

УДК 004.942 + 66.011

Максимова Надежда Николаевна

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: knnamursu@mail.ru

Maksimova Nadezhda N.

Amur State University

Blagoveschensk, Russia

E-mail: knnamursu@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

INVESTIGATION OF MATHEMATICAL MODELS OF THE CHEMICAL REACTIONS KINETICS

Аннотация. В работе представлены теоретические сведения математического моделирования кинетики химических реакций. Приведены примеры построения и исследования (аналитически и численно) таких моделей.

Abstract. The paper presents theoretical information on mathematical modeling of the chemical reactions kinetics. Examples of the construction and research (analytically and numerically) of such models are given.

Ключевые слова: химическая кинетика, математическая модель, начальная задача для системы дифференциальных уравнений.

Key words: chemical kinetics, mathematical model, initial problem for a system of differential equations.

DOI: 10.22250/20730268_2022_97_6

Введение

Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций. При математическом моделировании химических процессов и, в частности, химической кинетике исследования проводятся, как правило, в двух направлениях – путем разработки аналитических подходов и экспериментально [1, 4].

Первый подход заключается в решении аналитическими или численными методами дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций. В результате исследования для заданной структуры математической модели кинетики и значений параметров определяются значения концентраций реагирующих веществ на некотором временном интервале. Такая задача называется прямой. Обратная задача химической кинетики заключается в том, что на основании полученных в результате спланированного эксперимента данных об изменении концентраций реагирующих веществ находятся значения параметров системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции для выбранной структуры математической модели. Следует отметить, что решение обратной задачи возможно лишь при условии разрешимости выбранной математической модели.

Математическое описание кинетики химических реакций

Аналитические методы составления описания кинетики химических реакций основываются на анализе и количественной оценке скоростей физико-химических процессов, протекающих в изучаемых объектах. Процесс расходования и образования реагирующих веществ (реагентов и продуктов) математически описывается системой дифференциальных уравнений вида [4]

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = f_i(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t), P, T), \quad i = \overline{1, n}, \quad (1)$$

где $c_i(t)$ – концентрации веществ в момент времени t ; P и T – давление и температура, при которых производится реакция.

Для простой химической реакции изменение концентраций веществ c_i ($i = 1, 2, \dots, n$) представляется системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dc_i}{dt} = k(T) \cdot f_i(c_1, c_2, \dots, c_n), \quad i = \overline{1, n}, \quad c_i = c_i(t). \quad (2)$$

Функция $k(T)$ называется константой скорости реакции, которая обычно задается уравнением Аррениуса следующего вида:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, характеризующий вероятность взаимодействия молекул веществ, энергии которых достаточно для осуществления реакций; E – энергия активации, равная избытку энергии относительно средней энергии молекул при заданной температуре, которым должны обладать молекулы веществ для осуществления химического взаимодействия; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж / (моль · К)); T – абсолютная температура ($T = -273,15$ С).

Функции f_i ($i = 1, 2, \dots, n$) в уравнениях (2) обычно принимают в виде

$$f_i(c_1, c_2, \dots, c_n) = \mu_i \cdot c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2} \cdot \dots \cdot c_n^{v_n}, \quad i = \overline{1, n}, \quad (4)$$

Где v_i ($i = 1, 2, \dots, n$) – постоянные положительные величины, называемые порядками реакций по веществам c_i ($i = 1, 2, \dots, n$); μ_i – стехиометрические коэффициенты (отрицательные для исходных и положительные для образующихся веществ), удовлетворяющие уравнению материального баланса (стехиометрическому уравнению)

$$\sum_{i=1}^n \mu_i c_i = 0. \quad (5)$$

Для сложной химической реакции система уравнений, характеризующая изменение концентраций $c_i(t)$, имеет вид

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^r \mu_{ji} \cdot k_{0j} \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \cdot c_1^{v_{1j}}(t) \cdot c_2^{v_{2j}}(t) \cdot \dots \cdot c_n^{v_{nj}}(t), \quad i = \overline{1, n}, \quad (6)$$

где k_{0j} – предэкспоненциальный множитель в константе скорости $k_j(T)$ j -й реакции между веществами c_p с порядками v_{pj} , $p = 1, 2, \dots, n$; E_j – энергия активации j -й реакции.

Материальный баланс такой реакции задается системой из r уравнений стехиометрии

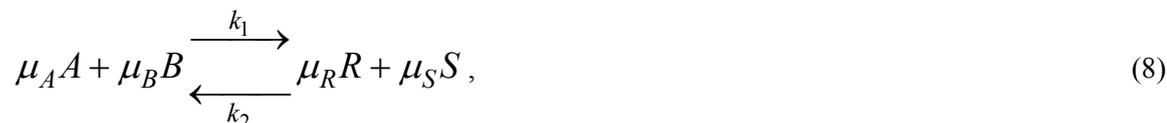
$$\sum_{i=1}^n \mu_{ji} c_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, r, \quad (7)$$

где μ_{ji} – целочисленные стехиометрические коэффициенты веществ c_i , участвующих в j -й реакции.

При составлении кинетических уравнений сложной реакции ее представляют состоящей из нескольких независимо протекающих процессов. Для описания каждого используют соответствующие кинетические закономерности. Для однозначного описания динамики сложной реакции доста-

точно составить d дифференциальных уравнений типа (6) по всем веществам, участвующим в реакции. Здесь d – ранг матрицы $\{\mu_{ji}\}_{j,i=1}^{r,n}$, составленной из стехиометрических коэффициентов, причем $d \leq n$, $d \leq r$. Коэффициенты ν_i ($i = 1, 2, \dots, n$), входящие в (4), и коэффициенты ν_{ij} ($i = 1, 2, \dots, n, j = 1, 2, \dots, r$), входящие в (6), принимаются равными стехиометрическим коэффициентам веществ.

Рассмотрим обратимую реакцию следующего вида [3, 4]:



Где k_1, k_2 – константы скорости реакции, отвечающие компонентам A, B, R, S прямой и обратной реакции; $\mu_A, \mu_B, \mu_R, \mu_S$ – стехиометрические коэффициенты реакции.

Согласно доказанному подходу кинетика такой реакции математически описывается системой дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A^{\mu_A} \cdot C_B^{\mu_B} + k_2 \cdot C_R^{\mu_R} \cdot C_S^{\mu_S}, \\ \frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A^{\mu_A} \cdot C_B^{\mu_B} - k_2 \cdot C_R^{\mu_R} \cdot C_S^{\mu_S}, \\ \frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A^{\mu_A} \cdot C_B^{\mu_B} + k_2 \cdot C_R^{\mu_R} \cdot C_S^{\mu_S}, \\ \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^{\mu_A} \cdot C_B^{\mu_B} - k_2 \cdot C_R^{\mu_R} \cdot C_S^{\mu_S}. \end{cases} \quad (9)$$

Основные типы химических реакций и соответствующие им дифференциальные уравнения можно найти, например, в [1, 4].

При решении прямой задачи с известными значениями констант скоростей химической реакции и заданными начальными условиями (концентрации реагирующих веществ в начальный момент времени) определяются значения концентраций на некотором временном промежутке.

Аналитическим способом начальные задачи для системы дифференциальных уравнений химической кинетики могут быть решены для простых реакций типа



Для сложных реакций, кинетика которых описывается системами нелинейных дифференциальных уравнений, применяют методы численного интегрирования.

Моделирование простой химической реакции

Рассмотрим реакцию первого порядка следующего вида



В ней взаимодействуют два вещества с концентрациями, которые обозначим через $C_1(t) = C_A(t)$, $C_2(t) = C_B(t)$. Математическая модель, описывающая зависимость изменения концентраций, имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - k_2 \cdot C_2, \end{cases} \quad (12)$$

Очевидно, что данную систему можно решить аналитически [2, 4]. Общее решение системы (12) имеет вид:

$$\begin{cases} C_1(t) = a + b \cdot e^{-(k_1+k_2)t}, \\ C_2(t) = \frac{k_1}{k_2} \cdot a - b \cdot e^{-(k_1+k_2)t}, \end{cases}$$

где коэффициенты a и b определяются из начальных условий. При начальных условиях $C_1(0) = C_{1,0}$, $C_2(0) = C_{2,0}$ значения констант будут следующими:

$$a = \frac{k_2(C_{1,0} + C_{2,0})}{k_1 + k_2}, \quad b = \frac{k_1 C_{1,0} - k_2 C_{2,0}}{k_1 + k_2}.$$

На рис. 1 построены графики зависимостей концентрации при различных константах скоростей химических реакций (k_1, k_2) и различных начальных условиях (C_{A0}, C_{B0}).

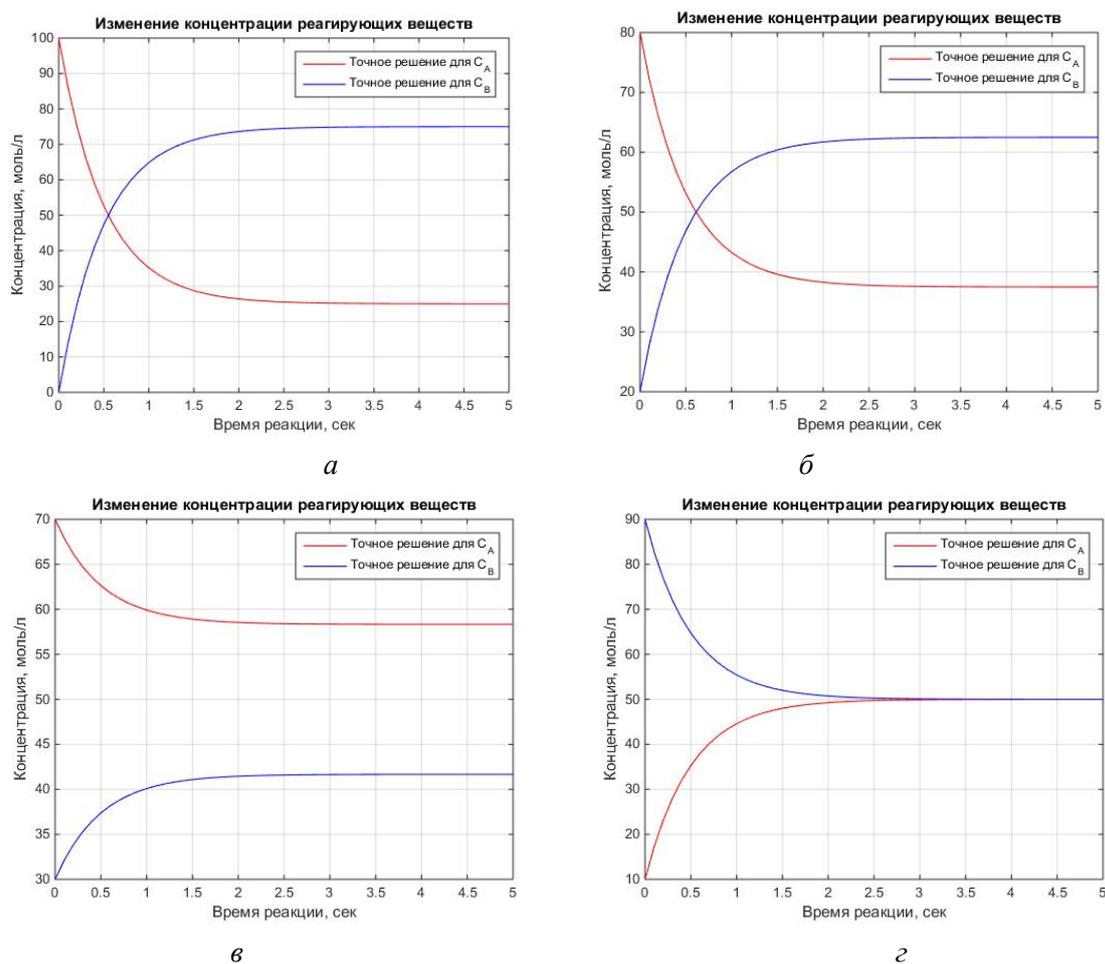


Рис. 1. Графики изменения концентраций при различных значениях параметров:

$a - k_1 = 1,5$ (1/с), $k_2 = 0,5$ (1/с), $C_{A0} = 100$ (моль/л), $C_{B0} = 0$ (моль/л),

$б - k_1 = 2,5$ (1/с), $k_2 = 1,5$ (1/с), $C_{A0} = 80$ (моль/л), $C_{B0} = 20$ (моль/л),

$в - k_1 = 2,5$ (1/с), $k_2 = 3,5$ (1/с), $C_{A0} = 70$ (моль/л), $C_{B0} = 30$ (моль/л),

$г - k_1 = 1$ (1/с), $k_2 = 1$ (1/с), $C_{A0} = 10$ (моль/л), $C_{B0} = 90$ (моль/л)).

При реализации и построении графиков был выбран временной промежуток, равный 5 сек., поскольку в данном случае этого времени достаточно, чтобы прошла активная фаза реакции. Как видно из построенных графиков, примерно после 3 сек. значения концентраций фиксируются на определенных уровнях для первого и второго реагента и далее остаются неизменными.

Моделирование сложной химической реакции

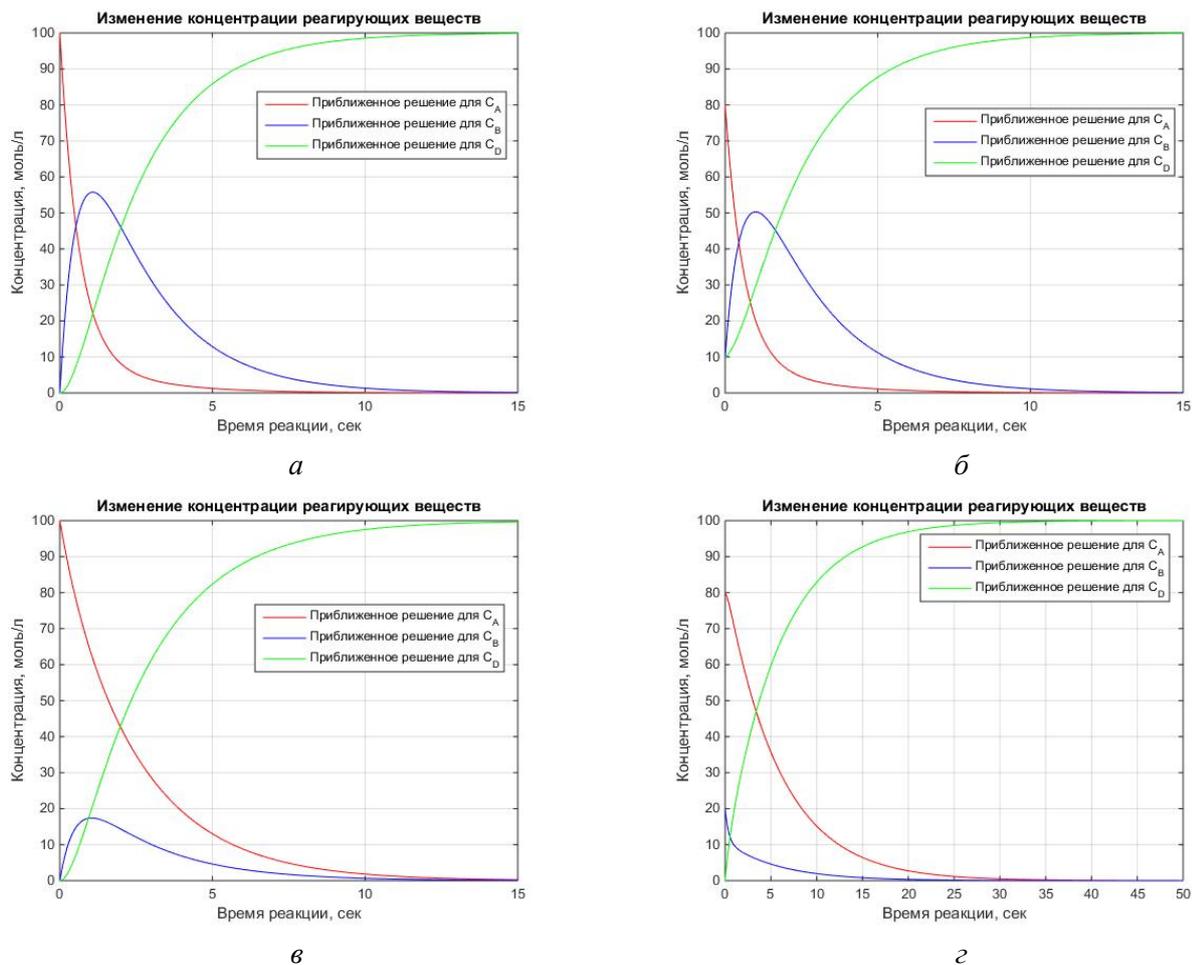


Рис. 2. Графики изменения концентраций при различных значениях параметров.

$$a - k_1 = 1,5 \text{ (1/c)}, k_2 = 0,5 \text{ (1/c)}, k_3 = 0,1 \text{ (1/c)},$$

$$C_{A0} = 100 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)},$$

$$б - k_1 = 1,5 \text{ (1/c)}, k_2 = 0,5 \text{ (1/c)}, k_3 = 0,1 \text{ (1/c)},$$

$$C_{A0} = 80 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = C_{D0} = 10 \text{ (моль/л)},$$

$$в - k_1 = 0,5 \text{ (1/c)}, k_2 = 1,5 \text{ (1/c)}, k_3 = 0,3 \text{ (1/c)},$$

$$C_{A0} = 100 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)},$$

$$г - k_1 = 1 \text{ (1/c)}, k_2 = 1 \text{ (1/c)}, C_{A0} = 10 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = 90 \text{ (моль/л)}$$

Пусть имеет место система реакций вида



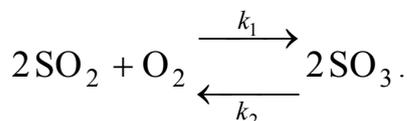
Обозначим концентрации реагирующих веществ следующим образом: $C_1(t) = C_A(t)$, $C_2(t) = C_B(t)$, $C_3(t) = C_D(t)$. Математическая модель, основой которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_3 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - (k_2 + k_3) \cdot C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_2 \cdot C_2. \end{cases} \quad (14)$$

При реализации и построении графиков для первых трех случаев (рис. 2а, 2б, 2в) был выбран временной промежуток, равный 15 секундам; этого времени достаточно для прекращения активной фазы реакции. В четвертом случае (рис. 2г) требуется больше времени для затухания процесса. Во всех случаях концентрации веществ *A* и *B* стремятся к 0 (моль/л), концентрация вещества *D* – к 100 (моль/л). Это обусловлено видом самой химической реакции.

Моделирование простой трехкомпонентной химической реакции

Рассмотрим реакцию окисления оксида серы кислородом на катализаторе в жестких условиях. Данная реакция описывается следующим уравнением:



Построим математическую модель кинетики реакции. Введем следующие обозначения: $C_1(t) = C_{\text{диоксид}}(t)$, $C_2(t) = C_{\text{кислород}}(t)$, $C_3(t) = C_{\text{триоксид}}(t)$. В принятых обозначениях математическая запись принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 + k_2 \cdot C_3^2, \\ \frac{dC_2}{dt} = -k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 + k_2 \cdot C_3^2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 - k_2 \cdot C_3^2. \end{cases} \quad (15)$$

Данная задача представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений, и найти ее аналитическое решение невозможно. Найдем приближенное решение задачи методом Рунге–Кутты четвертого порядка с реализацией в ППП MATLAB. При реализации и построении графиков был выбран временной промежуток, равный 1 сек., поскольку реакция протекает достаточно быстро.

Пусть заданы следующие исходные данные: константы скоростей химических реакций – $k_1 = 0,01$ (1/с), $k_2 = 0,1$ (1/с); начальные условия – $C_{\text{диоксид}}(0) = 70$ (моль/л), $C_{\text{кислород}}(0) = 30$ (моль/л), $C_{\text{триоксид}}(0) = 0$ (моль/л).

На рис. 3 представлены графики численных решений исследуемой задачи. Следует обратить внимание, что точность численного решения в начале реакции зависит от шага аппроксимации. Однако, как видно из построенных графиков и выведенных значений, при разных значениях шага к окончанию времени реакции концентрации реагирующих приближаются к одинаковым значениям: диоксида – 43,6459 (моль/л), кислорода – 3,6459 (моль/л), триоксида – 26,3541 (моль/л).

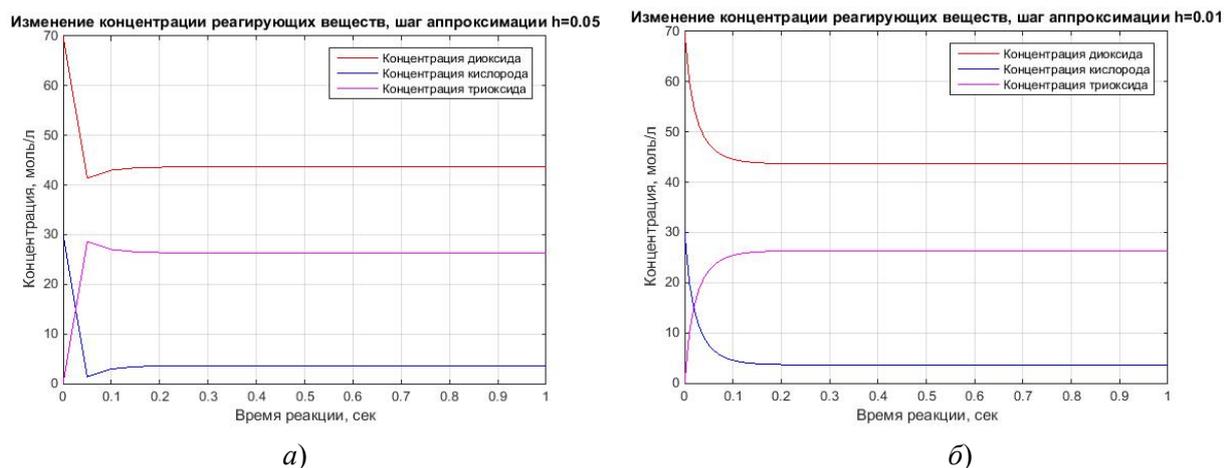


Рис. 3. Изменение концентраций реагирующих веществ (*a* – для шага аппроксимации $h = 0,05$; *б* – для шага аппроксимации $h = 0,01$).

Заключение

Математическое моделирование является мощным средством для познания и исследования закономерностей окружающего мира. Важную роль играет математическое описание химико-технологических процессов. Химическая кинетика – один из разделов химии, в котором давно и успешно применяются математические инструменты для исследования протеканий химических реакций.

В статье представлены теоретические сведения для математического описаний кинетики химических реакций. Приведены примеры построения и исследования таких моделей.

1. Гумеров, Ас.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов. Учебное пособие / Ас.М. Гумеров, Н.Н. Валеев, Аз.М. Гумеров, В.М. Емельянов. – Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2006. – 216 с.
2. Математические методы решения химических задач: учеб. пособие для студ. учреждений высш. профобразования / [А.И. Козко, Е.С. Соболева, А.В. Субботин и др.]; под ред. А.И. Козко.. – М.: Академия, 2013. – 368 с.
3. Ушева, Н.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, О.Е. Митянина, Е.А. Кузьменко. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2014. – 135 с.
4. Федосеев, А.М. Математическое моделирование кинетики сложных химических реакций: учеб. пособие. – Ч. I / А.М. Федосеев, В.Н. Кетиков. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. – 223 с.