

10. Визначення констант швидкості зворотної хімічної реакції засобами MathCad

Назар Ковальчук, Володимир Овчарук, Ольга Сєдих

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

Вступ. Розрахунок кінетичних параметрів (констант, порядків реакції) є одним із етапів побудови кінетичної моделі хімічної реакції. Кінетична модель (рівняння) зв'язує швидкість хімічної реакції з параметрами, від яких вона залежить.

Методи досліджень. Методи для знаходження констант моделей безпосередньо зв'язані з обробкою експериментальних даних відповідно до рівня швидкості реакції. Розглядається реакція етерифікації етилового спирту. Необхідно скласти кінетичну модель процесу, знайти значення констант швидкостей і підтвердити механізм реакції.

Результати і обговорення. Для математичного опису кінетики реакції достатньо записати одне диференціальне рівняння швидкості реакції. Кінетична модель остаточно приймає вигляд нелінійного диференціального рівняння:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2(3C_A^2 + 2C_A - 1) \quad (1)$$

Задача пошуку констант засобами MathCad складається з підбору такого значення k_2 , при якому крива машинного рішення якомога краще відповідатиме експериментальним даним.

Алгоритм розрахунку кінетичних констант може бути таким:

1. Задається орієнтовне значення константи швидкості прямої реакції.
2. Кінетичну модель із прийнятим значенням константи чисельно інтегрують на інтервалі від 0 до 1 засобами MathCad, використовуючи, наприклад, методи Ейлера або Рунге-Кутта. Результат інтегрування – розрахункові значення концентрації у різні моменти часу.
3. Розраховується значення критерію середньоквадратичного відхилення для перевірки адекватності моделі.
4. Збільшуємо значення константи (наприклад, на 0,01), повторюємо розрахунок відповідно до п.п. 2,3.
5. Порівнюємо попереднє та останнє значення критерію, за необхідністю, змінюючи константу в тому ж, або в зворотному напрямку.
6. Розрахунки виконуються в діалоговому режимі, константи змінюємо, доки не буде одержане мінімальне значення критерію.
7. У цьому випадку пошук припиняється. На графік наносимо залежність середньоквадратичного відхилення від константи швидкості реакції, на якому відзначаємо мінімальний критерій та знайдене значення константи.
8. Значення константи прямої реакції розраховуємо згідно з формулою константи рівноваги.

Висновок. Після закінчення розрахунку констант наносимо розрахункові та експериментальні залежності концентрації компонента від часу на графік і проводимо візуальний аналіз збігу, тобто оцінюємо адекватність моделі.