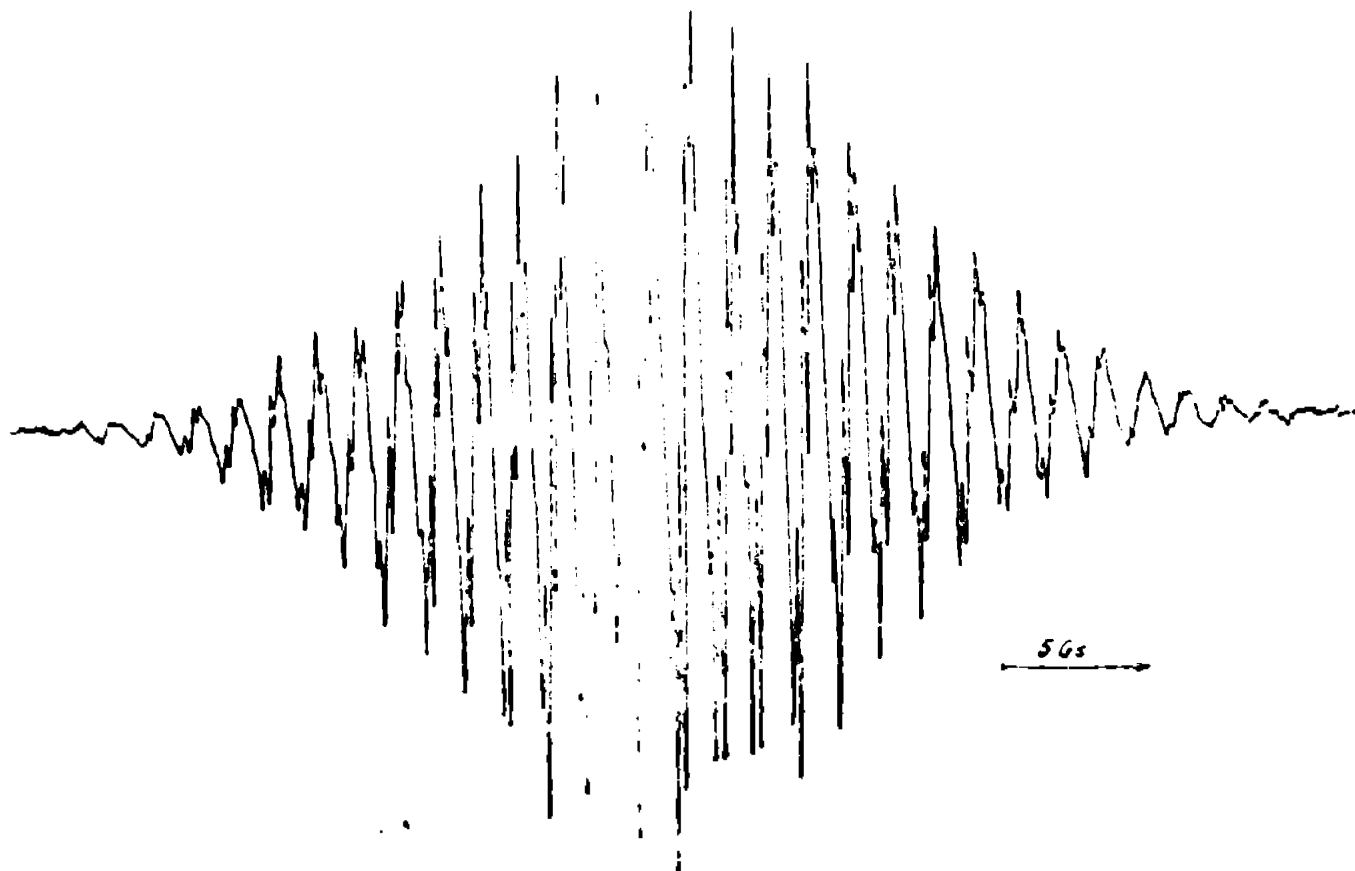
3.4. Studiul oxidării piridinei sodate

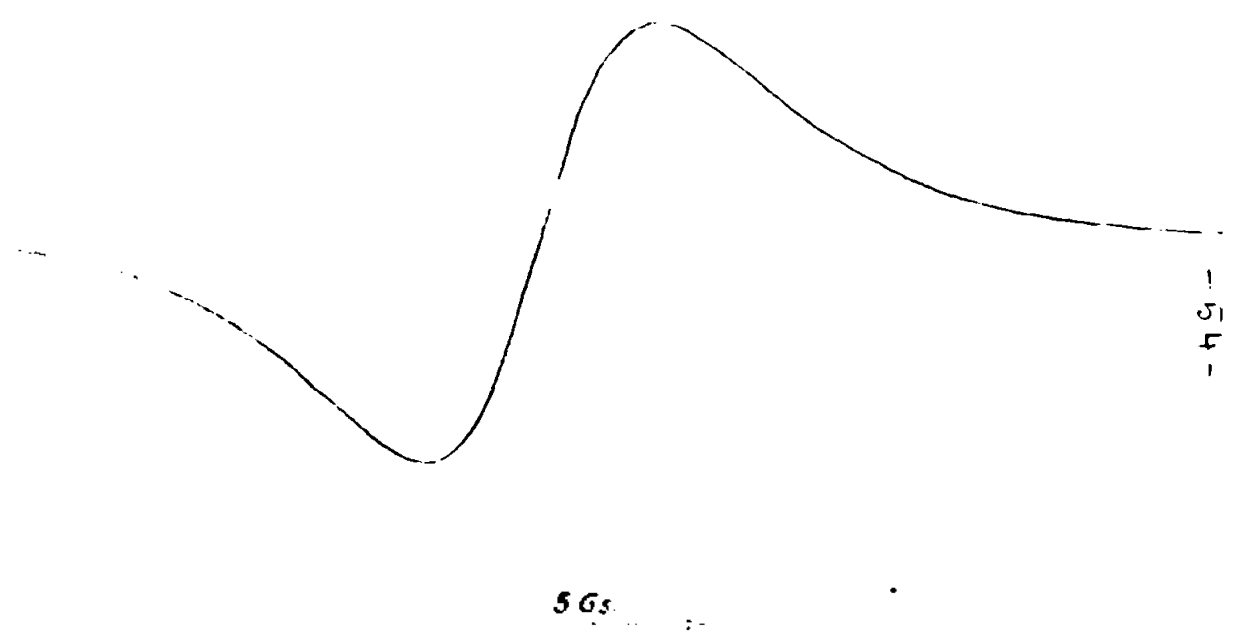
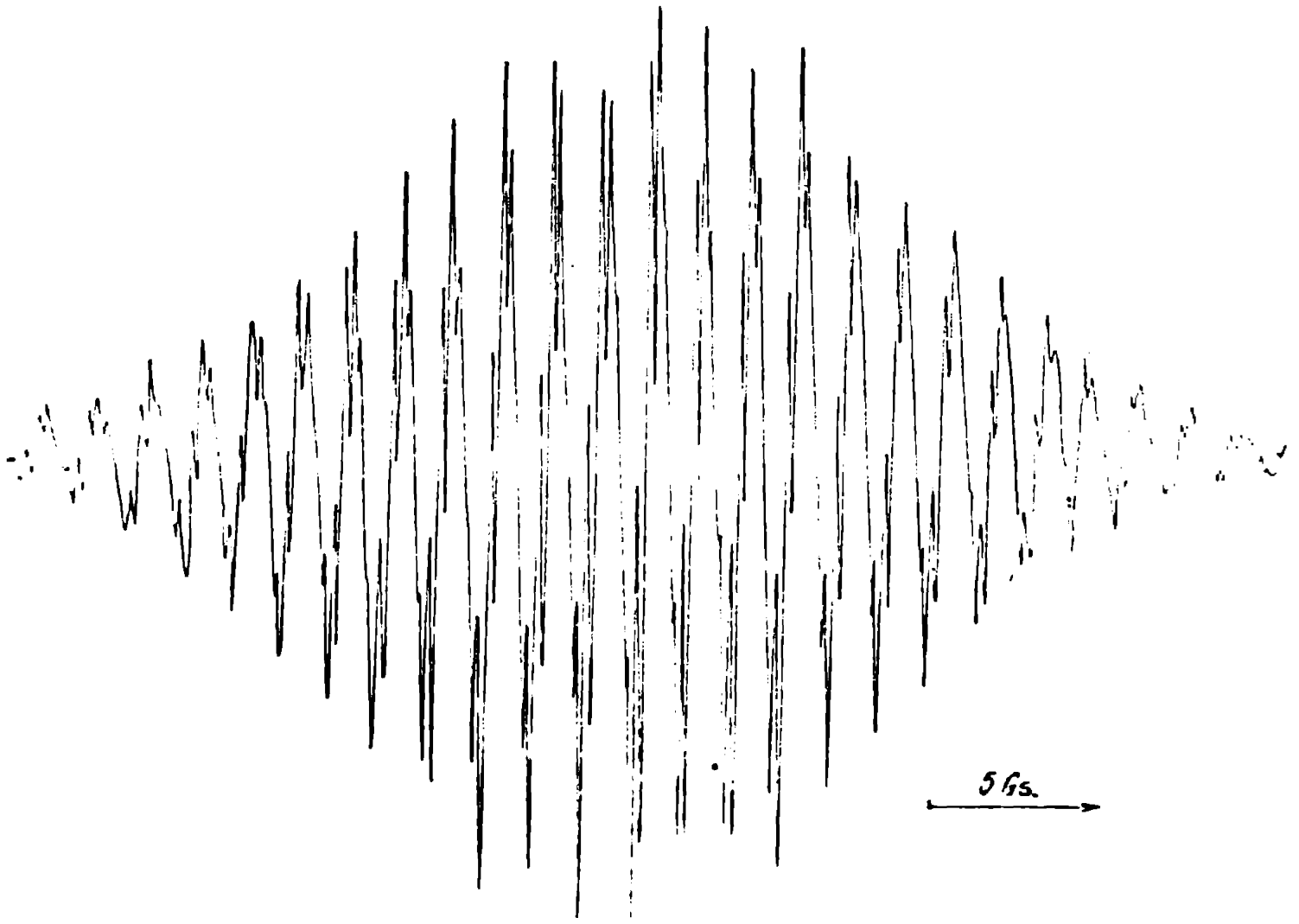
3.4.1. Introducerea

Prin reacția de oxidare a piridinei sodate, în procesul tehnologic propus de obținere a paracuatului (subcapitolul 3.1) se obține 4,4'-bipiridilul sub o formă liberă, sodiul trecând sub forma de oxid și hidroxid (subcapitolul 3.3). Reacțiile de oxidare s-au efectuat și urmărit la trei scări diferite : în laborator cu cantități de jumătate mol (de piridină), în micropilot cu cantități de 8 moli (la scară de 16) și în pilot, la nivelul a 0,5 kmol (scară 50 față de micropilot).

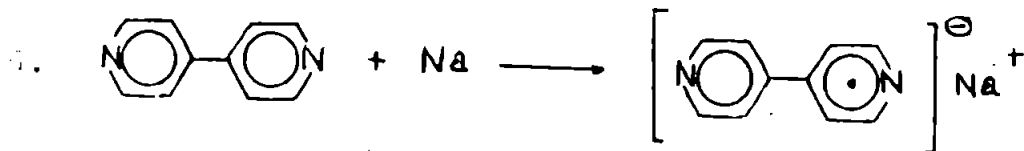
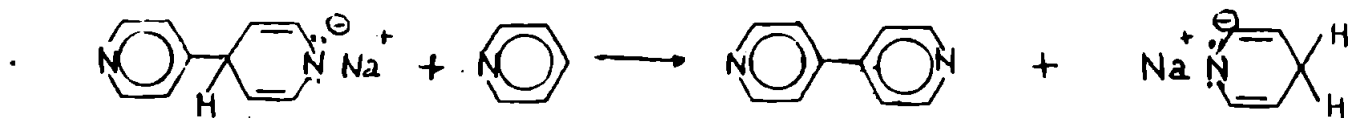
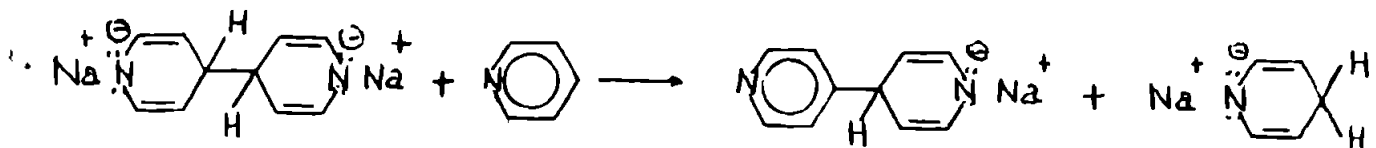
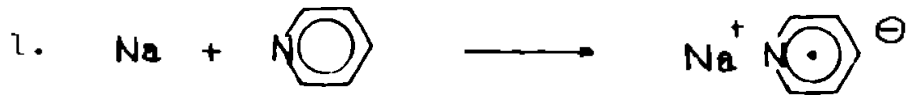
Condițiile reacției de oxidare (stabilite în laborator și verificate în pilot și micropilot) sînt :

- temperatura : 40-50°C
- presiunea normală
- agitare puternică în vederea omogenizării și facilitării transferului termic
- reacția fiind puternic exotermă, menținerea temperaturii se face prin răcire intensă prin manta
- deasupra masei de reacție se crează o pernă de azot
- oxigenul se introduce în masa de reacție cu ajutorul unui barbotor. Viteza de absorbție a oxigenului în masa de reacție este foarte mare, astfel că la debitele la care s-a lucrat s-a asigurat o absorbție a oxigenului, atîta timp cît masa de reacție nu este în cea mai mare parte oxidată. Străpungerea stratului de lichid de către oxidant este un semn că reacția de oxidare este pe terminate.

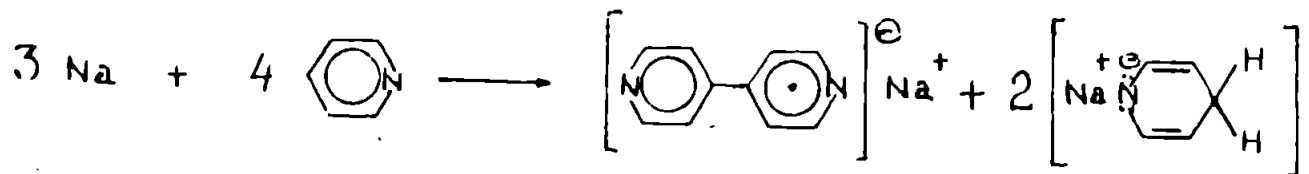




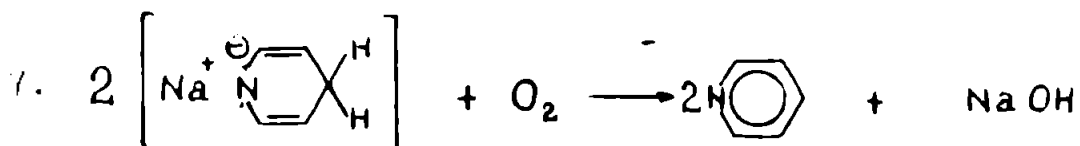
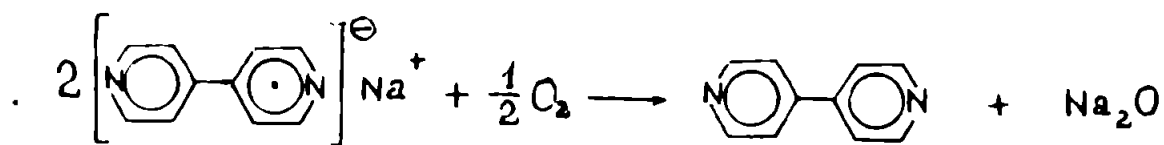
Schemă mecanismului propus (tentativ) la sodare :



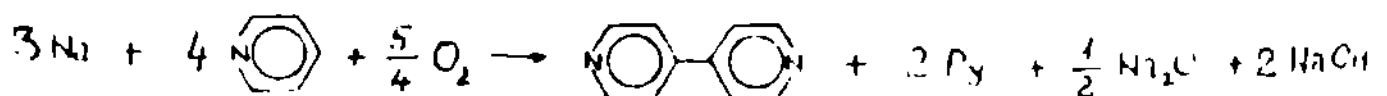
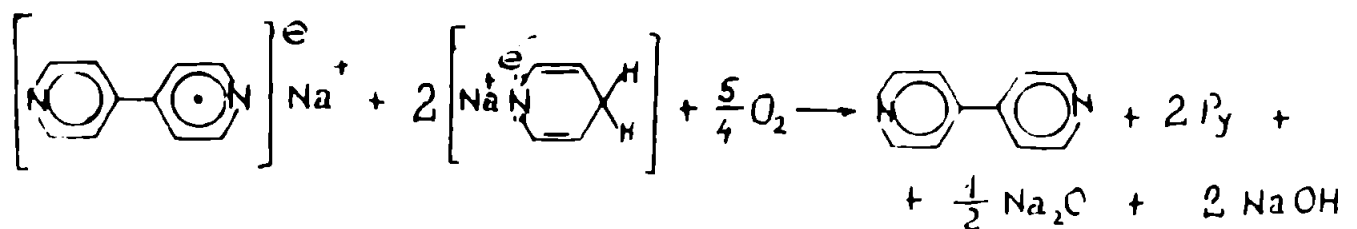
reacția globală :



reacția :



reacția globală :



Periculozitatea acestei operații este ușor de înțeles aprioric : în masa de reacție se află pe lângă H.L.P.T (lichid neinflamabil și inoxidabil), o cantitate de piridină sodată, respectiv bipiridil sodat, piridină nereacționată sau regenerată (până la 10% față de masa totală de reacție) și în jur de 20% (volum) hidrocarburi utilizate la dispersarea sodiului dar și pentru fluidizarea masei de reacție. Piridina și hidrocarburile sînt compuși combustibili, formînd totodată vapori care în amestec cu oxigenul constituie potențiale surse de explozii. Una din sursele de pericol o constituie deci faza gazoasă, care poate fi compusă din oxigen introdus în reacție și vapori de substanțe organice volatile. Pentru reducerea acestui pericol s-au propus și realizat următoarele măsuri : deasupra masei de reacție se crează o pernă de azot. În timpul conducerii reacției se urmărește conținutul de oxigen în perna de azot printr-un analizor de oxigen continuu (s-a utilizat un analizor tip Kent, bazat pe paramagnetismul oxigenului). Oxidarea se conduce cu astfel de parametri (debit de oxigen) care asigură un conținut de oxigen în faza gazoasă sub 3%. În realitate s-a putut asigura chiar la 200 l/h oxigen în instalația pilot, un conținut de 1-1,5% oxigen în perna de azot, prin faptul că absorbția în masa de reacție este foarte bună. Spre sfîrșitul reacției concentrația de oxigen are tendință de urcare, se reduce debitul oxidantului treptat, pînă se stinge o vâloare mică, cînd se consideră reacția încheiată. În modul acesta șerjele au fost efectuate în condiții de deplină siguranță.

Un alt pericol este legat de faza lichidă. În cazul unor oxidări cu oxigen molecular apar deseori intermediari peroxidici și hidroperoxidici /72,73/. Dacă acești compuși labili se acumulează în cantități mai mari (cifra de iod a amestecului depășește 10 mg/g amestec /73/) există pericolul unor explozii în faza lichidă cu efect distrugător deosebit. Se știe /73/ că hidrocarburi alifatiche și aromatice se oxidază cu oxigen molecular doar la temperaturi mult mai mari (100-150°C) și prin aceasta pericolul de generare a peroxidilor poate fi localizat la reacția de oxidare a piridinei sodate. Pentru lămurirea acestor aspecte, legate de cinetica reacției de oxidare care are loc cu regia semicontinuu (un reactant, oxigenul, se adaugă continuu peste celălalt), am efectuat un studiu de simulare pe un model de ecuații diferențiale

vectoriale ce va fi prezentat în subcapitolul următor. Opțiunea este justificată prin faptul că reacția are loc în condiții quasihomogene (din punct de vedere al fazei condensate, care este o suspensie fină de compuși organometalici într-un amestec lichid) pe de o parte, pe de alta barbotarea oxigenului și absorbția sa este un proces rapid care nu afectează mersul reacției cît timp aceasta are loc. Se poate deci neglija transferul de masă de la faza gazoasă la cea lichidă. Ca atare, este fezabil un model cu parametri concentrați, de tipul ecuațiilor diferențiale.

3.4.2. Prezentarea modelului de simulare a reacției de oxidare

Lămurirea dependenței temporare a sistemelor chimice în reacție a constituit dintotdeauna o preocupare de bază a cineticii chimice, pe lângă elucidarea naturii modificărilor la nivel molecular și a influenței factorilor asupra vitezei de reacție. Motivul pentru care "cinematica chimică" se bucură mai nou, de o atenție mărită, este că acest punct de vedere se impune la caracterizarea cantitativă, dinamică a sistemelor chimice (chiar și în chimia analitică). În expunerea de față propunem o abordare din punct de vedere unitar a diferitelor scheme de reacție (vezi și /56/) și tratăm ceea ce în teoria sistemelor se numește "problema directă" /12/, adică calcularea comportării în timp a concentrațiilor (starea) unui sistem cu schema (structura) și constante de viteză (parametrii) cunoscute. Această abordare unitară, diferă sarecum de cea clasică, care a fost dictată de relativ rarele cazuri care permit obținerea de soluții analitice a sistemului diferențial.

Punctul de vedere unitar (independent de schema și de expresiile de viteză particulare) devine deosebit de interesant cînd tratăm modelele matematice prin metode numerice, aplicabile în condiții extreme de generale.

Pentru scrierea unitară a sistemului de ecuații diferen-

țiale introducem următoarele noțiuni (vezi /68,69/, spre deosebire însă de /30/, care se ocupă de rezolvarea digitală scriind însă programul pentru fiecare sistem particular) :

- vectorul concentrațiilor (\bar{x}) al cărui componente sînt concentrațiile tuturor reactanților, produșilor, intermediarilor și catalizatorilor implicate în reacție, luate într-o ordine oarecare. Vectorul concentrațiilor, este vectorul mărimilor de stare, va fi o funcție de timp, numărul componentelor fiind n . Dacă avem în vedere sistemul cu volum constant, derivata acestui vector va fi tocmai vectorul vitezelor :

$$\bar{r} = \left(\frac{d}{dt} \bar{x} \right)' = \left(\frac{dx_1}{dt}, \frac{dx_2}{dt}, \dots, \frac{dx_N}{dt} \right)' \quad 1$$

Notăm aici cu apostrof, transpunerea vectorului, modul de reprezentare standard al vectorilor fiind acela de coloană.

- matricea stoichiometrică /69/ are dimensiunea $m \times n$ pentru m reacții interconectate și rezultă prin scrierea algebrică a reacțiilor :

$$\begin{aligned} v_{11}x_1 + v_{12}x_2 + \dots + v_{1n}x_n &= 0 \\ v_{21}x_1 + v_{22}x_2 + \dots + v_{2n}x_n &= 0 \text{ etc.} \end{aligned} \quad 2$$

În scrierea algebrică coeficienții stoichiometrici au următoarea semnificație :

$$\begin{aligned} v_{ij} &= 0 \text{ dacă componenta } j \text{ nu reacționează în reacția } i \\ v_{ij} &< 0 \text{ și întreg, dacă } x_j \text{ este reactant în reacția } i \\ v_{ij} &> 0 \text{ și întreg, dacă } x_j \text{ este produs în reacția } i. \end{aligned}$$

Matricea stoichiometrică are deci structura :

$$NIU = \|v_{ij}\| \quad \begin{aligned} i &= 1, \dots, m \\ j &= 1, \dots, n \end{aligned} \quad 3$$

- matricea ordinelor de reacție, conține ordinul cu care componenta j intră la reacția i în expresia vitezei de reacție :

$$\text{ORD} = \|n_{ij}\| \quad \begin{aligned} i &= 1, \dots, m \\ j &= 1, \dots, n \end{aligned} \quad 4$$

n_{ij} va fi de obicei un număr natural și mic, 1 sau 2 (la reacțiile considerate elementare), va fi zero, dacă o specie moleculară j nu participă la expresia vitezei de reacție.

Vectorul expresiilor vitezelor de reacție, \bar{r} , are m compo-

nente (egal cu numărul reacțiilor), funcții de concentrații, de ordine de reacție și de constante de viteză :

$$\bar{r}' = (k_1 \prod_j x_j^{n_{1j}}, k_2 \prod_j x_j^{n_{2j}}, \dots, k_m \prod_j x_j^{n_{mj}})$$

5

Cu ajutorul acestor noțiuni sistemul chimic dinamic poate fi caracterizat cu ajutorul unui sistem de ecuații diferențiale de ordinul 1 :

$$\frac{dx_1}{dt} = v_{11} k_1 \prod_j x_j^{n_{1j}} + v_{12} k_2 \prod_j x_j^{n_{2j}} + \dots$$

6

sau, pe scurt, sub formă vectorială :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \text{NIU}' \cdot \bar{r}$$

7

Modelul expus este compatibil cu scheme oricât de complexe de reacții. El constituie un sistem de ecuații diferențiale în general neliniare, autonom (variabila timp nu apare), căci coeficienții stoichiometrici, constantele de viteză, nu depind de timp. Modelul se poate extinde și la altfel de sisteme. Dacă sistemul reactant nu-și păstrează volumul se pornește de la ecuația diferențială :

$$\frac{d(Vc_1)}{dt} = v \frac{dc_1}{dt} + c_1 \frac{dV}{dt}$$

8

introducînd $x_1 = Vc_1$, conversia componentei 1 pe reactor drept funcție necunoscută, obținem :

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{\sum v_{ij} r_j(x_1)}{\sum_i n_{ij}^{-1}} + x_1 \frac{q}{v}$$

9

unde am notat $q = \frac{dV}{dt}$, iar expresia vitezelor, r , a devenit funcție de noile mărimi x_1 , conversiile.

Astfel s-a obținut modelul unui reactor cu volum variabil, realizat de exemplu în cazul unui reactor semicontinuu. Totodată s-a realizat modelul unui sistem cu intrare. Putem considera q , o mărime de intrare, deoarece dependența de timp a lui q poate fi aleasă independent de valoarea variabilelor de stare (concentrații) și ea determină împreună cu acestea ieșirea sistemului, care va fi trivială : chiar starea se poate considera ieșirea sistemului.

In cazul în care reactantul adăugat nu afectează sensibil volumul de reacție, $dV = 0$ (practic creșterea de volum este neglijabilă), obținem un sistem de forma :

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \text{NIU}^0 \cdot \bar{r} + \bar{x}_{\text{int}} q$$

10

aici \bar{x}_{int} este vectorul concentrațiilor de alimentare, care indică care componentă se alimentează continuu, q fiind debitul de alimentare continuu.

In ceea ce privește sistemele de ecuații diferențiale obținute ele sînt neliniare în general, sau liniare (cînd toate vitezele depind de o singură concentrație și cînd ordinul tuturor reacțiilor este unu). In cazuri excepționale se obțin deci sisteme liniare cu coeficienți constanți, omogene (în sistemul închis modelul 7), sau neomogene (modelul 10). Aceste două se pot rezolva analitic în unele cazuri. In cazuri mai generale, și întotdeauna cînd ordinele de reacție nu sînt unitare, se obțin soluții doar prin metode numerice /70/.

3.4.3. Alcătuirea programului de simulare și testarea sa

Pentru integrarea sistemului de ecuații diferențiale ale modelelor expuse în subcapitolul 4.2, am întocmit programul DINAMIC în FORTRAN. Programul are 117 cartele (fără cele de date) și este organizat după schema bloc din pagina 85. In programul principal se introduc datele structurale, parametrii sistemului dinamic și valorile inițiale ale mărimilor de stare, toate în matricea de valori reale cu numele de NIU, primele rînduri conțin coeficienții stoichiometrici, în fiecare rînd coeficienții unei reacții, următorul rînd conține valoarea inițială a mărimilor de stare (concentrațiile inițiale), iar ultimul rînd conține constantele de viteză ale tuturor reacțiilor. Ordinele de reacție se introduc sub forma matricei de ordine. Toate aceste date sînt totodată afișate pe listing după care urmează integrarea ecuațiilor diferențiale. Se utilizează algoritmul de integrare aproximativă Runge Kutta /70/, cu pasul de integrare adaptiv : fiecare

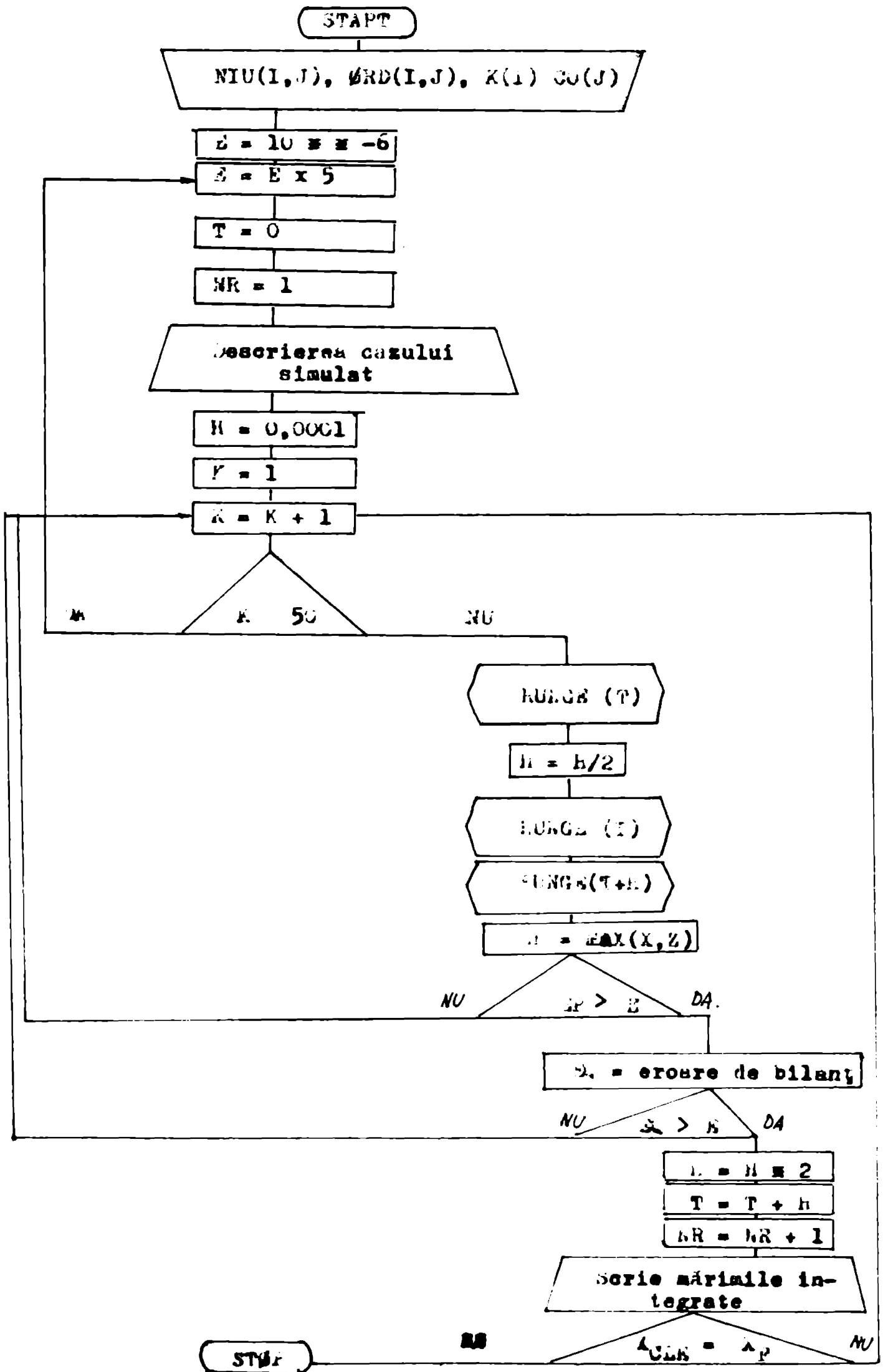
pas de integrare este verificat (prin integrare cu pas înjumătățit), iar în funcție de performanța realizată, adică în funcție de valoarea erorii realizate se optează pentru :

- continuarea cu același pas
- continuarea cu pasul de valoare înjumătățită
- continuarea cu pasul de valoare dublă

Integrarea se realizează în subprogramul subrutină cu numele de RUNGE, care utilizează la rîndul său subrutina DERIV, ce calculează partea dreaptă a ecuațiilor diferențiale.

La fiecare pas se înscriu într-un tabel valorile variabilelor de stare după care se reia integrarea. Integrarea se consideră terminată și se oprește în momentul în care una din variabilele de stare, aleasă ca variabilă cheie are o valoare prestabilită. Subrutinele RUNGE au o structură simplă, liniară constînd din 4 estimări în diverse puncte ale derivatei. În subrutina DERIV s-a prevăzut posibilitatea realizării atât a modelului fără intrare 7, cît și a modelului cu intrare 9 sau 10 la aceeași integrare. Pînă la atingerea valorii $T = T_0$ se integrează sistemul cu intrare, sistemul semicontinuu, apoi se trece la intrarea nulă și se integrează sistemul fără intrare (se află astfel ce se întîmplă în timpul "perfecționării" uzuale în multe reacții conduse semicontinuu). Timpul necesar unei integrări variază în funcție de natura parametrilor de la cîteva secunde la cîteva minute. Am putut depista sistemul "rău" definit, care nu ar accepta un pas de integrare mai mare de 10^{-5} , la care în consecință și timpul de integrare s-a lungit apreciabil. În continuare se reproduce un listing al programului DINAMIC. De asemenea se dă un tabel al variabilelor programului alături de variabilele modelului expus în subcapitolul 3.4.2.

Schemă bloc a programului DINA-IC



DINAMIC ANI BZZZ, PL: PELVIS, UD: (126,LT)
LE FORIKAN

DINAMIC 10/02/78 21.11.83

```

EXTERNAL DENIV
REAL NTU
DIMENSION NIU(10,10),ORD(10,10),X(10),Y(10),Z(10)
COMMON NIU,ORD,M,N,H
READ 51,F,F,L,XF
N=EN+2
PFAD 52,(NIU(I,J),I=1,M),J=1,N2)
102 PFAD 52,(NTU(I,M),I=1,M)
51  FORMAT(3I5,F8.4)
52  FORMAT(10F8.4)
DO 1 I=1,M
DO 1 J=1,N
1  ORD(I,J)=NIU(I,J)
F=U.000001
100 F=E.5
DO 3 I=1,M
3  Y(I)=NIU(I,N+1)
Y(I)=Y(I)
T=0
NR=1
PRINT 83,M,N
DO 8 J=1,N
8  PRINT 85,(NIU(I,J),I=1,M)
DO 9 J=1,N
9  PRINT 85,(ORD(I,J),I=1,M)
PRINT 84,1,XF,(NIU(I,N+1),I=1,M),(NIU(I,N+2),I=1,M)
PRINT 81,F
PRINT 82,NR,T,(X(I),I=1,M)
81  FORMAT(1Y,2X,'VEKTORUL COMPONENTELOR',/,3),14R,CR1,/,T),4,'TIMP
CUI REL',/,25,'COMPONENTELE IN ORDINEA MATRICEI NIU',Y110,/,F,/,
CG10,/,3,/)
82  FORMAT(5X,13,5X,F10.5,10011,4)
83  FORMAT(20X,'DINAMICA UNUI SISTEM',13,'-DIMENSIONAL,LU',13,'CONSTAN
TE DE TIMP',/,20X,'MATRICEA COEFICIENTILOR',/,)
84  FORMAT(20X,'INDICII COMPONENTEI CHEIE',/,20X,'SI SIMBA SIMALA',/,F8.4,
/,20X,'DATEA TRITIALE',10(2X,F8.4),/,20X,'CONSTANTE DE TIMP REIAT
CIVE',/,20X,10011,4,/)
H=U.000001
85  FORMAT(5X,10F10.1)
101 K=1
10 K=N+1
IF(K.GT.50)GO TO 100
CALL RUNGE(DENIV,T)
DO 4 I=1,M
4  Z(I)=Y(I)
Y(I)=Y(I)
H=H/2.

```

DINAMIC 10/02/78 21.11.83

```

CALL RUNGE(DENIV,T)
CALL RUNGE(DENIV,T+H)
EP=ABS(X(1)-Z(1))
DO 2 I=2,M
2  EP=MAX1(EP,ABS(Y(I)-Z(I)))
EPSILO=EP
IF(ABS(EP).GT.EJEN TO 10
IF((1.-X(1))/2.-Y(2)-Y(3)).GT.F)GO TO 10
N=N+2
T=T+H
NR=NR+1
PRINT 82,EP,T,(X(I),I=1,M)
DO 4 I=1,M
4  Z(I)=Y(I)
DO 4 I=1,M
4  Y(I)=Y(I)
H=H/2.

```

DINAMIC 10/02/78 21.11.83

```

SUBROUTINE RUNGE(DERIV,T)
REAL NIU
DIMENSION NIU(10,10),ORD(10,10),X(10),Y(10),Z(10)
COMMON NIU,ORD,X,M,N,H
DO 1 I=1,M
  Y(I)=X(I)
  CALL DERIV(T)
DO 2 I=1,M
  Z(I)=Y(I)
4 X(I)=Y(I)+X(I)*H/2
  CALL DERIV(T+H/2)
DO 3 I=1,M
  Z(I)=Z(I)+X(I)*2
5 Y(I)=Y(I)+X(I)*H/2
  CALL DERIV(T+H/2)
DO 4 I=1,M
  Z(I)=Z(I)+X(I)*2
4 Y(I)=Y(I)+X(I)*H
  CALL DERIV(T+H)
DO 5 I=1,M
  Z(I)=Z(I)+X(I)
5 Y(I)=Z(I)*H/6.+Y(I)
RETURN
END

```

DYNAMIC 10/02/78 21.11.58

```

SUBROUTINE DERIV(T)
REAL NIU
DIMENSION NIU(10,10),ORD(10,10),X(10),DX(10)
COMMON NIU,ORD,X,M,N,H
DO 1 J=1,M
  DX(J)=NIU(J,N+2)
DO 2 I=1,M
  IF(X(I))2,6,6
  IF(ORD(I,J))2,4,3
  DX(J)=DX(J)+X(I)*ORD(I,J)
2 CONTINUE
DO 3 I=1,M
  X(I)=0
  IF(T.GT.(1./NIU(N+1,N+2))) GO TO 7
  X(2)=X(2)+NIU(N+1,N+2)
7 DO 5 I=1,M
  DO 5 J=1,M
  X(1)=Y(I)-NIU(1,J)*DX(J)
  IF I
RETURN
END

```

DYNAMIC 10/02/78 21.11.58

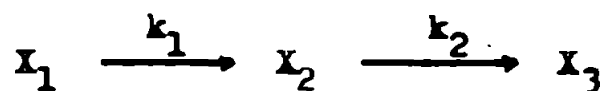
MODULE	SYBLK	TYPE	C	LONGUEUR	0354 (00852)
MODULE	FM4CAT	TYPE	P	LONGUEUR	0354 (02296)
MODULE	FM4BLK	TYPE	C	LONGUEUR	0354 (00852)
MODULE	RUNGE	TYPE	P	LONGUEUR	0274 (00832)
MODULE	FM4BLK	TYPE	C	LONGUEUR	0354 (00852)
MODULE	DERIV	TYPE	P	LONGUEUR	0250 (00572)

COMPILATION ARIUS NAUT PAVAN D'ORFÈRE RENNES (10) 21.11.58
 1957 DYNAMIC 21 = 7524 EP = 0000 DATE = 10/02/78
 1.000 = 240 500 000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
 1.000 = 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
 1.000 = 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

Variabilele utilizate în modelul diferentia! și
în programul DINAMIC

Denumirea variabilei	Simbol în subcap.3.4.2	Descriptor în DINAMIC	Dimensiunea
Matricea stochiometrică	, NIU	NIU(I,J)	10 x 10
Matricea ordinelor	ORD	ORD(I,J)	10 x 10
	\bar{x}	X(I)	10
Vectorii de stare		Y(I)	10
		Z(I)	10
Subrutina de integrare Runge Kutta	-	RUNGE	-
Subrutina de calcul al derivatelor	-	DERIV	-
Număr de reacții	m	M	1
Număr de componente	n	N	1
Timpul		T	1
Erori de integrare		EP, EPSILON	1
Constantele de viteză	k_1	NIU(N+1,I)	10
Debitul de intrare	q	NIU(N+1,M+1)	1

În vederea testării programului s-au introdus datele structurale aferente unui sistem dinamic cu soluția analitică cunoscută. Am ales sistemul de reacții consecutive de ordinul I.



avînd matricea stoichiometrică :

$$NIU(I,J) = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

și matricea ordinelor de reacție :

$$ORD = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} k_1 &= 1 \\ k_2 &= 0.1 \\ CO &= (1, 0, 0) \end{aligned}$$

Datele obținute la integrare sînt expuse în pagina 89. Se pot compara cu valorile obținute prin calcul analitic. De exemplu, timpul la care se obține valoarea maximă a concentrației speciei X₂, și concentrația acesteia în acel moment, se obține cu următoarele formule /85/ :

$$\zeta_{\max} = \frac{1}{k_2/k_1 - 1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \zeta_{\max} = \frac{1}{0,1 - 1} \ln 0,1 = 2,559$$

$$C_{\max} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{k_2/k_1}{1 - k_2/k_1} \quad C_{\max} = (0,1) \frac{0,1}{1-0,1} = 0,7743$$

Correspondența cu valorile obținute prin simulare este excepțională.

```

=====
Nr.      Timpul rel.      Componentele în ordinea matricelor NIU
crt.
=====
  1.      0,000            1.000            0.0000           0.0000
 11.      0.000            0.9999           0.1023E-03       0.1357E-08
 21.      0.079            0.9244           0.7533E-01       0.3005E-03
 31.      0.341            0.7112           0.2837           0.5140E-02
 41.      0.603            0.5472           0.4381           0.1470E-01
 51.      0.865            0.4210           0.5512           0.2775E-01
 61.      1.127            0.3239           0.6327           0.4333E-01
 71.      1.389            0.2492           0.6901           0.6071E-01
 81.      1.652            0.1918           0.7289           0.7934E-01
 91.      1.914            0.1475           0.7537           0.9880E-01
101.      2.176            0.1135           0.7677           0.1188
111.      2.438            0.8734E-01       0.7737           0.1390
115.      2.543            0.7865E-01       0.7743           0.1471
116.      2.569            0.7661E-01       0.7743           0.1491
121.      2.700            0.6720E-01       0.7735           0.1593
131.      2.962            0.5170E-01       0.7688           0.1795
141.      3.224            0.3978E-01       0.7607           0.1996
151.      3.417            0.3061E-01       0.7500           0.2194
161.      3.149            0.2355E-01       0.7376           0.2389
171.      4.011            0.1812E-01       0.7239           0.2580
181.      4.273            0.1394E-01       0.7093           0.2768
191.      4.535            0.1073E-01       0.6941           0.2952
201.      4.797            0.8253E-02       0.6786           0.3132
211.      5.059            0.6350E-02       0.6629           0.3308
221.      5.322            0.4885E-02       0.6472           0.3479
=====

```

STOP

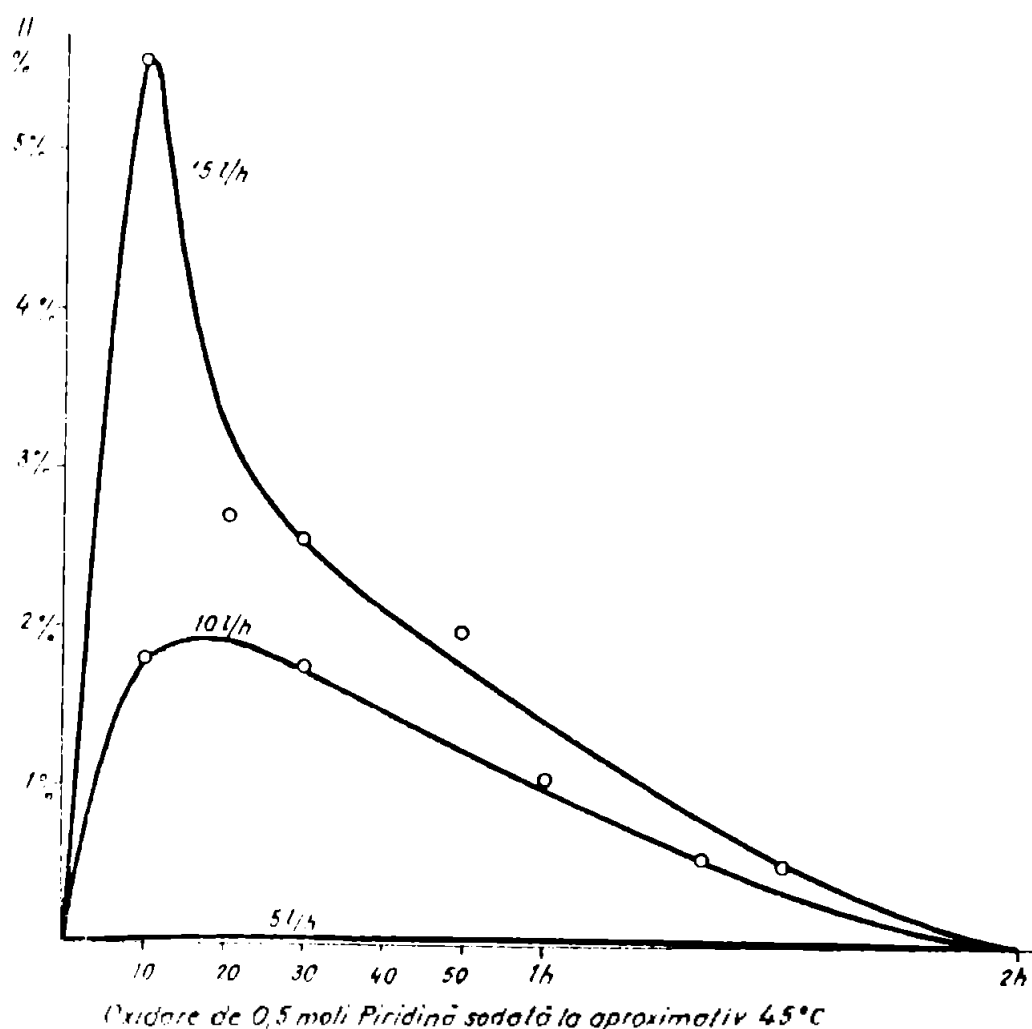
3.4.3. Determinări experimentale

În vederea determinării pericolozității fazei de oxidare, pericolozitate datorată acumulării de compuși intermediari peroxidici și hidroperoxidici, s-au efectuat oxidări ale masei de reacție provenite de la faza denumită sodarea piridinei, urmărindu-se formarea și concentrația intermediarilor peroxidici. S-a urmărit apoi și corelarea acestor date experimentale cu rezultatele obținute prin simulare.

Reacția de oxidare a piridinei sodate s-a condus în laborator în condițiile deja descrise la începutul acestei părți, în subcapitolul 3.4.1. Masa de reacție (din 0,5 moli piridină și sodiu) se oxidează într-un balon de sticlă (cu patru gțuri) scufundat într-o baie de răcire cu apă. După cum s-a arătat, masa de reacție nu reacționează violent în contact direct cu apa (3.3.3). Balonul este prevăzut cu un agitator eficient, termometru scufundat în masa de reacție, barbotor de oxigen. Oxigenul se dozează din butelie peste un reductor și un ventil de dozare fină (ventil cu ac), debitul se măsoară continuu cu ajutorul unui rotametrului. Urmărirea reacției s-a efectuat la această scară redusă prin urmărirea debitului de gaz la ieșirea din reactor. Pentru aceasta cel de al patrulea glij s-a dotat cu un refrigerent ascendent, închis etanș, fiind pus în legătură cu un vas barbotor. Astfel s-a putut urmări faptul că la debitele de oxigen realizate între 5 și 15 l/h, masa de reacție absoarbe tot reactantul introdus prin barbotor. De asemenea s-a putut constata sfârșitul reacției, când capacitatea de rezervă pentru oxigen scade brusc. Pentru perfectarea reacției de oxidare, în aceste condiții, s-a redus în mod corespunzător debitul oxigenului (pentru a asigura rezervația sa în cea mai mare parte), continuându-se încă timp de o oră. Oxidările conform acestei descrieri s-au întrerupt din timp în timp prelevându-se probe de 1 ml din masa de reacție. Aceste probe s-au introdus în fiole cu acid acetic glacial, tarate în prealabil, s-a cântărit exact conținutul de probă, după care s-a efectuat determinarea conținutului de peroxizi.

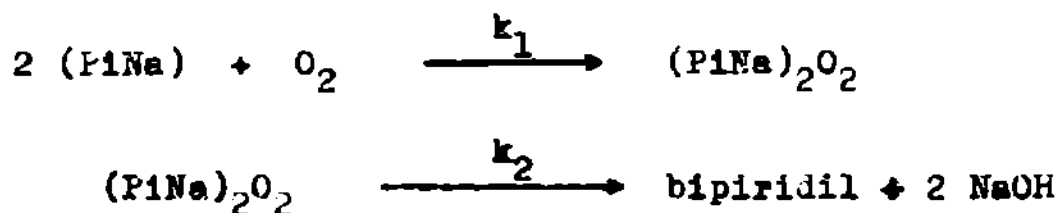
Determinarea concentrației de peroxizi și hidroperoxizi s-a efectuat prin dozări iodometrice /74,75/. La probele prelevate după cum s-a arătat mai înainte în acid acetic glacial (pentru oprirea reacției de oxidare), s-au adăugat 10 ml de soluție

de KI 5% după care iodul eliberat se titrează cu tiosulfat de sodiu. În paralel se titrează o probă carbă, pregătită în mod asemănător, dar căreia îi lipsește proba de masă oxidată. Indicele de iod s-a exprimat procentual ca raport dintre masa iodului echivalent cu soluția de tiosulfat consumată și masa probei. Titrarea iodometrică s-a efectuat în modul uzual, adăugul soluției de tiosulfat s-a făcut pînă la obținerea unei colorații mai slabe (galbene din cauza compușilor organici dizolvați), apoi s-a adăugat soluția de amidon, titrîndu-se din nou pînă la galben. Rezultatele unor astfel de titrări, efectuate asupra unor șarje la debite de oxigen de 5, 10, 15 l/h, sînt redată în graficul alăturat. Punctele referitoare la o determinare se află pe curbele obținute la simulări.

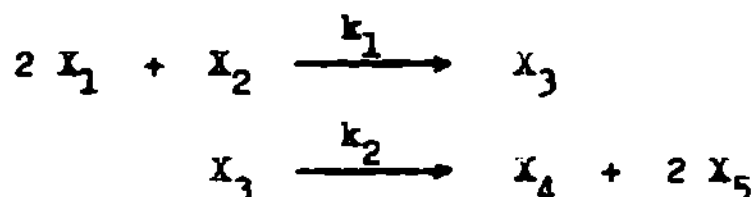


3.4.5. Rezultate și concluzii

În vederea lămuririi comportării sistemului piridină sodată la oxidare semicontinuu, am implementat următoarea structură în programul de simulare prezentat la subcapitolul 3.4.3 :



sau mai abstract :



Această schemă este suficient de generală și a fost tratată în literatură /71/ pentru cazul discontinuu (autonom). Este schema unei reacții cu formare de intermediar, care se descompune într-o reacție consecutivă. Cu notațiile introduse în subcapitolul 3.4.3 avem :

$$\begin{array}{l}
 n=5 \\
 m=2
 \end{array}
 \text{NIU} = \begin{vmatrix} -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 2 \end{vmatrix} \text{ORD} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Fiind vorba de oxidarea concomitentă a radicalului bipiridilic și a celorlalți compuși reduși (vezi schema de la pag.78) nu detaliăm aceste procese precum și speciile peroxidice intermediare. Modelul cinetic pe care îl propunem este acela al reacției globale, care poate fi urmărită experimental.

Datele inițiale sînt CO(2, 0, 0, 0, 0), adică se pornesc de la componenta 1, ce se oxidează. Convențional, datorită coeficientului stoichiometric dublu, această concentrație se ia 2.

Reacția s-a simulat cu mers semicontinuu, componenta adăugată a fost cea notată cu X₂. Din motive de ușurare a descrierii condițiilor de integrare (cînd timpul devine 1 se trece la integrarea sistemului fără intrare, q = 0), s-a ales arbitrar debitul de alimentare al componentei adăugate cu q = 1, ceea ce echi-

valează cu o alegere arbitrară a scării timpului. Oxidarea se face la volum constant al masei de reacție, astfel încât modificarea concentrațiilor datorită modificării volumului este zero. Intrarea este constantă : la concentrația componentei doi (oxigenul) apare un debit $q \cdot x_0$ constant, celelalte intrări fiind nule.

Comportamentul sistemului este determinat (în afară de structură) de valoarea celor trei parametri k_1 , k_2 , constantele celor două reacții consecutive, și q , debitul de alimentare al oxigenului. Deoarece s-a ales arbitrară scara timpului, q a fost luat arbitrar egal cu 1, rămânând doi parametri. În cercetarea efectuată s-a căutat acoperirea întregului domeniu de variație al acestor constante. S-a pornit de la constatarea că valori de peste 200, sau sub 1/100 constituie valori foarte mari, respectiv foarte mici, care permit neglijarea sau tratarea aproximativă a cazului. Mai explicit : dacă o constantă, de exemplu k_1 , are valoarea peste 200, reacția devine rapidă, astfel că tot oxigenul introdus se transformă imediat în peroxid și produși, componenta nu se acumulează (oxigen dizolvat), concentrația ei liberă este foarte mică. În mod asemănător, o valoare foarte mare a constantei k_2 duce la dispariția intermediarului (peroxidic), el nu apare în concentrații sensibile în tot timpul reacției. Pe de altă parte, valori foarte mici ale constantei k_1 duc la acumularea oxigenului (prin dizolvare), reacția este tratabilă prin modelul discontinuu, căci reacția are loc mult mai încet decât adăugarea de reactivi. Dacă k_2 este foarte mic, are loc acumularea oxigenului în peroxid, care are concentrații aproape de cea unitară.

Valorile alese pentru constantele k_1 și k_2 în cazurile simulate au fost în consecință 0,01 , 0,1 , 1, 10 , 100 , 200 , ceea ce duce la $6 \times 6 = 36$ cazuri pentru acoperirea întregului domeniu de variație al parametrilor.

Integrările au fost executate pentru cele mai multe cazuri. Din evoluția în timp a acestor sisteme s-au reținut ca deosebit de importante, din punctul nostru de vedere (al siguranței în timpul oxidării), valorile de concentrație maximă a compusului X_3 (peroxidic) și momentul când se obține respectiva valoare maximă. Aceste date se redau în următoarele două tabele.

Tabel de timpî în care se obțin concentrații maxime în peroxizi la oxidarea semicontinuă ($q = 1$) (date de simulare)

$k_2 \backslash k_1$	0,01	0,1	1	10	100	200
0,01	70	18	7,6	3	1,6	1
0,1	13	6	2,6	1,5	1	1
1	3	2	1,3	1	0,83	-
10	5	1,1	0,88	0,65	0,53	0,36
100	1,23	1	0,79	0,3	0,1	0,06
200	-	-	-	0,2	-	-

Tabel de concentrații maxime în peroxizi la oxidarea semicontinuă (date de simulare, în procente față de oxigen)

$k_2 \backslash k_1$	0,01	0,1	1	10	100	200
0,01	38	68	88	95	98	100
0,1	11	38	68	85	92	98
1	1,7	10	35	52	58	-
10	0,37	1,6	6	9,0	9,8	10
100	0,037	0,16	0,6	1	1,1	1,2
200	-	-	-	0,46	-	-

Din cazurile examinate se desprind următoarele concluzii : Pentru valori mici ale constantelor k_1 , k_2 , timpul la care se obține valoarea maximă a peroxidului are o valoare mare. Deasupra diagonalei secundare a tabelului această concentrație maximă se atinge după încetarea adausului de oxigen (timp > 1).

Aluri cu maxie, în timpul adausului de oxigen, se obțin pentru $k_1 = 1$ și $k_2 = 1$, timpul la care se obține valoarea maximă este cu atât mai scurt cu cât constantele au valori mai mari. Va-

loarea maximă a concentrației compușilor peroxidici se obține pentru valori mari ale vitezei de combinare cu oxigenul. Valorile sînt cu atît mai mici cu cît prima constantă de viteză este mai mică, a doua mai mare. O astfel de alură (cu extremități în timpul adăugării oxigenului) o prezentăm la pagina 96.

Tabelul prezintă datele așa cum sînt obținute la calculator. În tabel s-au inclus pe lîngă timp (coloana 2, care variază între 0 și 2.000, cînd în cazul ilustrat se atinge valoarea limită a componentei cheie) cele 5 concentrații (coloana a patra conține concentrațiile peroxidului) și erorile realizate la respectivul pas de integrare și anume diferența obținută prin înjumătățirea pasului, și eroarea la bilanțul unei specii (atomice). Erorile sînt de ordinul 10^{-6} și sub această valoare. În ultima coloană s-au trecut numărul de pași de integrare prin care s-a realizat integrarea cu $t = 0,1$. (S-a ales acest mod de afișare pentru a obține tabele mai scurte, mai ușor de analizat).

Urmărind acum valorile obținute pentru cifra de iod, în timpul oxidării (subcapitolul anterior), constatăm că valoarea maximă a acesteia se obține în timpul adăugării de oxigen și anume la adăugarea a 0,25 din cantitatea totală. Urmărind în tabelul timpilor la care se obțin valori maxime (pag.94), observăm că aceasta ar corespunde unor valori ale lui k_1 între 10 și 200, în timp ce pentru k_2 am avea valori între 10 și 100. Același domeniu de valori ale constantelor de viteză k_1 , k_2 îi corespund concentrații maxime între 1 și 10% (ale cifrei de iod).

Valorile obținute la simulare se corelează perfect și cu constatările experimentale și anume, cu faptul că la reducerea debitului se obțin valori maxime ale concentrației compușilor peroxidici substanțial mai mici. Într-adevăr prin reducerea debitului de oxigen la aceleași valori ale constantelor (k_1 și k_2), în exprimarea adimensională adoptată, aceasta se manifestă prin creșterea lui k_1/q și a lui k_2/q , ceea ce implică faptul că concentrația maximă (vezi tabelul de la pag.94) are valori mai mici.

Concordanța dintre modelul propus și datele experimentale obținute ne asigură că prin alegerea adecvată a vitezei de introducere a oxigenului se poate menține concentrația intermediarilor peroxidici periculoși în limita de sub 1% a cifrei de iod, adică pericolul exploziei în faza lichidă poate fi redus la zero în modul acesta.

Concluzii generale

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat au avut ca scop fundamentarea unei tehnologii originale de obținere a 4,4'-bipiridilului pe calea sodării piridinei în prezența HMPT-ului și a oxidării cu oxigen a intermediarului sodat. Totodată, cercetările întreprinse constituie contribuții la tehnica reacțiilor organometalice, ce depășesc cadrul concret al tehnologiei bipiridilului.

Studiile efectuate pot constitui o ilustrare a legăturii strinse și fructuoase dintre teorie și experiment realizat prin modelare matematică.

Rezultatele cercetărilor fac obiectul unui număr de cinci note științifice publicate în reviste de specialitate /50,51,52, 56,57/ și un brevet de invenție /59/.

Principalele contribuții cu caracter original obținute în cadrul tezei sînt :

1. Se atrage atenția asupra fenomenului cu caracter aleator de aglomerare a sodului fin dispers observat uneori în cursul reacției de sodare a piridinei.

2. În vederea aprofundării acestui fenomen s-au efectuat o serie de 31 de sodări de piridină în condiții experimentale bine precizate (subcapitolul 3.2.4) urmărindu-se cît mai mulți parametri presupuși definitorii.

3. Se adoptă un model al analizei varianței multidimensionale, prezentat în detaliu în subcapitolul 3.2.3, în vederea diagnosticării fenomenului descris.

4. Se transpune modelul propus într-un program FORTRAN care se rulează pe calculatorul Felix C-256 implementînd setul de date obținute experimental.

5. Pe baza modelului utilizat și a datelor experimentale obținute se pot trage o serie de concluzii semnificative pentru sistemul de reacție luat în studiu.

a) Se releva manifestarea unei condiționări complexe, multiparametrice a aglomerării: debitul piridinei, dimensiunea particulelor, turajia agitatorului și gradientul termic dintre masa de reacție și mediul de temperare permit distingerea multidimensională a cazului de aglomerare de cel normal.

b) Factorul cel mai important în conducerea fără incidente a reacției este utilizarea unei dispersii fine microscopice a metalului, care asigură un mers rapid și uniform, lipsit de complicații. Are loc eliminarea timpului de inducție, este exclusă acumularea piridinei nereacționate și se poate asigura un gradient de temperatură ΔT redus între masa de reacție și agentul de răcire.

c) Acest gradient de temperatură, deși dependent de o gamă de factori hidrodinamici, de transfer termic și de reacție, poate fi considerat drept măsură a intensității momentane a procesului de metalare. Se impune concluzia că trebuie evitate intensități momentane mari în procesul de metalare.

d) Agitarea trebuie să fie eficientă pentru a asigura uniformitatea masei de reacție.

e) Parametrii, precum umiditatea din mediul de reacție, calitatea H₂P₂T-ului, vechimea suspensiei de sodiu etc., contrar așteptărilor, nu influențează apariția aglomerării.

7. Modelul analizei varianței propus este deosebit de util abordării unor sisteme nedeterministe la care apar două sau mai multe rezultate calitativ diferite :

a) Permite stabilirea suficienței parametrilor experimentali luați în considerare în vederea caracterizării "indivizilor" în vederea separării (discriminării) lor în clase.

b) Dacă discriminarea nu este posibilă datelor experimentale, fenomenul "catastrofic" este fie pur aleator, fie trebuie lărgită gama parametrilor studiați.

c) Modelarea permite decelarea parametrilor esențiali și eliminarea celor redundanți, precum și decelarea dependențelor față de mărimea parametrilor.

8. S-au efectuat sinteze de sedare a piridinei cu urmărirea prin spectru RES a intermediarilor radicalici. S-au găsit specii radicalice de tip bipiridilic în concentrație masivă care explică consumul ridicat de sodiu în reacție.

9. Aceste date experimentale sprijină un mecanism de reacție la sodare conform căruia formarea bipiridilului are loc la sodare fiind urmată de sodarea și a acestuia. Se prezintă o schemă a mecanismului probabil.

10. Se studiază prin metoda simulării pe calculator cinetica reacției de oxidare în condiții pseudoomogene și semicontinue. Se urmărește definirea condițiilor în care concentrația intermediarilor hidroperoxidici și peroxidici se menține în limite de concentrații nepericuloase.

11. Rezultatele simulărilor, care arată că există un mod de conducere al oxidării cu o acumulare modestă a speciilor periculoase, au fost confirmate experimental în cazul sistemului studiat.

12. În studiile efectuate s-a desprins deosebita utilitate a metodei modelării matematice și în rezolvarea unor probleme ce le pun tehnologiile chimice. În Anexă se propune o privire de ansamblu originală asupra metodei modelării, care constituie o preocupare permanentă a doctorandului.

13. Cercetările cuprinse în această lucrare au constituit parte integrantă a unor studii efectuate de un colectiv al Centrului de Chimie Timișoara (din care a făcut parte autorul), pentru realizarea fabricării indigene a 4,4'-bipiridilului, cu o tehnologie originală și cu performanțe superioare.

14. Elementele de originalitate ale brevetului de obținere a 4,4'-bipiridilului sînt: conducerea reacției în amestecul de solvenți HMPT-hidrocarbură, precizarea condițiilor tehnologice precum: dimensiunea particulelor de sodiu, timpul de introducere al piridinei, temperatura de lucru, intensitatea agitării pentru conducerea optimă a procesului de sodare, precizarea condițiilor de conducere a reacției de oxidare în deplină siguranță, separarea amestecului de reacție prin diluare cu hidrocarburi alifatice și filtrare, concentrarea prin evaporare și realizarea sării decuaternare în soluție de HMPT sau apă.



1. METODA MODELARII

1.1. Model și modelare - termeni polisemantici

Sînt puțini termeni utilizați cu o asemenea frecvență, în limbajul științific contemporan, ca cei de model și modelare : în revista de titluri "Current Contents" se pot găsi anual între 1000 și 2000 de utilizări ai lor chiar în titlurile lucrărilor științifice. Aceasta are de a face pe de o parte cu o modă, însă totodată și cu caracterul polisemantic al acestor termeni, pe care fenomenul de masă o și întreține.

Despre semnificația termenilor model, modelare s-au ocupat lingviști /101,107/, logicieni /102,103/, dar și cei care studiază modelele ca principalii utilizatori ai lor, ciberneticieni, ingineri /104,105,106/ (literatura citată constituie exemplificări). În cele ce urmează vom efectua o trecere în revistă a principalelor sensuri atribuite termenilor model, modelare - care să lămurească contextele în care sînt utilizați (de încercări de definiție ne vom ocupa în capitolul următor).

Termenul de model are o origine latină, "modulus" fiind diminutivul lui modus = măsură /106/. Termenul a evoluat avînd semnificații mai concrete (tipar, matriță), sau mai abstract (modul, în arhitectură) în paralel în limbile italiană, franceză, germană și engleză și în domenii ca tehnologia, arta, știința.

Primul și cel mai vechi sens al termenului este probabil cel de exemplu ideal, etalon /102/, adică obiect conform anumitor idei, anumitor prescripții pe care noi le formulăm, de exemplu : gaz ideal, sau în legătură cu comportamentul uman : elev ideal = elev model.

Alt sens este acela de imitație a unui lucru - sculptura este un model al obiectului sculptat, dar și obiectul este model pentru o sculptură sau pictură /102/: Relația de modelare apare aici simetrică.

Al treilea sens este cel de imagine a unui lucru, o copie, de exemplu o pictură, o fotografie etc.

Mai abstract este sensul de schită a ceva : a lua model la un lucru înseamnă a schița acel lucru.

Inrudit cu acest sens, însă cu completarea elementului de observație cu elemente imaginate, este cel de schemă a unui lucru, care nu este accesibil direct și complet. Astfel, avem modelele cosmologice ale lui Ptolemeu, Copernic, Einstein și modelele atomice ale lui Thomson, Rutherford, Bohr, în care elementele imaginate au un caracter mai mult sau mai puțin științific /105/.

Alt sens se referă mai degrabă la procese și nu la obiecte (reale sau ideale). Astfel se utilizează termenul de model în sensul de program, prescripție după care se desfășoară sau urmează să se desfășoare un proces complex, de exemplu un proces de producție, un proces de învățămînt, procesul de transformare a unei societăți /102/.

Pornind de la constatarea că ceea ce este esențial în descrierea modelului este un ansamblu de reguli de corespondență, un dicționar între două mulțimi de obiecte (sisteme), termenul de model s-a extins în mod deosebit pentru a reflecta raportul dintre teorii și entitățile cu care sînt în relație acestea.

Astfel, o teorie poate fi desemnată ca model a ceva, al unui sistem de entități /102/.

În modelarea teoriilor formalizate se utilizează probabil cea mai precisă accepțiune a termenului de model /104/. În acest sens un model este o entitate mulțimistă, care stă într-o relație specială cu o teorie abstractă, de obicei formalizată axiomatic. Un asemenea model se numește model semantic. Modelele lui Beltrami, Klein, Poincaré, ale unor geometrii neeuclidiene, introduc utilizarea modelelor de acest fel în matematică, cele ale lui Frege, Russel în logică, consacîndu-le în studiul sistemelor deductive. Vom exemplifica aici pe scurt cu modelul lui Poincaré, al unei geometrii neeuclidiene a planului printr-un semiplan euclidian. Dicționarul ce se stabilește între elementele realizării și ale modelului este următorul :

Realizare	Model
planul neeuclidian	semiplan euclidian fără dreaptă de delimitare D
dreapta neeuclidiană	semicerc cu centrul pe D
punctul neeuclidian	punctul din semiplan
unghiul dintre două drepte	unghiul dintre două semicercuri

etc.

Lista dicționarului se poate continua pentru toate elementele ce constituie o geometrie, de asemenea se poate găsi echivalentul multor teoreme care nu depind de axioma paralelelor. Ceea ce este însă important de arătat, este că în acest model se pot duce mai multe "drepte" printr-un punct exterior unei drepte, care să nu aibe nici un punct comun cu dreapta inițială, ceea ce corespunde cu cerința axiomei paralelelor în geometria neeuclidiană a lui Lobacevski. Acest model demonstrează prin însăși faptul că există, că sistemul axiomatic al geometriei neeuclidiene hiperbolice este necontradictoria, dacă geometria euclidiană este necontradictorie.

Einstein considera că modelul geometriei euclidiene constă din regulile de comportare cu corpurile practic rigide /102/, ceea ce constituie deja o mică deplasare a sensului față de definiția modelului semantic de mai sus.

Efortul de a impune această viziune asupra modelării și în afara domeniilor amintite nu a avut succesul scontat /104/ din cauza faptului că se utilizează modele și în domenii ale cunoașterii mult mai puțin formalizate.

Semnificația termenului de model în științele naturii, științele tehnice, medicale sau sociale este într-un anumit sens opusă celeia de model semantic. După cum dezvăluie G.Klaus /103/, ea poate fi caracterizată ca fiind generalul, model al particularului, în timp ce ca model semantic al unui sistem formalizat ea este o particularizare care dovedește coerența referentului. În științele naturii, tehnice, medicale, sociale se utilizează termenul de model în sens de obiect, deseori sistem, concret sau abstract ajutător, care reprezintă obiectul real sau posibil. Această substituție implică o idealizare a fenomenului modelat, însă spre deosebire de modelul semantic, orientarea nu este aceea spre o teorie în primul rând, ci spre o descriere idealizată a fenomenului concret, cu tendință de autonomizare. Modelele se întrepun între lumea reală și teorii /104/. Modelele și modelarea joacă un rol de acest fel și important, de exemplu, în teoria probabilității și în teoria generală a sistemelor (față de care sînt necesare o serie de precizări ce constituie conținutul subcapitolului 1.4 din Anexa I).

Deși pare oarecum omogenă, viziunea, în diversele ramuri ale științei, dar și în timp, asupra modelelor și a rolului lor,

este foarte diferită, legată de context. Factorii care relatează aceste noțiuni sînt /104/ :

- domeniul : științele fizice, biologice, sociologice, tehnologia
- maturitatea teoretică a domeniului
- paradigma adoptată

Cităm ca ilustrare a acestei idei, și restringîndu-ne aria la științele naturii și tehnice, digresiunea lui Boltzmann din 1892 /108/ despre tipurile de modele utilizate în fizică :

- modele mecanice, suprafețe optice de unde, suprafețe termodinamice din gips, mașini de unde de toate felurile
- aparate pentru aflarea valorilor integralelor unor ecuații diferențiale, valabile în egală măsură pentru fenomene greu de observat cît și pentru cele ușor de observat
- modele abstracte, existența doar în gîndire, analogii abstracte, de genul celor care l-au ajutat pe Maxwell la elaborarea teoriei unitare a cîmpului electromagnetic.

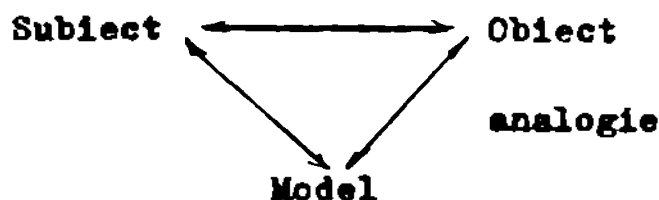
În încheiere îl cităm pe V.V.Malimov /142, pag.16/ care caută răspuns la întrebarea despre sensul modelelor (referindu-se la modelele matematice ale sistemelor vag, rău definite, pe care le consideră sisteme supuse modelării prin excelență) : "aceste modele facilitează înțelegerea sistemelor mai bine decît dacă acestea ar fi expuse doar verbal, la acele persoane care au o anumită capacitate intelectuală. Aceasta se datorează desigur faptului că limbajul matematic în general, iar acela al ecuațiilor diferențiale în mod deosebit, au un grad foarte înalt de generalitate. La un cercetător care dispune de acest limbaj se formează instantaneu o serie de asociații mentale, cu situații analoge, bine cunoscute, care sînt descrise de ecuații de acest tip. Modelul matematic are astfel un loc important între reprezentările de care dispune cercetătorul, această reprezentare fiind exprimată însă de limbajul matematic. Aceasta poate incita pe cei care nu dispun de acest limbaj, pentru care este o "limbă străină" și care prezintă următorul punct de vedere : de ce să vorbim și să gîndim într-o limbă străină ? "

1.2. Definiții

În domenii restrinse, precum teoria sistemelor deductive (logică, matematică), sau în teoria similitudinii, noțiunile de model și modelare au un sens precis. Totuși nu există o teorie coerentă a modelării în general și deci nici nu există un consens în ceea ce privește definirea modelelor, a procedurii modelării în general. Situația poate fi caracterizată de faptul că teoria modelării încă nefieșegată, se află în faza creativă, euristică.

Sistemele de definiții întâlnite în literatură se opresc fiecare cu mai multă insistență asupra unui sau altui aspect. Sperăm că prin alăturarea lor să obținem o imagine cât mai generală asupra ceea ce constituie modelarea = o importantă metodă gnosologică.

A. În cartea logicianului G. Klaus "Wörterbuch der Kybernetik" /103/ (lucrare inclusă și în enciclopedia Ullmann's /109/), definiția modelării este generalizată într-un cadru cibernetic. Modelarea este o relație ternară de natură informațională : sînt implicate obiectul modelării (referență) /118/, subiectul (cine) și modelul :



Modelul se bazează pe relația de analogie = corespondență limitată, parțială a funcțiilor, structurii și/sau comportamentului, ori o reprezentare limitată între obiect și model.

Modelul trebuie să fie mai accesibil, mai puțin complex și să permită concluzii asupra obiectului.

B. În lucrarea lui S. Marcus din cartea "Semantica și semiotica" /107/, se dă o definiție a "funcției gnosologice a modelului", remarcabil de analitică în ceea ce privește momentele demersului modelării. Cităm :

"Fiind dat un obiect A, un alt obiect B, este un model al lui A dacă sînt îndeplinite următoarele condiții :

- a) Există o analogie între B și A, cu alte cuvinte B îndeplinește o funcție iconică în raport cu A.

- b) Obiectul B poate fi investigat prin cel puțin o metodă care nu este compatibilă cu natura lui A, fapt care impune o anumită eterogenitate a lui B în raport cu A.
- c) Există cel puțin o metodă de tipul afirmat la punctul b), în raport cu care investigarea lui B conduce la concluzii netriviale, există o descriere netrivială între elementele de intrare și ieșire în investigarea lui B prin metoda considerată.
- d) Concluziile relative la B (vezi c)) au o anumită relevanță în raport cu A.
- e) Obiectul B are o capacitate de autonomizare și deschidere, el poate fi conceput independent, poate părăsi funcțiile sale a), b), c), d) relativ la A și dobîndi funcții similare în raport cu un al obiect A".

Autorul înțelege analogia în sens de asemănare, făcînd o trimitere la clasificarea semiotică - iconic, indicial, simbolic. Cerința de analogie, respectiv de eterogenitate, sînt interpretate ca producînd o "tensiune dialectică" în model, fiind momente contradictorii. Relația de modelare, caracteristicile de analogie-eterogenitate-relevanță-autonomizare este definită ca o relație potențială între obiect și model nefiind intrinseca lui A și lui B. Este o relație a posteriori, în sensul că trebuie identificate trăsăturile a-e pentru a conchide că B este un model a lui A, diferențiindu-se astfel de relațiile logice. Acest sistem de definiție nu precizează explicit funcția și aportul subiectului.

C. Definiția dată de M. Botez în lucrarea /110/ precizează că procesul de modelare presupune o mulțime abstractă care include

- un observator (subiect, autor de modele) simbolizat cu H
- un obiect A care este supus modelării
- o procedură sau un operator de modelare M
- un adresant G, celui cărui i se adresează expunerea.

În continuare, autorul specifică că un model notat A^H este obiectul obținut prin relația

$$A^H = M(A H)$$

dacă prin studiul lui $A^{\mathbb{M}}$ se obțin informații referitoare la A care sînt considerate relevante. Obținerea de informații relevante se face cu ajutorul operatorului de modelare inversat M^{-1} care permite definirea unei măsuri a modelării :

Fie U mulțimea de obiecte $U = \{A\}$ modelate și $U_H^{\mathbb{M}}$ mulțimea reprezentărilor posibile ale lui U pentru H . Se asociază o distanță pe U notată cu ρ_H , prin care U devine un spațiu metric. În acest caz spunem $A^{\mathbb{M}} = M(A, H)$ ($A^{\mathbb{M}}$ este un model al lui A pentru H), dacă fiind dat $\varepsilon_H(A) > 0$ avem

$$\rho_H(M^{-1}(A^{\mathbb{M}}|H), A) < \varepsilon_H(A)$$

Această definiție permite în plus, prin descrierea compunerii operatorilor, trecerile de la un punct de vedere la altul : retorizarea unui model, prin care se înțelege compunerea operatorului de modelare cu un nou operator de retorizare, ceea ce înseamnă "traducerea" în diverse limbaje, apoi definirea unui șir (convergent) de modele ca un procedeu complex de modelare prin aproximații succesive (vezi de exemplu quasilinearizarea - subcapitolul 1.7).

Această definiție permite și delimitarea domeniului modelelor, modelării : nu orice obiect este un model ; ca un obiect $A^{\mathbb{M}}$ să fie considerat un model al lui A trebuie să existe un observator și un operator (procedeu) de modelare astfel ca să poată fi recunoscut caracterul de model al lui $A^{\mathbb{M}}$.

În modelele din științele naturii și tehnice se utilizează deseori reprezentări ale realității prin prisma unui observator obiectivizat. Exemple : descrieri, modele simbolice, matematice, prin probleme. Alteori se practică în modelare un punct de vedere declarat subiectiv, se obțin modele prin distorsionări, prin descrieri parțiale, prin exemple, iar selectarea părților sau a exemplilor este dictată de preferința personală a observatorului. În această categorie se poate include modelarea personală și individuală a realității, întâlnită mai ales în creația artistică.

Uneori situația se complică prin necesitatea considerării adresantului C real, sau imaginar. Modelul $A^{\mathbb{M}}$ devine $A_G^{\mathbb{M}}$ prin aplicarea unui operator de retorizare (traducere) :

$$A_G^{\mathbb{M}} = R_G^H(A^{\mathbb{M}}) = (R_G^H)(A, H)$$

Forme uzuale ale retorizării sînt cele prin retorizatorul universal - limbajele naturale - orice model teoretic sau simbolic poate fi tradus în mulțimi de propoziții, descrieri, într-o anumită limbă ; se mai utilizează retorizare prin cartele, diagrame și, evident, prin matematizare = limbaj matematic.

Retorizarea implică uneori o deformație în plus efectuată conștient sau inconștient. În acest context se poate arăta că disocierea într-o matematizare propriuzisă și doar o retorizare matematizantă se impune și justifică prin rezultatele obținute. Traducerea în limbaj matematic sau formalizat complică uneori inutil, fără a aduce nici un surplus de pătrundere și înțelegere a fenomenului.

În cadrul acestei lucrări se ajunge la următoarea imagine asupra pluralității modelelor asociabile unui obiect (fenomen, problemă).

Diversitatea modelelor poate proveni

- de la multitudinea observatorilor

$$M(A H_1) \neq M(A H_2) \quad \text{dacă} \quad H_1 \neq H_2$$

- de la multitudinea operatorilor (procedurilor) de modelare (chiar la același observator)

$$M_1(A H) \neq M_2(A H) \quad \text{dacă} \quad M_1 \neq M_2$$

- de la diversitatea procedeelor de retorizare. Unul și același observator poate construi un model utilizînd același procedeu de modelare, retorizîndu-și modelul pentru diverși adresanți, obținînd astfel diverse modele

$$R_{G_1}^H M(A H) \neq R_{G_2}^H M(A H) \quad G_1 \neq G_2$$

Acest sistem de definiții lasă deschisă problema procedurii (operatorului) de modelare, nu lămurește aspectele legate de asemănarea, respectiv analogia obiect-model și de asemenea nu lămurește explicit asupra finalității modelelor. Avantajul acestei definiții este determinarea cantitativă a relevanței modelului, o tratare formalizată a pluralității modelelor referitoare la un obiect, includerea adresantului ; în modul

acesta face din relația de modelare o relație cuaternară.

D. W.W.Kafarov în cartea "Kybernetische Methoden in der Chemie und chemischen Technologie" /111/ înțelege prin modelare "o metodă de mînuire practică și teoretică a sistemelor, la care nu este analizat sistemul propriuzis ci un sistem ajutător, artificial sau natural (un quasistem), care se află într-o corespondență obiectivă, determinată cu sistemul modelat, pe care îl poate înlocui în anumite etape (faze) ale procesului de cunoaștere. Prin cercetarea modelului se obțin doar informații esențiale despre sistemul propriuzis".

În această definiție se utilizează noțiunile de sistem și informație într-un sens intuitiv.

Autorul consideră important

- că analogia este de natură obiectivă,
- că scopul modelării este cunoașterea,
- că această cunoaștere este parțială, dar "esențială".

E. În cartea "Identificarea sistemelor, estimarea parametrilor și stărilor pentru sisteme tehnice, economice și biologice" /112/, F.Eykhoff dă următoarea definiție pentru model - o reprezentare a aspectelor esențiale ale unui sistem existent (sau a unui sistem ce urmează a fi construit), care prezintă cunoștințele asupra aceluși sistem sub o formă utilizabilă. Se precizează că sistem înseamnă o colecție de obiecte aranjate într-o formă ordonată care într-un anumit sens este dirijată spre un scop sau o țintă.

Definiția este succintă, utilizează însă noțiuni cu implicații largi : modelul este o reprezentare (în sens matematic sau doar semiotic ?) a aspectelor esențiale (aici se ascunde subiectul care decide ce este esențial și ce nu). Completarea că obiectul modelat poate fi real, sau urmează a fi construit, este salutară. Autorul analizează în continuare procesul de modelare, distingînd aspectele structurale ale modelului (care de obicei înglobează cunoștințele a priori) și pe cele obținute a posteriori prin măsurători, menite să ajusteze, estimeze parametrii și starea modelului. Autorul arată că această separare deși foarte utilă în analiza modelelor, nu poate fi deseori tranșată în mod net : o valoare a posteriori zero a unui parametru poate implica o modificare (simplificare) a structurii. Termenul de structură nu este definit.

Aici trebuie făcută o remarcă importantă : avântul deosebit pe care îl cunoaște utilizarea modelelor (mai ales a celor matematice) în știința contemporană, se datorează tocmai facilităților deosebite în tehnicile (numerice) de estimare a parametrilor modelelor, datorită dezvoltării în ultimele decenii, a calculatoarelor electronice digitale. În acest sens trebuie citate o serie de lucrări de modelare matematică /111-115/, care constituie colecții de algoritmi, pentru estimarea parametrilor unor modele în calculatoarele digitale rapide (subiectul a constituit tema referatului nr.2 al doctorandului).

Acest impact al calculatoarelor asupra metodei modelării, a modificat totodată repertoriul de structuri posibile, utilizabile. Modele care înainte nu aveau nici o valoare, datorită faptului că cereau un timp de calcul insurmontabil, devin operante.

F. În lucrarea lui H.Nurmi /104/ se face distincții între modelele semantice utilizate în matematică, logică, lingvistică și modelele obișnuite utilizate în celelalte științe (vezi și subcapitolul 1.1). Modelele obișnuite se împart în două categorii : în modelele-obiect și modelele-teoretice.

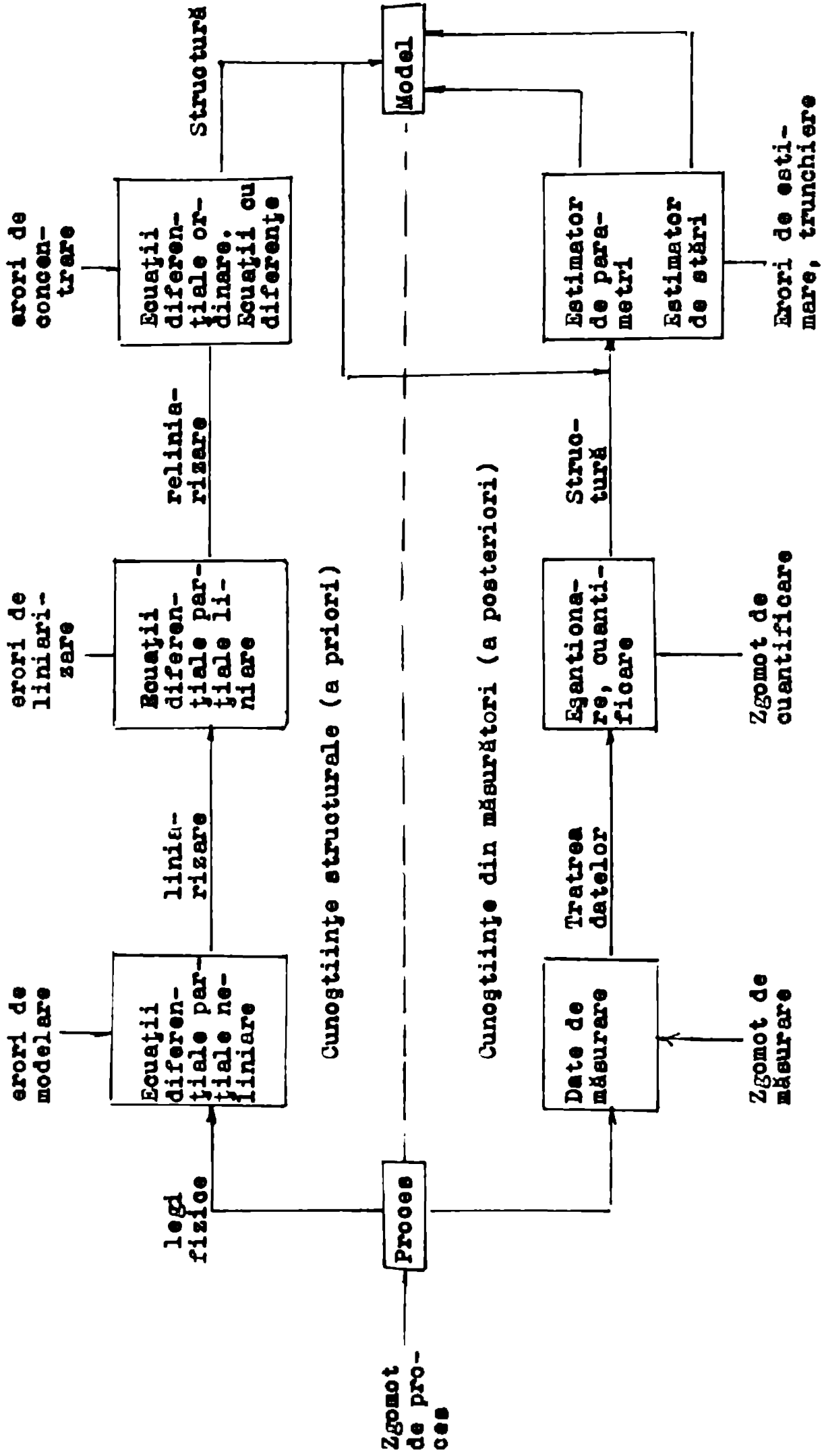
Modelele obiect sînt reprezentări ale unor aspecte sau părți ale unor lucruri reale sau imaginare. Investigarea modelului în locul referentului se face din motive de economie de timp, resurse sau din considerente etice. Factorul crucial îl constituie relația denumită "analogie" între obiect și model.

Uneori această analogie se poate descrie în termenii morfismelor, condiția este ca obiectul și modelul să fie mulțimi structurate.

Experimentarea pe modelul-obiect se face cu folosul maxim cînd modelul este inclus într-o teorie. Modelul-obiect împreună cu teoria în care este inclus constituie modelul teoretic : găsirea modelului-obiect și apoi includerea sa într-o teorie.

Exemplu : modelul atomic al lui Rutherford - care a necesitat postulatele lui Bohr ca să devină un model teoretic. Practic cele două faze sînt de obicei concomitente, indistinctive. În funcție de teoria în care se înglobează se obțin :

- modelele-obiect + teoria probabilităților = modele probabilistice



Procesul de modelare (după Eykhoff /112/)

- modelele-obiect + statistică = modele statistice
- modelele-obiect + matematică = modele matematice

G. "Introducerea în Cibernetică" a lui R. Ashby /116/, tratează problemele de modelare, cu referire la sisteme tehnice și biologice, pe baza conceptelor matematice de izomorfism respectiv homomorfism. Vom începe prin citarea definițiilor, noțiunilor, așa cum sînt date în algebră /117/ :

"O mulțime M în care sînt definite o mulțime de operații n -are pentru diferiți n , se numește algebră universală".

Numim homomorfism sau aplicație homomorfă de la algebră universală \mathfrak{A} în algebra universală \mathfrak{A}' o aplicație univocă care are proprietatea că păstrează toate operațiile în următorul sens, dacă :

$$\mathfrak{A} \ni a_1 \xrightarrow{\chi} a_1 \chi = a'_1 \in \mathfrak{A}' \quad i = 1, 2, \dots, n$$

atunci pentru orice operație n -ară $\omega \in \Omega$ și corespondența ei $\omega' \in \Omega'$ avem :

$$\begin{aligned} (a_1 a_2 \dots a_n) \omega &\longrightarrow [(a_1 \dots a_n) \omega] \chi = [(a_1 \chi)(a_2 \chi) \dots (a_n \chi)] \omega' \\ &= (a'_1 a'_2 \dots a'_n) \omega' \end{aligned}$$

deci aplicația univocă χ este homomorfism $\chi : \mathfrak{A} \longrightarrow \mathfrak{A}'$, dacă imaginea prin χ a compunerii ω de elemente este egală cu compunerea imaginilor acelor elemente prin operația ω' , corespunzătoare lui ω , ceea ce este adevărat pentru toate perechile de operații corespunzătoare ω, ω' din mulțimile Ω și Ω' .

R. Ashby concretizează aceste relații algebrice la relații între mașini adică sisteme dinamice arătînd că două mașini sînt izomorfe dacă o transformare biunivocă a stărilor (de intrare și ieșire) ale uneia dintre mașini în stările celeilalte, transformă o reprezentare (canonică) a uneia în cealaltă. Transformarea biunivocă poate fi o simplă reetichetare, poate îmbrăca însă diferite grade de complexitate (aviz metoda coordonatelor normale din fizică-matematică).

Doă mașini mai pot fi legate de asemenea și printr-un homomorfism. Acesta are loc atunci cînd mașina mai complexă poate fi redusă la o formă care este izomorfă cu o mașină mai simplă, printr-o transformare univocă într-un singur sens.

In continuare prezentăm într-un tabel sinoptic al trăsătu-

rilor definatorii ale modelelor așa cum rezultă din definițiile date. Pe orizontală sînt trecuți autorii, iar dedesubt trăsăturile conceptului de model luat în considerare. Trăsăturile identice sau echivalente se găsesc pe aceeași linie (vezi pag. 113).

1.3. Despre analogie

După cum reiese din capitolul precedent, în cele mai multe definiții, la baza modelării stă analogia ce există între obiectul model și referent. În alte cazuri această relație este concepută ca procedură sau operator /110/, ori în termeni de morfisme /116/ fiind vorba în esență de același lucru.

Termenul de analogie are o istorie lungă. El a fost utilizat la început în matematică și avea un conținut precis, cantitativă desemnînd egalitatea raportului. Cuvîntul era folosit deci pentru a exprima nu egalitatea termen cu termen, ci egalitatea raportului :

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d} \quad \text{de obicei } a \neq c, b \neq d$$

Curînd termenul a pătruns în filozofie unde a desemnat asemănarea la lucruri care aparțin unor genuri diferite (Aristoteles, Topice A 108a). Analogia este folosită în scopuri juridice, teologice, iar apoi pătrunde tot mai mult și în raționamentul științific, în cele mai diferite ramuri ale sale. O trecere în revistă ale acestor ramuri și al modului cum analogia este folosită ca metodă euristică o constituie capitolele II și III ale lucrării lui Ed. Nicolau /105/, "Analogie, modelare, simulare cibernetică".

Analogia este relația crucială dintre model și obiectul modelat. Este un concept general care desemnează similaritatea între obiecte abstracte și/sau materiale. După M. Runge /104/ analogia este de două feluri : analogie substanțială (de substanță) cînd obiectele au în comun unele proprietăți obiective (vezi modele de similitudine) : analogia formală, cînd există

Elemente de definiție ale modelelor, ale modelării în general

O.Klaus	S.Marcus	M.C.Botes	V.V.Kafarov	F.Eykhoff	R.Nurmi	R.Ashby
/103/	/107/	/110/	/111/	/112/	/104/	/116/

Ordinul rela- ției	ternară	binară	cuaternară	binară	binară	binară
Termenii re- lației	O - obiect H - model S - subiect	A - obiect B - model	A - obiect A* - model H - subiect G - adresant	S S*	S R	S ₁ S ₂ a ₁ a ₂

Natura termenilor	obiecte	obiecte	obiecte	sisteme	sisteme	obiecte	sisteme
Natura relației	analogie, limitată	analogie iconică	operator procedură	corespondență parțială	reprezentă- re parțială	analogie morfiame	morfiame
Scopul	informativ	cunoștințe	informații	minuirea prac- tică și teore- tică a siste- melor	proiectare reglare	economi- sire timp bani	simplig ficare

Alte caracte- ristici	eterogen netrivial relevant <u>autonomie</u> a posteriori potențială	relevant nu orice obiect model	obiectivă	cuantificare		
--------------------------	---	---	-----------	--------------	--	--

accesibil simplificat		retorizare cuantificare <u>pluralitate</u>	utilizabil simplu <u>Structura</u> parametrii			
--------------------------	--	--	--	--	--	--

avantajul unui domeniu avansat				avantajul unui domeniu avansat	relație simetrică	
--------------------------------------	--	--	--	--------------------------------------	----------------------	--

o corespondență între unele din proprietățile lor în ceea ce privește forma (morfismele sînt astfel de asemănări ale formei), chiar cînd conținutul este diferit.

Dacă obiectele considerate se pot concepe ca mulțimi, atunci se poate face o analiză a gradului de analogie și anume : cînd între mulțimea ce reprezintă obiectul S_1 și mulțimea ce reprezintă modelul S_2 se stabilește o relație, vorbim de analogie pur și simplu. Cînd se poate defini o aplicație (relație univocă) $f : S_1 \rightarrow S_2$, putem vorbi de o analogie funcțională, cînd aplicația este injectivă (biunivocă), putem vorbi de o analogie injectivă. Desigur că aceste transformări sînt interesante cînd mulțimile S_1 , respectiv S_2 sînt structurate (nu neapărat algebric-axiomatic). Atunci transformarea funcțională care prezervă relațiile și operațiile pe S_1 respectiv S_2 , se numesc homomorfisme (vezi definiția algebrică în capitolul 1.2 al Anexei), analogia este homomorfică. Un caz special, simetric, care presupune funcția f bijectivă duce la analogia izomorfică.

Datorită faptului că stabilirea unui izomorfism sau a altui morfism ce conservă structura, cere cunoașterea fie a structurii ambelor obiecte S_1 și S_2 , fie a totalității perechilor intrare-ieșire (teate cunoaștințele despre obiectele din relația de modelare), modelele bazate pe astfel de relații strînse nu sînt deseori cele mai eficiente. Astfel, problema nu este de a maximiza gradul de analogie între model și obiect /104/, ci mai degrabă de a construi un model optim din punctul de vedere al datelor disponibile.

Arta construirii de modele constă în aceea de a ordona într-un mod (deseori) intuitiv obiectului modelat niște obiecte (matematice, de preferință), astfel ca să se regăsească unele din proprietățile ale obiectului inițial în proprietățile modelului. Această asemănare se extrapolează apoi, și pentru alte proprietăți noi găsite la model.

În legătură cu metoda analogiei trebuie citată următoarea idee critică, limitativă, formulată foarte clar încă de Avicenna (citată după /105/) : " Concluzia prin analogie nu are caracterul de necesitate, deoarece afirmația bazată pe asemănare se poate opune alteia, bazată pe altă asemănare, fiindcă există multe lucruri asemenea dintr-o privință, dar diferite dintr-o serie de alte privințe. Într-una din privințe asemănarea ar fi corectă, sau poate fi corectă, dar în celelalte va fi incorectă. Ana-

logia poate strage atenție și insufla îndoială, dar nu stabilește veracitatea".

Adevărata valoare a analogiei (care se bazează pe relația de asemănare esențialmente netranzitivă - două lucruri asemenea cu un al treilea nu trebuie să fie asemănătoare) este cea euristică, de a sugera legături, demonstrarea lor rămâne în sarcina altor metode (științifice). Totuși științele de sinteză, cum ar fi cibernetica sau modelarea transpun pe alt plan vechile procedee analogice, după cum precizează E.Nicolau /105, pag.70/.

1.4. Modelarea și teoria sistemelor

În definițiile modelării (capitolul 1.2) se observă că unii autori consideră relația de la obiect la obiect /103,104, 107,110/, alții de la sisteme la sisteme /111,112,116/. Situația se complică încă dacă luăm în considerare definițiile date de diverși autori sistemelor, obiectul recentei teorii generale a sistemelor.

L.von Bertalanffy, inițiatorul teoriei sistemelor /121/, consideră că un sistem este un complex de elemente în interacțiune (definiția intuitivă a sistemului).

I.Forrester /122/ consideră un sistem o grupare de elemente care acționează împreună în vederea atingerii unui scop, exemplificând cu un ceas, un automobil, o economie națională, în timp ce un model este un înlocuitor al unui obiect sau sistem supus studiului.

În cartea lor, E.A.Zadeh și E.Polak /125/ înțeleg prin sistem totalitatea relațiilor de intrare-ieșire care îi sînt proprii, definiție adoptată și de R.Ashby /116/.

R.Unbehauen în /119/ consideră sistemul un model matematic care poate fi utilizat într-un mod foarte general la investigarea unor obiecte (tehnice).

A.Carabulea /120/ constată că noțiunea de sistem este primară și nedefinită încă sub formă cuprinsătoare. Modelul și modelarea o definește independent de noțiunea de sistem, ca o reproducere la scară sau simbolică a unei părți a realității, a

unei mulțimi de evenimente, o teorie, cu scopul testării comportamentului acestora.

C.Penescu definește în /123/ sistemul ca model al unor colecții mai mari sau mai mici de obiecte naturale sau artificiale, în timp ce un model este considerat un obiect creat de om asemănător cu un obiect natural.

În cartea lui M.Tertisco și P.Stoica /124/ prin modelare se înțelege identificarea sistemelor.

În articolul său, M.C.Botez /118/, descrie în modul următor proprietățile ne-sistemice : tot ce este liniar, necircular, uniform, monodimensional, analitic și izolat. Negarea oricăreia din aceste calități duce la apariția caracterului sistemic.

Definițiile considerate se pot ordona după cum urmează : unii autori consideră noțiunea de sistem primară și îi atestă un sens intuitiv, concret /112,116,121,122,124/. În aceste condiții sistemul este un referent pentru alt sistem care îl modelează (semn iconic dar și simbolic). În acest sens, demersul de identificare a sistemelor poate fi conceput ca modelare a sistemelor, deoarece se obțin reprezentări ale sistemelor.

Alți autori /111,119,123,125/ consideră noțiunea de model primară, identificând-o chiar cu aceea de produs /123/. Pentru definirea sistemelor pornesc de la faptul că discuția despre sisteme are loc asupra reprezentării acestora, modelul lor. Ilustrăm această idee cu definiția dată de R.S.Kalman și coautori /126/ sistemelor dinamice : "Un sistem dinamic Σ este un concept matematic complex definit prin următoarele axiome :

a) este dată mulțimea de timp T , o mulțime de stare X , o mulțime Ω a valorilor de intrare U , o clasă a funcțiilor de intrare admise $\Omega = \{ \omega : T \rightarrow U \}$, o mulțime a valorilor de ieșire Y și o clasă a funcțiilor de ieșire $\Gamma = \{ \gamma : T \rightarrow Y \}$.

b) direcționarea timpului : T este o submulțime ordonată (natural) a mulțimii numerelor reale :

c) spațiul de intrare Ω satisface următoarele condiții :

1 - netrivialitate : Ω este diferit de mulțimea vidă

2 - concatenarea intrărilor : un segment de intrare

$\omega(t_1 t_2]$ este $\omega \in \Omega$ restrins la $(t_1 t_2] \cap T$. Dacă

$\omega, \omega' \in \Omega$, $t_1 < t_2 < t_3$ atunci există $\omega'' \in \Omega$,

astfel încât $\omega''(t_1 t_2) = \omega(t_1 t_2]$ și $\omega''(t_2 t_3) = \omega'(t_2 t_3]$;

d) este dată o funcție de tranziție a stărilor

$$\varphi: T \times T \times X \times \Omega \rightarrow X$$

a cărei valoare este starea $x(t) = \varphi(t, \tau, x, \omega) \in X$ rezultată la $t \in T$ din starea inițială $x(\tau)$ și timpul inițial $\tau \in T$ sub acțiunea intrării $\omega \in \Omega$ cu următoarele proprietăți :

- 1 - direcționarea timpului : φ este definită pentru toate $t \geq 0$ dar nu în mod necesar pentru $t < 0$;
- 2 - consistența $\varphi(t, \tau, x, \omega) = x$ pentru $\forall t \in T, \forall x \in X, \omega \in \Omega$;
- 3 - compoziția pentru oricare $t_1 < t_2 < t_3$ avem :

$$\varphi(t_3, t_1, x, \omega) = \varphi(t_3, t_2, \varphi(t_2, t_1, x, \omega), \omega)$$

- 4 - cauzalitate : dacă $\omega, \omega' \in \Omega$ și $\omega(\tau, T) = \omega'(\tau, T)$ atunci : $\varphi(t, \tau, x, \omega) = \varphi(t, \tau, x, \omega')$.

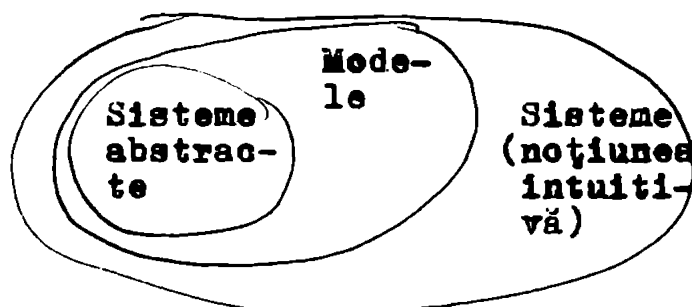
e) există o funcție de ieșire $\eta: T \times X \rightarrow Y$ care determină mărimea de ieșire $y(t) = \eta(t, x(t))$. Tranziția $[\tau, t] \rightarrow Y$ dată prin $\sigma \rightarrow \eta(\sigma, \varphi(\sigma, \tau, x, \omega))$ este un segment de ieșire.

Asupra acestei definiții autorii remarcă :

"Noțiunea de sistem dinamic așa cum a fost definită mai sus este de departe foarte generală. O astfel de definiție este necesară pentru stabilirea terminologiei, pentru a analiza și prezice conceptele și pentru a înțelege esențialul dintr-o diversitate de aplicații, dar nu este suficient de coerentă pentru a susține un set de teoreme matematice fundamentale sau deducții practic folositoare. Pentru a construi teoreme matematice corecte și aplicații interesante trebuie să particularizăm și să impunem structuri suplimentare".

Am insistat asupra acestei definiții deoarece în subcapitolul 3.4 se dezvoltă modelul unui sistem dinamic.

Considerăm că relația dintre sisteme și modele poate fi lămurită prin următoarea diagramă :



Aria noțiunilor de sistem și model care arată că sistemele abstracte sînt modele ale sistemelor în sens larg.

Teoria generală a sistemelor este o disciplină în impetuasă dezvoltare realizările căreia sînt deosebit de importante și pentru teoria modelării. În subcapitolul 1.7 al Anexei au fost incluse multe proprietăți sistemice utilizate la clasificarea modelelor.

1.5. Etapele modelării

Demersul modelării este un demers gnosologic complex care parcurge după P. Eykhoff /112/ următoarele etape :

1. - alegerea structurii modelului bazat pe cunoștințele de fizică, chimie, pe cunoștințele apriorice asupra sistemului ; apoi se alege scopul modelării. Găsirea unui model potrivit poate fi o problemă foarte dificilă, chiar într-un domeniu îngust de activitate.
2. - potrivirea parametrilor cu datele disponibile (estimarea). În toate situațiile realiste observațiile sînt influențate de erori, perturbații. Se apelează la metodele statistice pentru obținerea rezultatelor celor mai bune din datele disponibile.
3. - verificarea și încercarea modelului (se face deseori tot în cadrul estimării).
4. - aplicarea modelului în scopul pentru care a fost construit.

Etapele parcurse la modelarea matematică sînt expuse în lucrarea lui I. Rus /129/ ca fiind :

1. - formularea problemei de cercetare în limbaj descriptiv ;
2. - construirea modelului matematic corespunzător, etapă cu pronunțat caracter interdisciplinar, avînd ca rezultat prezentarea problemei în limbaj matematic ;
3. - studiul modelului matematic - o cercetare matematică ;
4. - interpretarea rezultatelor obținute din punct de vedere al problemei inițiale.

Acste liste nu constituie metodologii generale a modelării ci doar o ilustrare a demersului valabil într-un număr important de cazuri.

1.6. Clasificarea modelelor

În fața bogăției modelelor întâlnite în practică științifică actul de clasificare al acestora este pe cât de necesar și important, pe atât de complex. Criteriile de clasificare sînt în număr mare și se pot aplica asupra diverșilor termeni ai relației de modelare (capitolul 1.2). Criteriile propuse și utilizate în literatură, și clasele cele mai importante sînt redată sub formă de tabel (pag.).

În cele ce urmează se vor parcurge aceste clasificări și se vor da definiții, lămuriri, explicitări, exemplificări pentru diversele tipuri de modele.

Un prim criteriu este natura modelului. După acest criteriu deosebim modelele fizice /137,138,139,145/ (adică acelea realizate fizic și caracterizate de teoria similitudinii cu tradiții în inginerie) de cele denumite ideale /109/, simbolice sau abstracte /132/. Acestea se mai pot împărți în modele lingvistice, adică cele care utilizează limbaje (naturale sau artificiale) în construcția modelului și cele matematice. În prima categorie intră descrierile de model în limbaje naturale, ceea ce constituie o fază importantă în demersul oricărei modelări. Se pot utiliza însă și limbaje artificiale, limbajele de simulare, spre exemplu care facilitează implementarea anumitor probleme de modelare pe calculatoare.

Ca o clasă deosebit de importantă putem considera modelele matematice care sînt modele ideale, simbolice, abstracte și cea subcategorie a modelelor lingvistice care utilizează limbajul matematicilor în descrierea modelului /142/. Importanța modelelor matematice rezultă din următorul citat (Klaus /128/ : "Aplicabilitatea deosebită a matematicii se bazează pe abordarea teoretică atât a obiectelor mulțimiste (definite prin prisma teoriei mulțimilor) cît și a unor obiecte reale sau imaginare nedefinite și anume prin construirea unui model matematic. Pentru aceasta, acestor obiecte li se ordonează (în sens intuitiv și într-un mod univoc - reversibil) anumite obiecte matematice (care formează mulțimea A) în așa fel încît anumite proprietăți de bază ale acestor obiecte (legate de proprietăți intuitive ale lor) își găsesc reprezentarea în anumite operații, relații, funcții, submulțimi , , ... cu care se completează

mulțimea A . Apoi se tratează matematic modelul $M = A, \dots$ iar prin interpretarea inversă (retranslația) a concluziilor matematice se obțin informații noi despre obiectul inițial". Se precizează că modelul matematic nu trebuie să fie o structură cu axiome precizate riguros, cu atât mai puțin trebuie să aparțină unor structuri deja lămurite, bine cunoscute. Când însă avem de a face cu o structură, modelul matematic este totodată model al sistemului structural-axiomatic respectiv.

O clasificare asemănătoare se obține dacă se urmărește locul modelului între teorie și realitate /104/, clasificare care s-a prezentat în capitolul 1.2.

Corespunde viziunii sistematice asupra obiectelor de a distinge structura de funcționarea, comportamentul acestora /103,109, 112/. Ca stare se disting modelele structurale, care modelează structura, începând cu geometria obiectului, o fac intuitivă (modele în chimia structurală, în arhitectură etc.) constituind o unealtă ce sprijină capacitatea de vedere în spațiu a obiectelor. În unele cazuri și modelele fizice prin similitudine sînt modele structurale, deoarece asemănarea asigură p parte a condițiilor de unicitate /137/. Pe de altă parte, se disting modelele funcționale, de comportament. Acestea nu își propun să reconstruiască obiectul modelat în detaliile sale ci doar în cele funcționale, comportamentale. Este cazul celor mai multe modele abstracte.

O altă clasificare uzuală este după gradul de complexitate: se disting modele (ca de altfel și sisteme) simple, complexe, hipercomplexe (mari), sisteme ierarhice. Modelul și sistemul nu trebuie să meargă în paralel: există modele simple pentru sisteme hipercomplexe. În general, în istoria științei au existat de la început preocupări pentru cazurile simple, separabile, cu un grad redus de interdependență. În modul acesta s-au căutat și găsit legile diverselor domenii de cercetare. Recent a apărut interesul pentru situații mai complexe, cu interacțiuni multiple. A apărut necesitatea considerării sistemelor mari, complexe /121/. În paralel s-a trecut de la probleme bine definite, la probleme vagi (tratate în mulțimile vagi ale lui Zadeh) și chiar probleme rău definite /142/. Confruntarea cu acestea din urmă, conferă metodei modelării o valoare superioară, ea fiind principala metodă de abordare a lor. După cum arată Nalimov /142/ prin sistem mare, rău organizat se înțeleg sisteme în care trebuiesc luate în considerare

mulți factori (nu există factori preponderenți, dominanți). Astfel de sisteme sînt procesele tehnologice oarecare, creierul uman, societatea umană etc. Se speră că prin dezvoltarea teoriei mulțimilor vagi să se creeze o unealtă puternică pentru studiul unor astfel de modele.

Dacă clasificăm modelele după gradul de asemănare (analogie) existent între obiect și model avem modelele izomorfe, cu asemănarea cea mai mare, modelele homomorfe, cu un grad de asemănare mai avansat sau mai redus. Aceste noțiuni au fost definite în capitolul 1.2 al Anexei.

Modelele homomorfe sînt deosebit de importante atunci cînd se urmărește obținerea unor imagini simplificate sau simplificatoare despre o porțiune de realitate. În acest caz devine importantă considerarea constructorului de modele (subiectul), care este parte integrantă a procesului de modelare.

În funcție de relația dintre subiect și model se mai disting modelele externe, cele uzuale, adică modelul este exterior subiectului, și interne cînd modelul este interior subiectului. Omul ca ființă creatoare de modele, le crează mai întîi ca modele interne, ca apoi să le obiectiveze dîndu-le formă cu ajutorul unui limbaj sau realizîndu-le ca și modele fizice, proces care poate avea loc și ciclic, repetitiv, acționînd conexiuni inverse. Modelele interne pot apărea în afară de om, și în sisteme automate, la care reglarea (optimală) se face în funcție de abaterea unor parametri față de un model intern (de exemplu, ghidarea unei nave spațiale de aselenizare prin comenzi care depind de abaterea de la o traiectorie (model intern navei)).

În funcție de scopul urmărit de subiect în procesul de modelare se disting modele de cercetare, proiectare, reglare, optimizare. Pe modele construite pentru cercetare se urmărește obținerea unei interpretări a cunoștințelor sau măsurătorilor dobîndite [112], un câștig în înțelegerea fenomenului, se urmărește obținerea de indicii pentru continuarea investigației. Cînd se urmărește caracterizarea efectului de scară sau interacțiunea diverselor componente ale unei instalații cu ajutorul unor modele, scopul modelării este proiectarea instalației industriale.

Pentru obținerea unor instalații automatizate este necesară modelarea (matematică) a componentelor instalației, care devin numai în acest fel obiecte de reglare /128/. Comportarea reguletoarelor, respectiv proiectarea lor, se poate preciza doar prin confruntarea cu un model al obiectului automatizat. Când proiectarea sau reglarea se face cu urmărirea unui scop precis, exprimabil cantitativ (valoric), se pune problema optimizării, problemă care poate fi deseori tratată pe un model (când experimentările pe realizare sînt prohibitive) sau cu un model ca în metoda EVOP.

În continuare se prezintă acele categorii de modele care derivă din proprietățile sistemice ale obiectului model sau ale obiectului modelat. Este vorba apoi de clasificările modelelor matematice, avîndu-se în vedere natura variabilelor, a ecuațiilor etc.

După natura relațiilor dintre variabile se disting modele deterministe și nedeterministe. Cele nedeterministe se împart în stocastice, aleatoare și statistice.

Modelele deterministe sînt caracterizate în mod intuitiv de o dependență univocă a procesului (trecut și viitor), de o mulțime (de obicei finită) numită starea obiectului. Procesele deterministe sînt modelate cu prioritate de ecuații diferențiale ordinare care constituie un domeniu clasic, bine dezvoltat al modelării matematice. În /131/ se dă o definiție formalizată a procesului determinist (finit, dimensional, diferențiabil) în termeni de grup cu parametru. Pe lângă acestea există și procese deterministe infinite dimensionale, care recurg de obicei la modelarea prin ecuații cu derivate parțiale. În procesele semideterministe, ca de exemplu, procesele de transfer termic sau de difuzie (modelate tot cu ecuații diferențiale cu derivate parțiale) este posibilă prevederea viitorului pe baza cunoașterii ecuațiilor sistemului și a condițiilor inițiale și de frontieră, însă întoarcerea în trecut nu este posibilă.

Comportamentul nedeterminist este caracterizat printr-o dependență neunivocă a variabilelor proceselor. În modul acesta unei anumite situații, stări bine definite îi pot corespunde după un timp o multitudine de alte situații ce se caracterizează prin diverse probabilități (fenomene aleatoare). În cazul în care și variabila timp este implicată în astfel de fenomene se vorbește de modele stocastice. Când timpul nu este variabilă independentă se vorbește de modele statistice /109/. Fenomenele cu comporta-

ment nedeterminist sînt caracterizate (de obicei) prin diversele modele elaborate în cadrul teoriei probabilităților, a teoriei proceselor stocastice pe de o parte, pe de alta, modelele statisticii matematice (analiza de regresie, analiza varianței etc.).

Specificăm că nu există o legătură univocă între felul procesului (determinist sau aleator) și felul modelului utilizat în cercetarea acestuia. Deseori se caută relații univoce pentru valori medii ale fenomenelor aleatoare (stocastice sau statistice), dar se utilizează și modele aleatoare (metoda Monte Carlo) în rezolvarea unor probleme în sine deterministe (exemplu, calculul unor integrale).

Liniaritatea obiectului și a modelului constituie o proprietate importantă care deseori ușurează foarte mult, făcînd posibilă utilizarea unor reprezentări matematice. Proprietatea de liniaritate se poate defini după cum urmează : dacă o variabilă face parte dintr-un spațiu liniar, iar sistemul (modelul) este reprezentat ca și un operator, acest operator este "liniar" față de combinația liniară a variabilei ; simbolic :

$$f(a\bar{x} + b\bar{y}) = a f(\bar{x}) + b f(\bar{y})$$

Intr-un mod mai intuitiv : dacă se dublează intrarea într-un sistem și ieșirea devine și ea dublă, sau se aplică un semnal, apoi altul, iar la aplicarea sumei semnalelor se obține efectul însumat ; spunem despre sistem că este liniar.

Bunul renume al sistemelor liniare derivă de acolo că ecuațiile diferențiale liniare (de ordinul n sau vectoriale) au o teorie bine încheată și sînt principalul tip de ecuații diferențiale rezolvabil analitic. De asemenea este bine încheată teoria matematică a spațiilor liniare (spații vectoriale) de orice dimensiune și a operatorilor liniari (dintre care i-am amintit pe cei diferențiali). Față de această situație, sistemele (modelele) neliniare au o teorie mult mai puțin pusă la punct. De obicei nu este posibilă obținerea soluțiilor analitice și numai după răspîndirea calculatoarelor electronice a devenit posibilă abordarea numerică a unor astfel de sisteme. Bazîndu-se pe avantajele modelelor liniare sau/și pe posibilitatea transformării (aproximării) modelelor s-au propus diverse procedee de liniarizare, procedee ce se utilizează curent. Unul din acestea este procedeul datorat lui R. Bellmann

denumit quasiliniarizare, care transformă un sistem de ecuații diferențiale neliniare, în ecuații diferențiale liniare după metoda Newton-Raphson, iar apoi abordează calculul unor parametri ai modelului, precum și unii parametri de stare într-un procedeu iterativ /138/. Ca metodă de modelare uzuală cităm și metoda de aproximare în jurul unui punct de echilibru prin dezvoltare în serie (convergentă) a dependenței cu neglijarea termenilor superiori.

De asemenea este importantă distincția ce se face între sistemele liniare în variabile (de stare) și sisteme liniare în parametri. Ambele liniarități sînt de dorit, iar absența uneia sau celeilalte trebuie compensată prin metode diferite (ale analizei numerice în general).

După tipul de ecuații care constituie modelul matematic se disting cele analitice-algebrice, diferențiale sau integrale. Se utilizează și ecuații recursive, iar un tip important de aproximare a ecuațiilor diferențiale sînt ecuațiile cu diferențe finite. După numărul de variabile (parametri) implicați în ecuații se disting cazul unidimensional, cazul uniparametric, apoi cazurile multivariabil, multiparametric. Se utilizează și modele de dimensiune . Cînd discutăm de dimensiune este vorba de obicei de dimensiunea spațiului fazelor (stărilor).

După natura variabilelor se disting modelele discontinue (discrete), cînd mulțimea în care se modelează fenomenul este mulțimea numerelor naturale, sau o altă mulțime izomorfă cu ea. Reprezentările în calculator, deși utilizează numere cu virgulă flotantă, sînt de fapt reprezentări discrete, însă quasicontinue. Multe din reprezentările uzuale analitice presupun continuitatea. Termeni discontinuu, continuu sînt folosiți cu o semnificație diferită în terminologia proceselor, a utilajelor : este discontinuu un proces care are loc în șarje, continuu cel în care se introduc materiale, energie, informații în timp. În acest sens se cunosc și procese semicontinue, cele în care o parte din intrări (ieșiri) sînt continue, altele discontinue.

La baza ecuațiilor ce modelează sistemul se pot considera ecuațiile de bilanț de materiale /133/, de bilanț energetic sau de bilanț economic (valoric) /132/, completate cu ecuațiile de transport (transfer al domeniului respectiv), care pot fi ecuații de transport de materiale, de transport termic, ecuații de difuzie, ecuații care modelează transferul de informații. În strînsă legă-

tară cu baza ecuațiilor modelului este și modul de delimitare a sistemului. În acest context se disting sisteme și modele închise, cele bine delimitate de mediul înconjurător care au transportul spre exterior sau din exterior reduse la zero, sistemele deschise se întrețin pe baza fluxului de orice fel (material, energetic, informațional) din exterior și spre exterior. Exemplul cel mai la îndemână de sistem deschis este orice ființă vie. Deschiderea sau închiderea unui sistem se caracterizează și din punct de vedere cibernetic, distingându-se sisteme deschise (fără buclă) de sistemele închise (cu buclă) cu reacție pozitivă sau negativă. Modelele sistemelor închise, cu buclă (feedback) constituie achiziția principală ce a marcat dezvoltarea din anii '50 a ciberneticii, a teoriei reglării. Importanța modelelor cu buclă, cu reacție pozitivă rezidă în înțelegerea fenomenelor explozive care (temporar) nu sînt frîmate și în modul acesta "atentează" la atingerea și depășirea limitelor.

Același criteriu (modul de delimitare față de mediu) este utilizat și în sistemele caracterizate din punct de vedere termodinamic, cînd se distinge modelul izoterm (se păstrează temperatura pe parcursul desfășurării procesului), adiabatic (cînd sistemul este izolat termic), sau politrop cînd procesul are un schimb caloric oarecare.

O clasificare profundă a modelelor are loc în funcție de rolul pe care îl joacă variabila independentă, care prin excelență o constituie timpul. Modelele în care timpul nu este implicat sînt cele statice (statistice în cazul fenomenelor aleatoare). Existența modelelor statice implică o idealizare. În foarte multe modele se caută însă tocmai dependența de timp a diverselor variabile (sînt modelele dinamice, cinematice). O diferență subtilă se face între static și staționar: fenomenele care au loc principal în timp, dar care din cauza structurii procesului decurg cu menținerea temporală a variabilelor de stare, nu însă și spațiale, se numesc staționare. Ele se caracterizează prin faptul că fluxurile (intrările și ieșirile) se echilibrează, ceea ce duce la constanța (locală) a variabilelor (de stare). Procesele sînt nestaționare cînd modificările au loc în spațiu și în timp. O formă legată strîns de procesele nestaționare este regimul tranzitoriu, comportamentul dintre două stări staționare. Modelele se numesc autonome dacă sînt

invariante la o translație a timpului și neautonome dacă nu au această proprietate.

În continuare vom etala o serie de caracteristici structurale care permit clasificări ale sistemelor (modelelor). Astfel, în cazul în care există o omogenitate spațială, modelul se poate caracteriza printr-o variabilă (simplă sau vectorială) mai degrabă decît o distribuție dependentă de timp. Astfel de modele se numesc cu parametri concentrați (asemenea modele punctuale sînt tîrîmul ecuațiilor diferențiale ordinare). Cînd în model nu se realizează omogenitatea în spațiu, avem de a face cu sisteme cu parametri distribuiți (tratabili prin ecuații cu derivate parțiale, mult mai dificil de abordat). Cînd însă în sisteme spațiale se realizează un regim staționar, se poate trece la modelarea tot cu ecuații diferențiale ordinare a sistemului, înlocuind variabila timp cu cea spațială (uneori monodimensională). Modelele continue (de tipul ecuațiilor cu derivate parțiale), se pot aproxima deseori prin modele celulare, aranjate consecutiv. Acest procedeu de discretizare este mult utilizat în metodele grafice uzuale de proiectare, dimensionare a diverselor utilaje chimice de tip coloane, reactoare tubulare etc.

În concepția sistemică este uzuală trecerea de la elemente cu modele matematice relativ simple la ansambluri mai mult sau mai puțin complexe de elemente în interacțiune (în acest context elementul este un tot funcțional caracterizat printr-un model matematic de tip intrare-stare-ieșire, simplu, cunoscut). Se cunosc diverse caracteristici ale schemelor complexe de interconectare inspirate din teoria circuitelor electrice. Astfel, se distinge legarea în paralel a elementelor, cînd mai multe elemente au aceeași intrare, iar ieșirile se sunează și legarea în serie, cînd elementele sînt consecutive, ieșirea primului element constituie intrarea următorului etc. Acestea sînt doar două cazuri simple, extreme ce analizează schemele cu legături complexe întîlnite deseori. La legarea elementelor cu parametri distribuiți se disting legarea în echicurent, legarea în contracurent sau realizarea curentului încrucișat, fapt care se poate răsfrînge asupra modelului matematic al obiectului.

În clasificarea modelelor uzuale în ingineria chimică și chimie se utilizează încă ca și criteriu domeniul din care provin modelele, distingîndu-se modele termodinamice - cele care core-

lează date energetice cu date de material (ecuații fenomenologice), procesele fiind considerate atermperale sau modele cinetice care provin din domeniul omonim și abordează aspectele de dependență față de timp a transformărilor chimice. Un loc aparte și l-au câștigat abordările extratermodinamice ale relațiilor structură-reactivitate de tipul relațiilor liniare de energie liberă. Tot în acest domeniu de aplicare a modelării mai restrânse se utilizează modele diferite în funcție de starea de agregare a sistemelor caracterizate : gazoase, lichide, solide și de asemenea modelele sistemelor heterogene gaz-lichid, gaz-solid, lichid-solid au trăsături deosebite.

În legătură cu sistemele dinamice se disting modele cu memorie și fără memorie. La sistemele fără memorie viitorul nu depinde decât de starea prezentă : aceasta se întâmplă la sistemele deterministe dar și la sisteme cu comportament aleator markovian. În cazul în care o stare din trecut influențează evoluția sistemului, este vorba de un sistem cu memorie. Modele pentru sisteme cu memorie este de exemplu calculatorul (digital), dintre modelele matematice uzuale sînt ecuațiile cu argument modificat, în special cele cu argument întîrziat /129/.

Sistemele cu memorie sînt o premiză pentru unele sisteme zise adaptive, ce pot învăța și apoi anticipa. Aceste activități au fost definite în cadrul teoriei sistemelor, dîndu-li-se modele conceptuale și matematice. Cu aceste calități (care desigur că permit o clasificare în funcție de existența sau non-existența lor) am ajuns la criteriile cibernetice de clasificare ale sistemelor și implicit ale modelelor.

Se spune despre un sistem că este observabil dacă dintr-o intrare și o ieșire se poate deduce starea sistemului /123/. Controlabilitatea este proprietatea de a produce o anumită stare, ieșire a sistemului independent de starea sa inițială. Proprietățile de identificabil și separabil se referă la faptul că se poate da un model cu comportamentul echivalent, iar acest model se poate separa într-o structură de modele elementare.

O calitate importantă a sistemelor (și a modelelor) este aceea de stabilitate sau instabilitate. Un sistem este stabil dacă tinde la starea (de echilibru) inițială, dacă a fost per-

turbat. Revenirea poate fi directă sau cu oscilații amortizate. Un sistem instabil, care pornește din starea de repaus printr-o perturbație inițială, o amplifică pe aceasta, apare o creștere sau o oscilație cu amplitudini crescătoare până la invalidarea sistemului. Studiul stabilității are metode consacrate, ca în modelele de stabilitate mecanică a corpurilor solide sub influența unor forțe (flambajul barelor, vaselor cu pereți subțiri) și în teoria reglării, unde se studiază stabilitatea sistemului obiect reglat - regulator, pe modelele matematice ale acestora.

Ideea de optimalitate este o idee extrem de generală, ea se referă la o ordonare a unor aspecte cantitative legate de modele în cazul cel mai general. Beneficiază de niște tehnici numerice bine puse la punct, astfel încât este avantajos în a aduce diferitele probleme la forma de optimizare. Acest demers este de exemplu uzual în estimarea parametrilor unui model /112/, acțiune ce se desfășoară conform celor arătate : se caută "cei mai buni parametri", "valorile cele mai bune". Pe de altă parte se pot defini deseori condiții de optim în cazul unor probleme de proiectare de utilaje. În acest caz se caută acele valori de proiectare care asigură satisfacerea condițiilor de optim, ceea ce se realizează cu ajutorul unor modele matematice de estimare adevărate. În continuare se redau clasele descrise sub forma unui tabel :

Clasificarea modelelor

Nr. crt.	Criteriu	Clase	Literatură
1.	Natura modelului	Modele fizice, simbolice (ideale, abstracte), lingvistice, matematice	109,128,131, 132
2.	Modul de integrare într-o teorie	Modele semantice, teoretice, modele-obiect	104
3.	Latura modelată	Modele structurale, funcționale, de comportament, combinate	103,104, 116
4.	Grad de complexitate	Simple, complexe, hipercomplexe, ierarhizate	104,116
5.	Modul de definire	Bine definite, vagi, rău definite	142
6.	Gradul de asemănare între model și obiect	Isomorfe, homomorfe, distorsionate	110,116
7.	Retorizare	Fără retorizare, cu diverse retorizări	110

Nr. crt.	Criteriu	Clase	Literatură
8.	Relația subiect-model	Externe, interne	103
9.	Scopul	Cercetare, proiectare, re- glare, optimizare	112
10.	Natura relației din- tre variabile	Deterministe, nedeterminis- te, stocastice, aleatoare, statistice	9,113,116, 125,131
11.	Liniaritatea modele- lor	Liniare, liniarizate, quasi- liniare, neliniare, varili- niare	111,125, 132,141
12.	Tipul ecuațiilor	Analitice-algebrice, diferen- țiale, integrale, recursive, numerice, cu diferențe	122,130
13.	Natura variabilelor	Discontinue (discrete), con- tinue	103
14.	Baza ecuațiilor	Bilanț (materiale, inclusiv pe specii moleculare, termic, economic); transport; trans- fer de informație	132,133, 138
15.	Delimitarea siste- mului	Inchise, deschise, semînchise cu reacție negativă, pozitivă	122,132
16.	Aspecte termice	Izoterme, adiabatică, politrope	
17.	Dependență de timp	Statice, dinamice, staționare, nestaționare, autonome	132,139
18.	Caracteristici struc- turale	Cu parametri concentrați, pa- rametri distribuiți, echicu- rent-contracurent-curent în- cruciat; continue-celulare paralele-consecutive	113 111 111 111
19.	Felul cunoștințelor utilizate	Termodinamice - cinetice	113
20.	Starea de agregare	Omogene solid-gaz-lichid; eterogene	113
21.	Prezența memoriei	Cu memorie, fără memorie	125,135
22.	Funcții cibernetice	Adaptive, anticipative, ob- servabile, identificabile, separabile, controlabile	123,135
23.	Stabilitate	Stabile, instabile	123,125, 132,140
24.	Optimalitate	Optimale, neoptimale	114

1.7. Scopul, avantaje și limite ale metodei modelării

Scopul construirii modelelor în știință este de a crea unele care să faciliteze cunoașterea : modelele sînt mai accesibile /107,109/, se investighează prin metode mai la îndemînă, sînt mai puțin complexe, mai ușor de mînuit. Mînuirea modelelor facilitează obținerea unui plus de informații (cunoștințe), altele sînt indispensabile în procesul de prelucrare, concentrare a informației (utilitatea modelelor statistice). Modelarea este un demers important de depășire a unor limite inerente omului, în ceea ce privește intuiția în cazul unor sisteme la scară neobișnuită, tehnice sau sociale, mai mult sau mai puțin difuze și rău definite /142/. În acest sens J. Forrester precizează (/122, pag. 112) :

"Gîndirea umană este bine exersată în construirea și utilizarea modelelor referitoare la obiectele din natură cît și în utilizarea modelelor care asociază cuvinte și idei. Neajutorată însă la confruntarea cu sistemele social-economice și tehnologice moderne, gîndirea umană nu este exersată în construirea și interpretarea modelelor dinamice care redau variații în timp a comportării sistemelor complexe". În continuare autorul arată limitarea modelelor obișnuite (mentale) în situația descrisă legînd-o de caracterul neclar, inconsecvent, nedefinirea premizelor, imposibilitatea manipulării și pledează pentru modele matematice care împreună cu calculatorul digital constituie o prelungire eficientă a capacității omului de a construi modele.

Pe lîngă scopul de obținere a cunoștințelor (gnoscologie) modelele sînt și mijloace utilizate în reglarea comportamentului sistemelor dinamice /109/.

Avantajele utilizării modelelor sînt de natură economică, (timp, resurse), dar și de natură etică /104/. Se poate aprecia că costul unor studii crește rapid în funcție de mijloacele utilizate : cele mai ieftine sînt studiile teoretice, incluzîndu-le pe cele de modelare conceptuală, matematică, urmînd studiile pe modele fizice, în instalații pilot. Cele mai scumpe sînt informațiile obținute de pe instalațiile industriale (know how).

Pe lîngă avantajele enumerate, care sînt desigur și ele o cauză a utilizării foarte largi a metodei modelării, această metodă are și unele limitări, pe care de altfel le-am sugerat cînd

am prezentat analogia ca metodă logică de bază a modelării (capitolul 1.3). Concluziile bazate pe analogie nu sînt totodată demonstrate, ele trebuie confirmate prin alte metode. Ca metodă gnosologică, modelarea are în primul rînd o importanță euristică /105/. Cunoașterea prin model este mai puțin profundă, mai fragmentară, incompletă și deseori ambiguă, datorită pluralității modelelor, după cum precizează B. Baranovski /134/. Pe de altă parte cunoștințele obținute de pe model, nu se referă la natura specifică a obiectului, cum arată S. Marcus /107/, căci modelul este caracterizat printr-o tendință de autonomizare, el devine model pentru o clasă de obiecte.

O altă problemă se pune în legătură cu verificarea unui model. Se apreciază că nu este necesară o insistență exagerată în legătură cu verificarea modelelor. Aceasta rezultă din însăși condițiile logice ale modelării : o confirmare a unui model pe baza calculelor și a experimentului încă nu este o dovadă a corectitudinii modelului - din premise false sau parțial valabile se pot trage și concluzii corecte /134/. De altfel, verificarea modelului constituie deseori o parte integrantă a procesului de modelare (a se vedea definiția cuantificată citată la pag.105). În acest caz criteriul de calitate al modelului îl constituie "distanța" dintre variabilele modelului și a obiectului modelat. În acest mod de abordare este implicat scopul modelului în procesul de verificare. Această implicare este de altfel foarte importantă (după cum insistă mulți autori /104,110,132/), mergînd pînă acolo că uneori trebuiesc abandonate criteriile cantitative (exactitatea predicției), în folosul unor elemente comportamentale (modele pentru sisteme mari).

O altă problemă strîns legată de valoarea metodei modelării o constituie pluralitatea modelelor (referitoare la un obiect). Aspectul care deranjează este că pot coexista o mulțime de modele (referitoare la același obiect) fără a putea fi posibilă o discriminare sau ordonare a acestora. Exemplificăm prin modelele privind statistica intersecției unor drepte /146,147,148/, a relațiilor izocinetice /149,151,158/ (și literatura citată acolo), descrise în detaliu în subcapitolul 2.2.

1.8. Modelarea din punct de vedere euristic

Scopul euristic constă în studiul metodelor și a regulilor activității de descoperire și inventare (Polya /127/). Relațiile metodei modelării cu euristica sînt simetrice : pe de o parte se pot descrie reguli (metodologia) ale demersului modelării, etapele găsirii și verificării de modele (tratate în capitolul precedent, subcapitolele 1.5 și 1.6). Pe de altă parte, metoda modelării constituie una din principalele metode euristice, lucru la care ne-am referit de asemenea în capitolul întîi, în mod deosebit în subcapitolul despre analogie (1.3).

Revenind la unele considerente privind euristica demersului de modelare, trebuie să remarcăm importanța construirii modelului într-un context potrivit, stimulator. În acest sens apare în lumina potrivită, importanța modelării matematice, care practic "scufundarea" modelului în limbajul evoluat, bine structurat, logic al acestei discipline, obținîndu-se în modul acesta cîștigul optim al demersului modelării.

Punctul de vedere euristic suscită o discuție privind căile de obținere a unor modele noi. O astfel de cale generală a fost descrisă în subcapitolul 1.6, pag. , în citatul lui Klaus. O altă cale ar fi aceea de a porni de la modele cunoscute, de a analiza idealizările efectuate în vederea obținerii unei soluții analitice și a reduce treptat unele idealizări, acceptînd și modele neliniare sau mai general, modele nerезolvable analitic. Asupra acestor noi modele se pot face studii prin tehnicile numerice, cu ajutorul calculatoarelor. În acest sens putem cita lucrarea noastră /156/ care va fi tratată detaliat în subcapitolul 3.4.

O altă sursă de modele noi sînt modelele descriptive (descrieri vagi) existente. Se pot căuta moduri de descriere matematice (modele matematice) prin formalizarea problemei. Cităm în acest sens modelele pentru statistica intersecției a două drepte, caz ce apare în chimia analitică /146,147,148/, extins apoi și asupra intersecției a mai multor drepte, caz interesant în tratarea formalizată a relațiilor extratermodinamice de genul relațiilor iso-cinetice /149,153,158/. Aceste lucrări vor fi rezumate în subcapitolul următor. Tot ca formalizare a unei probleme definite con-

ceptual prin modelare matematică se pot cita lucrările /150,151,152/, care tratează un model pentru un fenomen accidental - aglomerarea sodiului dispers la sodarea piridinei. Aceste lucrări sînt dezvoltate pe larg pe parcursul capitolului 3, subcapitolul 3.1 al tezei.

O sursă de modele matematice numerice, noi se obțin prin transpunerea unor soluții grafice adoptate și consacrate în multe probleme ale calculului ingineresc (calculul grafic de dimensionare), cum ar fi de exemplu calculul grafic al numărului de talere teoretice ale coloanelor de rectificare, ale coloanelor de extracții sau ale extractoarelor cu stagii, ale reactoarelor unei cascade etc. Se obțin în modul acesta programe interesante și deseori importante largiri ale modelelor prin folosirea unor facilități ale calculatului digital. Se mai poate cita în acest sens și tendința spre algebrizare a reprezentărilor : dreapta de regresie liniară nu se mai trasează geometric după ochi, ci se calculează parametric, fiind posibilă includerea unor aspecte, statistice. Această tendință s-a manifestat și în lucrările deja citate de calcul al intersecției /146,147,148/ a două drepte sau a mai multor drepte /149,153,158/.

O altă sursă de modele noi o constituie teoriile matematice, statistice, teoria generală a sistemelor etc., domenii care prin însăși caracterul lor interdisciplinar generalizează orice descoperire, făcută într-un domeniu particular și datorită tendinței de autonomizare a modelelor, le generalizează utilizarea punîndu-le la dispoziția și altor domenii ale cunoașterii. Rezultă de aici necesitatea unei informări și formări vaste, a unei adevărate culturi politehnice, a stăpînirii a cît mai multe modele.

Incheiam acest subcapitol cu un tablou al diverselor ramuri ale științelor ce pot interfera la găsirea de noi modele, la dezvoltarea teoriei modelării.

Modelarea

Teoria sistemelor
Teoria reglării
Teoria informației
Cibernetica
Statistica (matematică)

Matematica

Algebra
Analiza
Metode numerice
Topologie
Ecuații diferențiale
ordinare
Ecuații diferențiale
cu derivate par-
țiale

Teoria semnalelor
Teoria jocurilor
Calculatoare și programare
Semiotica și lingvistica
Teoria similitudinii și analiza dimensională
Prelucrarea datelor
Recunoașterea formelor (pattern recognition)

1.9. Descrierea unor contribuții proprii de modelare în chimie și tehnologia chimică

În lucrarea intitulată "Die Sicherheit der Ergebnisse im Falle von linearen physikalisch-chemischen Titrationskurven"/146/, se dă formularea intervalului de încredere al punctului de echivalență pe baza legii de propagare a erorilor, care constituie un model general bazat pe dezvoltarea în serie a funcției și calculul erorii după trunchiere. În lucrarea "The Equivalence Point and the Confidence Interval of Linear Titration Curves in the Outlook of Normal Bidimensional Distribution of Branches"/147/ se dezvoltă un alt model, bazat pe descrierea ramurilor drepte prin distribuții tridimensionale normale. Intersecția rezultă ca produs al densităților de probabilitate a celor două ramuri. Se pot obține cu acest model atât valoarea discretă a intersecției - valoarea maximă a distribuției intersecției - cât și dispersia acesteia, care permite formularea unui interval de încredere.

În "Statistische Untersuchungen des Äquivalenzpunktes von linearen Titrationskurven mit Hilfe von numerischer Simulation" /148/ se face o comparație între cele două modele, pe date obținute prin simulare (Monte Carlo).

Se găsesc astfel avantaje ale modelului bazat pe distribuția tridimensională, care permite definirea unui interval de încredere mai mic pentru aceleași date experimentale. În modul acesta se poate mări cantitatea de informații prin utilizarea modelului nou propus.

Modelul statistic pentru intersecția a două drepte bazat pe distribuția normală bidimensională se poate ușor generaliza și pentru un număr oarecare de drepte. Acest caz l-am tratat în lucrarea "Metoda de calcul analitic al polului unei familii decurve experimentale liniare prin considerarea distribuțiilor bidimensionale /103/.

În această lucrare am arătat că pentru situația unei familii de drepte (obținute prin modelarea dependenței constantelor de viteză cu ecuația Arrhenius), se poate considera un pol - ceea ce se face de obicei când se consideră relațiile de energie liberă (RLEL) de tipul relațiilor izocinetice, iso-

entropice sau izoentalpice. Coordonatele acestui pol se pot calcula din modelele de distribuție bidimensională ale dreptelor dacă se consideră probabilitatea compusă

$$P_{int}(xy) = P_1(x,y) \cdot P_2(x,y) \dots P_n(x,y)$$

În lucrare am calculat valoarea coordonatelor polului ca și valori extreme ale probabilității P_{int} obținându-se valori asemănătoare cu cele din literatură. În continuare am socotit demnă de interes aprofundarea unor aspecte legate de formalizarea existenței relațiilor izocinetice, cât și de clasificarea acestora. În această direcție am publicat lucrarea cu titlul "Relații de energie liberă la hidroliza bis-dimetilclorofosfatului în amestec apă-HMPT" /153/ și apoi am expus o comunicare în care am descris un algoritm de calcul pentru identificarea și clasificarea automată a RLEL, bazat fie pe reprezentarea familiei de drepte prin drepte de regresie, fie prin distribuțiile bidimensionale /176/. Existența unui pol este modelată cu ajutorul relației de compatibilitate a sistemului liniar cu N ecuații, dar cu doar două necunoscute (coordonatele polului).

Un complex de probleme care solicită deseori metoda modelării este acela al efectului de solvent. În această direcție am publicat lucrarea intitulată "Cinetica și mecanismul hidrolizei bis(dimetilamino)clorofosfatului" /178/, în care tratăm influența diverșilor solvenți, metanol, acetonă, dioxan etc. asupra hidrolizei compusului enunțat. Datele cinetice se corelează mai întâi cu ecuația de tip Grünwald-Winstein, apoi cu rezultat îmbunătățit cu o ecuație liniară multiparametrică, în care s-a ținut cont și de concentrația apei pe lângă constantele de solvoliză Grünwald-Winstein. Se obține în modul acesta un model mult mai precis, ce poate fi folosit la predicția reactivității compusului considerat.

Într-o lucrare menționată mai sus /153/ am abordat de asemenea hidroliza clorurii acidului diamidofosforic, de data aceasta însă în amestecuri de diferite proporții dintre HMPT (hexametiltriama acidului fosforic) și apă. În această lucrare datele cinetice permit stabilirea unei relații izoentalpice, pentru care am utilizat modelul descris mai sus.

În cadrul subiectului tezei de doctorat, în capitolul 3.2 ne-am ocupat de un model matematic privind caracterizarea unor

evenimente accidentale : aglomerarea observată în unele cazuri la sodarea piridinei în HMPT (rezultatele au fost publicate în lucrările /150-152/), ce va fi descris în detaliu în subcapitolul 3.1 al tezei.

Lucrarea /154/ se referă la "Analiza varianței aplicată la un reactor continuu tubular operat în regim uniform și pulsator". Se efectuează un set de experimente după o schemă bifactorială, unul din factori fiind regimul ce se urmărește la două nivele : uniform și cu pulsații ; celălalt factor fiind trei nivele de alimentare. Aplicând un model de analiză a varianței de tip I (cu efecte deterministe) se formulează ipoteze referitoare la influența regimului uniform sau pulsant asupra timpului mediu de staționare pe de o parte, pe de alta asupra randamentului (ambii parametri sînt urmăriți prin măsurători asupra reactorului experimental). Se confirmă o parte din aceste ipoteze, fapt care permite unele concluzii asupra regimului de funcționare ale acestui tip de reactor, concluzii ce s-au verificat și la realizarea unui reactor industrial.

În lucrarea "Programarea neliniară și algoritmul simplex aplicat la calculul parametrilor Del Re" /155/ se utilizează un algoritm de optimizare cunoscut pentru aflarea parametrilor ce intră în calculul după metoda Del Re a constantei dielectrice a unor compuși organosoforici. Dependența funcțională dintre valoarea acestor parametri și constanta dielectrică este neliniară și neexplicitabilă. De aceea această dependență nu este inversabilă. Calculul constantei dielectrice se poate însă efectua pornind de la parametrii Del Re ipotetici. Comparînd apoi valorile constantelor calculate cu cele experimentale se modifică valorile de start în pași consecutivi pînă la obținerea unei apropieri acceptabile între mărimile calculate și experimentale. Această lucrare constituie deci o determinare de parametri printr-un algoritm de optimizare.

În lucrarea /158/ ne-am ocupat de "Sensibilitatea concentrației finale față de raportul volumelor de extracție la extracției multiple în curent încrucișat". În lucrare se abordează extracția cu curbe de echilibru neliniară. În acest caz calculul a mai multor studii de extracții se poate efectua fie grafic, fie algebric, curba de extracție aproximîndu-se

cu polinoame. Optimizarea raportului de volume la un volum total constant se efectuează cu un program pe calculator. Se poate astfel determina acea secvență de extracții care permite performanța optimă : la trei extracții consecutive se obține astfel o concentrație finală mai mică decât la efectuarea extracției cu volume egale.

În lucrarea "Model matematic pentru cinetica reacției de sinteză a hexametiltriamidei acidului fosforic (HMPT)" /160/ propunem o ecuație de viteză de tipul :

$$v = k c \text{ PCl}$$

pentru caracterizarea cantitativă a reacției dintre bis-dimetil-amidoclorofosfat și dimetilamină, apoi se determină valoarea lui $n = 1,70$, iar parametrii de activare și ecuației sînt obținuți din următoarea ecuație Arrhenius :

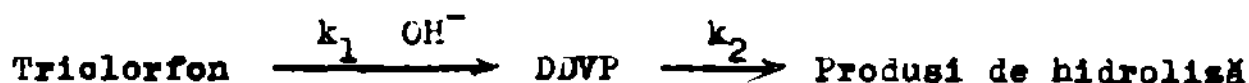
$$\log k = 28,7 - 9500/T$$

$$\log A = 18,1$$

$$E^{\ddagger} = 30800 \text{ cal/mol.}$$

Ecuația este utilizată în calculul reactorului de obținere a HMPT-ului datorită faptului că reacția studiată este determinată de viteză, la obținerea acestui solvent din oxiclorigă de fosfor și dimetilamină.

În lucrările experimentale care au fundamentat brevetul nostru /161/ am demonstrat mecanismul reacției de obținere a insecticidului DDVP (O,O'-dimetil-2,2-diclorvinilfosfat) prin dehidroclorurarea triclorfonului (O,O-dimetil-2,2,2-triclorhidroxietilfosfonat) conform schemei :



Cu ajutorul parametrilor cinetici determinați :

$$E_1^{\ddagger} = 12,04 \text{ kcal/mol}$$

$$E_2^{\ddagger} = 16,82 \text{ kcal/mol}$$

$$A_1 = 6,97 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

$$A_2 = 2,22 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

am calculat conversia și randamentul optim și timpul de reacție optim în funcție de temperatură (dependența neanalitică s-a obținut prin prelucrarea numerică a datelor pe calculator). Pe baza acestui model s-au recomandat condițiile de lucru optime la sinteza insecticidului DDVP.

1.10. Concluzii

Incitată de frecvența deosebit de mare a utilizării termenilor de model, modelare și de unele preocupări constante în acest domeniu, ne-am propus în aceste capitole prezentate în Anexă o trecere în revistă a unor aspecte ale modelării nu atât în mod exhaustiv ci mai degrabă selectiv și sintetic, pe care apoi le-am exemplificat cu unele din lucrările proprii, finalizate și publicate în reviste de specialitate.

Pentru aceasta am făcut o trecere în revistă a diferitelor semnificații de care se bucură termenul de model și modelare (subcapitolul 1.1) cu diverse activități, dar mai ales în activitatea științifică și tehnică. În capitolul următor am insistat asupra unor sisteme de definiții, citind cu detalii suficiente, mai mulți autori de astfel de definiții, considerați semnificativi. Aceste definiții se comentează apoi și se abstrag atât trăsăturile lor comune cât și vederile particulare, considerate totuși reprezentative - toate acestea sub formă tabelului de la pag.113. Acest demers permite următoarele precizări asupra modelelor și modelării.

- Modelarea este o relație binară obiect (sistem) - obiect ajutător, care poate fi extinsă la o relație ternară, dacă se include subiectul modelator (în științele naturii sau tehnice se consideră un subiect colectiv - obiectivizat) și chiar la o relație cuaternară, incluzând și adresantul în cazul cel mai general.

- Relația de bază în demersul modelării este relația de analogie între obiectul modelat și model, relație ce poate fi circumscrisă prin proprietățile de eterogenitate (există diferențe între obiect și model), diferența fiind netrivială, relevantă. Analogia este după unii autori obiectivă /111/, după alții potențială și a posteriori /107/, nefiind intrinsecă cuplului obiect - model.

- Relația de modelare restrânsă poate fi caracterizată uneori în termeni de reprezentări, operatori sau morfisme.

- Relația de modelare fiind a posteriori, trebuie de fiecare dată explicitată.

- Scopul principal al modelării este cel gnosologic împreună cu acela de a facilita înțelegerea de sisteme (complexe).

- Modelele sînt caracterizate de o relativă autonomie față de obiectul modelat, devin modele pentru alte categorii de fenomene, procese.

- O trăsătură importantă este pluralitatea modelelor : un obiect (sau o clasă de obiecte) se poate pune în legătură cu o mulțime de modele indecidabile, în timp ce teoria are de obicei pretenția la unicitate.

În continuare se trec în revistă unele aspecte implicate de activitatea de modelare, unele conexiuni și disocieri. Astfel, se detaliază noțiunea de analogie, arătîndu-se legătura cu morfismele, în cazul unor obiecte structurate algebric. Morfismele sînt un model al relației de modelare.

Apoi se detaliază relația între model și sistem, arătîndu-se că există o serie de definiții care consideră pe primul, altele care consideră pe al doilea termen primar, definindu-l pe celălalt în funcție de cel considerat primar.

În continuare se expun etapele modelării, fără a da o metodologie universală.

Un capitol extins încearcă o sistematizare a clasificărilor diverselor tipuri de modele. Se dă un tabel în care sînt trecute 24 de criterii de clasificare, care permit obținerea unui număr variabil de clase, în cea mai mare parte independente. Caracteristicile utilizate sînt explicate pe larg și exemplificate. Se obține în modul acesta o imagine a marii diversități a modelelor utilizate actual.

În încheierea capitolului se inventariază scopurile modelării, limitele și avantajele acestei metode.

De asemenea se fac unele precizări asupra relației modelării și a euristicii și se enumeră cîteva căi de obținere a unor noi tipuri de modele, după care se dă o listă cu științele, disciplinele de valoare euristică pentru constructorii de modele.

În continuare se trece la descrierea unora din lucrările autorului care constituie exemplificări ale principiilor generale ale modelării.

Bibliografie

1. W.Liebscher - Handbuch zur Anwendung der Nomenklatur der organischen Verbindungen, Akad.Verlag Berlin 1979, p.232.
2. G.M.Bagder - The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Acad.Press New York, London 1961, p.260.
3. J.A.Joule și G.P.Smith - Heterocyclic Chemistry, ed.II, van Nostrand, London 1978, p.59.
4. A.Albert - Heterocyclic Chemistry, ed.II. Athlone Press, London 1968, p.64.
5. L.Michaelis, Biochem.Z. 250, 564 (1932), după /7/.
6. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, ed.III, Urban & Schwarzenberg, München Berlin, vol.14, p.481.
7. A.Albert - Heterocyclic Chemistry, ed.II, Athlone Press, London 1968, p.148.
8. C.R.Smith și T.J.Dosch, Brev.brit. 228.849 (1924) ; după C.Z. 1926, I, 2514.
9. B.Emmert, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 31 (1917) ; după C.Z. 1917, I, 322.
10. B.Emmert, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 204 (1920) ; după C.Z. 1921, I, 680.
11. G.I.Mikhailov și L.I.Mirzakh, Brev.URSS 123.946 (1959) ; după C.A. 54, 9963 (1960).
12. K.Holowiecki, J.Horak și M.Rosmarinovich, Lodz Towarz Nauk Wydzial, III, Acta Chim. 9, 177 (1964) ; după C.A. 62, 9100 (1965).
13. F.E.Kramer, A.J.Louis, Brevet USA 3.197.442 (1965).
14. R.Setton, Compt.rend.Acad.SCR 244, 1205 (1957).
15. R.L.Ward, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3621 (1961).
16. Firma ICI, Brevet olandez 6.512.461 (1961) ; după C.A. 65, 15348 (1966).
17. Firma ICI, Brevet belgian 629.864 (1963).
18. Firma ICI, Brevet belgian 628.926 (1963).
19. Firma ICI, Brevet belgian 620.301 (1963).
20. Firma ICI, Brevet francez 1.333.475 (1963).
21. Firma ICI, Brevet francez 1.341.586 (1963).
22. Fr.Brandburry și A.Campbell, Brevet URSS 166.612 (1964).
23. Firma ICI, Brevet belgian 639.705 (1964).

24. Firma ICI, Brevet belgian 638.139 (1964).
25. Firma ICI, Brevet olandez 6.401.239 (1964) ; după C.A. 62, 4011g (1965).
26. Firma ICI, Brevet britanic 957.098 (1964).
27. Firma ICI, Brevet frances 1.380.806 (1964).
28. Firma ICI, Brevet britanic 1.016.542 (1966).
29. O.Dimroth și R.Heene, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2934 (1921) ; după C.Z. 1922, I, 351.
30. O.Dimroth și F.Friester, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 3693 (1922) ; după C.Z. 1922, III, 151.
31. B.Emmert și J.Wolfert, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1015 (1941) ; după C.Z. 1941, II, 1741.
32. A.W.Hoffmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 14, 1503 (1881) ; după C.Z. 1881, 403.
33. E.H.Kosower și J.L.Cotter, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5524 (1964).
34. E.M.Kosower și A.J.Pozioneck, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2035 (1963).
35. E.M.Kosower și A.J.Pozioneck, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5515 (1964).
36. E.M.Kosower și I.Schwager, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5528 (1964).
37. B.D.Shaw, J.Chem.Soc. 1937, 300 ; după C.Z. 1937, I, 3475.
38. M.Ferles, Coll.Czech.Chem.Comm. 52, 668 (1958).
39. M.Skomoraski și A.Shriesheim, J.Phys.Chem. 65, 1340 (1961).
40. P.Walker, J.Org.Chem. 27, 2967 (1962).
41. P.T.Lansburry și J.O.Petersen, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2236 (1963).
42. H.Kranich și W.Kunz - Namenreaktionen der organischen Chemie, Dr.H.Hrithy Verlag, Heidelberg 1962, p.472.
43. J.P.Wibaud și J.Overhoff, Rec.trav.chim.Pays Bas. 47, 761 (1928); după C.Z. 1928 II, 565.
44. J.P.Wibaud și T.Wielnik, Rec.Trav.chim.Pays Bas. 50, 287 (1931); după C.Z. 1931 I, 2756.
45. J.P.Wibaud și E.Dingemans, Rec.trav.chim.Pays Bas. 42, 240 (1923); după C.Z. 1923 I, 1034.
46. P.Hein și W.Retter, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1790 (1928); după C.Z. 1928 II, 2020.

47. C.T.Morgan și F.H.Burstall, J.Chem.Soc. 1932, 20 ; după C.Z. 1932 I, 2179.
48. F.Hein și P.Schwedler, Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 681 (1935) ; după C.Z. 1935 I, 3791.
49. G.T.Morgan și F.H.Burstall, J.Indian Chem.Soc. 1, 16 (1933) ; după C.Z. 1934 I, 223.
50. F.Kuffner și F.Straberger, Monatsch. 88, 793 (1953).
51. W.Lukes și W.Plinul, Chem.Listy 49, 1836 (1955).
52. Brevet URSS 161.755 (1964) ; după C.A. 61, 4325 (1964).
53. G.M.Badger și W.H.Saese - Advances of Heterocyclic Chemistry, Editor A.R.Katritzky, Akad.Press New York, London 1963, vol. II, p.179.
54. E.T.Kaiser și L.Kevan - Radical Ions, Interscience, New York, London 1968, p.245.
55. N.M.D.Brown, D.J.Cowley și W.J.Murphy, J.Chem.Soc.Perkin Trans.II, 1976, 1769.
56. P.T.Moore și H.S.Simon, Brevet USA 3.856.714 (1974).
57. V.Eliu-Ceașescu, R.Vâlceanu, Mața Knejev, Maria Frangopol, P.Frangopol, Analele Universității din Timișoara, vol.XVI, p.33 (1978).
58. R.Vâlceanu, Ileana Neamțiu, Mața Knejev, F.Neamțiu, Brevet RSR 56.095/12.12.1973.
59. V.Eliu-Ceașescu, Mața Knejev, Ileana Neamțiu, R.Vâlceanu, "Procedeu de obținere a ierbicidului paracuat", Brevet RSR 66.987/27.12.1978.
60. H.Normant, Bull.Soc.Chim.France 1968 (2), 791, 626.
61. C.W.Snedecor - Metode statistice, Editura didactică și pedagogică, București 1978, cap.10 și 11 (traducere din limba engleză).
62. A.Glück - Metode matematice în industria chimică, Editura tehnică București, 1971, p.58.
63. J.Ahrens și J.Läuter - Mehrdimensionale Variationsanalyse, Akademie-Verlag Berlin 1974, cap.4-6.
64. J.Joffe, L.M.Pisman - Cataliza heterogenă în ingineria chimică, Editura tehnică București, 1967, p.127 (traducere din limba rusă).
65. C.Mihoc, V.Craiu - Tratat de statistică matematică, vol.II, Editura Academiei RSR, București 1977, p.260.
66. I.Văduva - Analiza dispersională, Editura tehnică, București 1970, p.3.

67. D.C.Schulbach, C.C.Hinckley, D.Wasmund, -J.Amer.Chem. Soc. 90, 6600 (1968).
68. Z.C.Szabo, în Comprehensive Chemical Kinetics, editor O.H.Bamford, C.H.H.Tipper, Ed.Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1969, vol.II, p.1-80.
69. H.J.Bittrich, D.Haberland, C.Just - Leitfaden der chemischen Kinetik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, p.17-23.
70. W.S.Dorn, D.O.von Cracken - Metode numerice cu programe în FORTRAN, Editura tehnică București, 1976, p.392 (traducere din limba engleză).
71. M.H.C.Chernin, D.V.van Krevelin, Chem.Eng.Sci. 14, 58 (1961).
72. R.Schöllner - Die Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff, Akademie-Verlag Berlin, 1963, p.82, 85.
73. I.Drimuş, A.Spiliadis, R.Stoica - Procese fundamentale în industria organică de sinteză, Editura tehnică, București, 1964, p.13.
74. F.Albert, N.Bărbulescu, C.Holszky și C.Greff - Analiza chimică organică, Editura tehnică București, 1970, p.300.
75. R.O.Mair și A.S.Graupner, Z.Analyt.Chem. 36, 194 (1964).
76. Houben-Weyl - Methoden der organischen Chemie. Metallorganische Verbindungen, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1970, vol.XIII/1.
77. A.H.Lewin și T.Cohen, Tetrahedron Letters 1965, 453.
78. R.G.R.Bacon și H.A.O.Hill, Quart.Rev. 19, 95 (1965).
79. C.Bjorklund și M.Wilson, Tetrahedron Letters 1960, 675.
80. K.Iqbal și R.L.Wilson, J.Chem.Soc.(C) 1967, 196.
81. M.Renert, Gh.Oprigan - Fiabilitatea utilajelor și instalațiilor în industria chimică, Editura tehnică București, 1980, p.13.
82. R.Barlow și F.Prochan - Mathematical Theory of Reliability, J.Wiley, New York, 1965, p.9.
83. I.Ryabinin - Reliability of Engineering Systems, Mir Publ. Moscova, 1976 (traducere în limba engleză), p.12.
84. x x x , Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964, p.466.
85. H.J.Bittrich, D.Haberland și G.Just - Leitfaden der chemischen Kinetik, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1973, p.80.

86. A. Rembaum, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1062 (1967).
87. G. Briegleb, Angew. Chem. 76, 326 (1964).
88. N.S. Hush și J. Gladeledge, J. Chem. Phys. 23, 511 (1955).
89. W. Schlenk și Weickel, Chem. Ber. 44, 1182 (1911) ; după /76/.
90. W. Schlenk, J. Appenredt și A. Thal, Chem. Ber. 47, 479 (1914) ; după /76/.
91. B. Emmert și O. Wert, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1352 (1922), după /76/.
92. D.A. van Dorp, J.F. Arens, Rec. trav. chim. Pays Bas. 66, 189 (1947).
93. V. Pairs și G. Heni, J. Chem. Soc. 1958, 2905.
94. K. Wallenfels și M. Gellrich, Chem. Ber. 92, 1406 (1959).
95. W. Schlenk și E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 91 (1928), după /7/.
96. S.I. Weissmann, I. Townsend, D.E. Paul și G.S. Pake, J. Chem. Phys. 21, 2227 (1953).
97. Firma ICI, Brevet olandez 6.603.415 (1966) ; după C.A. 66, 28674 (1967).
98. W.M. Schwarz, E.M. Kosmer și I. Shain, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3164 (1961).
99. M. Hoh și S. Wagakura, Bull. Chem. Soc. Japan 39, 369 (1966).
100. Marie Frangopol, P.T. Frangopol, C.L. Trichilo, F.B. Geiger și N. Filipescu, J. Org. Chem. 38, 2355 (1973).
101. Chao Yuen Ren, în Metanticeskaia logika i eie primenenie, Editura Mir, Moscova, 1965, p.281.
102. Gh. Enescu - Teoria sistemelor logice. Metalogica, Editura științifică și enciclopedică, București, 1976, p.90.
103. G. Klaus - Wörterbuch der Kybernetik, Dietz Verlag Berlin, 1968, p.411.
104. H. Narni, în Modern Trends in Cybernetics Systems, Springer Verlag Berlin, Hamburg, New York, 1977, vol.II, p.37.
105. E. Nicolau - Analogie, Modelare, Simulare Cibernetică, Editura științifică și enciclopedică, București, 1977, cap.7.
106. E. Nicolau - Modelarea în știință, Editura științifică și enciclopedică, București, 1981, p.5.
107. S. Marcus - Semantica și semiotica, Editura științifică și enciclopedică, București, 1981, p.30.
108. L. Boltzmann - Serieri, Editura științifică și enciclopedică, București, 1981, p.28.
109. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Ed.4, Ed. Weinheim, 1974, vol.4, p.451-79.

110. M.C.Botez, în *Modern Trends in Cybernetics & Systems*, Springer Verlag Berlin Hamburg New York, 1977, vol.I, p.171.
111. W.N.Kafarov - *Kybernetische Methoden in der Chemie und chemischen Technologie*, Akademie-Verlag Berlin, 1971, p.6 (traducere din limba rusă).
112. P.Bykhoff,- *Identificarea sistemelor, estimarea parametrilor și stărilor pentru sisteme tehnice, economice, biologice*, traducere din limba engleză, Editura tehnică București, 1977.
113. R.Mihail - *Modelarea reactoarelor chimice*, Editura tehnică, București, 1976, p.8.
114. O.Smigelschi, H.Woinsrosky - *Optimizarea proceselor în industria chimică*, Editura tehnică, București 1978, p.45 și următoarele.
115. D.Himmelblau - *Process Analysis by Statistical Methods*, J.Wiley, New York 1970.
116. R.Ashby - *Introducere în cibernetică*, Editura tehnică București, 1972, traducere din limba engleză după ed. III, p.121.
117. T.Luchian - *Algebra abstractă*, Editura didactică și pedagogică, București, 1975, p.9.
118. S.Marcus - *Semne despre semne*, Editura științifică și enciclopedică, București 1979.
119. R.Unbehauen - *Systemtheorie. Eine Einführung für Ingenieure*, Akademie Verlag Berlin, 1970, p.11.
120. A.Carabulea - *Inițierea în ingineria sistemelor industriale. Modelarea sistemelor energetice*, Editura tehnică, București, 1978, p.15.
121. L.von Bertalanffy - *The Theory of Open Systems in Physics and Biology*, Ed.Science New York, 1950, p.56.
122. J.Forrester - *Principiile sistemelor. Teorie și autoinstruire programată*, traducere din limba engleză, Editura tehnică, București, 1979, p.185.
123. C.Penescu - *Sisteme, concepte, caracterizări, sisteme liniare*, Editura tehnică, București 1975, p.14.
124. M.Tertișco și P.Stoica - *Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor*, Editura Academiei RSR, București 1980, p.11.
125. L.A.Zadeh și E.Polak - *Teoria sistemelor*, traducere din

- limba engleză, Editura tehnică, București, 1972, p.15 și următoarele.
126. R.E.Kalman, P.L.Falb și M.A.Arbib - Teoria sistemelor dinamice, traducere din limba engleză, Editura tehnică, București, 1975, p.11.
 127. C.Polya - Cum rezolvăm o problemă, Editura științifică, București, 1955, p.96.
 128. D.Klausa - Grundbegriffe der axiomatischen Mengenlehre, Akademie Verlag Berlin 1973, vol.II, p.175.
 129. J.Rus - Principii și aplicații ale teoriei punctului fix, Editura Dacia Cluj-Napoca, 1979, p.219.
 130. R.Franks - Modelarea și simularea în ingineria chimică, traducere din limba engleză, Editura tehnică, București, 1979, p.145.
 131. V.I.Arnold - Ecuații diferențiale ordinare, Editura științifică și enciclopedică, București 1978, traducere din limba rusă, p.11 și următoarele.
 132. J.Forrester - Dinamica industrială, Editura tehnică, București, 1981, traducere din limba engleză, p.90.
 133. L.Badea - Modelarea bilanțului de materiale al schemelor complexe, Editura tehnică, București 1978, paragraful 1.2.
 134. R.Baranovski - Nichtgleichgewichtsthermodynamik in der physikalischen Chemie, VEB - Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975, p.15.
 135. A.Restian - Elemente de patologie informațională, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1977, p.29.
 136. E.Laszló - General System Theory, Prospects and Principles, in Modern Trends of Cybernetics Systems, Springer Verlag, Wien, Hamburg, New York, vol.I, p.131-52.
 137. A.Vasilescu - Analiza dimensională și teoria similitudinii, Editura Academiei RSR, București, 1969, p.98.
 138. R.Bellman, R.Kalaba - Quasilinearization and Nonlinear Boundary Value Problems, Am.Elsevier, New York, 1965.
 139. H.L.Langhaar - Dimensional Analysis and Theory of Models, J.Wiley New York, 1951.
 140. R.Bellman - Stability Theory of Differential Equations, Dover Publ. New York, 1969.
 141. Fazlollah Rosa - Spații liniare, Editura didactică și pedagogică, București 1973, p.283, traducere din limba engleză.

142. V.V.Nalimov - Theorie des Experiments, VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin, 1975, p.8.
143. T.S.Kuhn - Structura revoluțiilor științifice, Editura științifică și enciclopedică București, 1976, p.87, traducere din limba engleză.
144. Z.Gropșian și colab. - Indrumător de lucrări la fenomene de transfer și utilaje în industria chimică, I.P.T. Timișoara, 1979.
145. V.Kafarov - Fundamentals of Mass Transfer, Mir Publ. Moscova, 1975, p.129, traducere din limba rusă.
146. D.Ceașescu, V.Eliu-Ceașescu, Z.analyt.Chem. 282, 45-6 (1976).
147. D.Ceașescu, V.Eliu-Ceașescu, Rev.Roum.de Chimie 22 (4), 563 (1977).
148. V.Eliu-Ceașescu, D.Ceașescu, Z.analyt.Chem. 291, 42-6 (1978).
149. V.Eliu-Ceașescu, R.Vâlceanu, Rev.Chim. 28 (9), 867 (1977).
150. R.Vâlceanu, V.Eliu-Ceașescu, Comunicare la I.Congres Național de Chimie, 10-14 sept.1978, vol.1, p.17.
151. V.Eliu-Ceașescu, Analele Universității din Timișoara, Preprint, vol.XVI, p.25 (1978).
152. V.Eliu-Ceașescu, R.Vâlceanu, Rev.Chim. 30 (6), 545-9 (1979).
153. V.Eliu-Ceașescu, Marina Eliu-Ceașescu, Analele Universității din Timișoara, vol.XIV(2), p.65-72 (1976).
154. V.Eliu-Ceașescu, L.Kurunczi, R.Vâlceanu, Rev.Chim. 29 (9), 851-4 (1978).
155. L.Kurunczi, V.Eliu-Ceașescu, Analele Universității din Timișoara, vol.XIV(1), 29-37 (1976).
156. V.Eliu-Ceașescu, Analele Universității din Timișoara, vol.XV, p.25-32 (1977).
157. V.Eliu-Ceașescu, Al II-lea Congres Național de Chimie, București, septembrie 1981, vol.II, p.532.
158. V.Eliu-Ceașescu, L.Tiriac, A.Mezei, Al II-lea Congres Național de Chimie, București 1981 (sept.), vol.II,p.396.
159. R.Vâlceanu și V.Eliu-Ceașescu, Rev.Chim. 27(3), 191 (1976).
160. V.Eliu-Ceașescu, Petria Soimu, Analele Universității din Timișoara, Ser.Fizică-Chimie, XIV, 23-29 (1976).
161. R.Vâlceanu, V.Eliu, Z.Szabadaí, Brevet RSR 58.663/17.10. 1973.