



МИЭТ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Лабораторные работы для студентов 4 курса

ПМ-41

Преподаватель:
Лебедев С.А.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

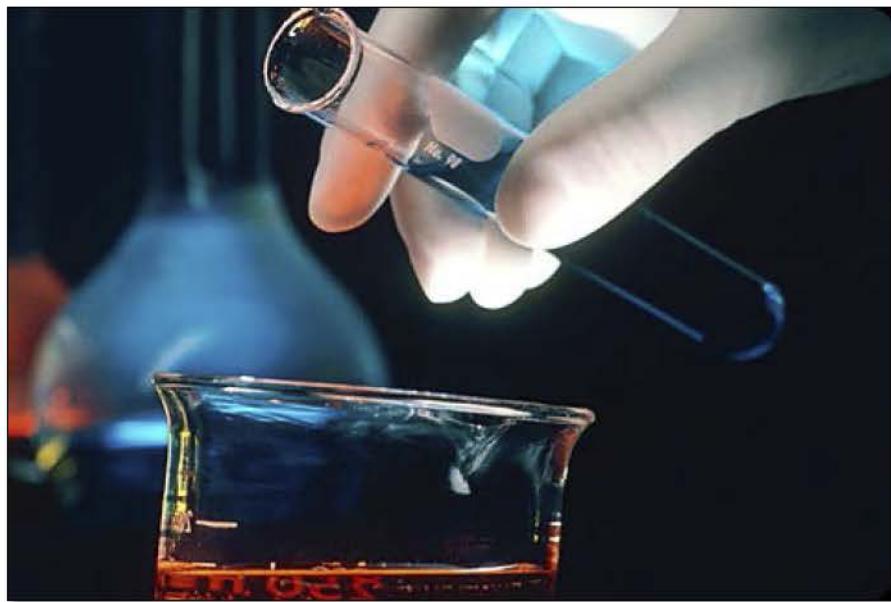
МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Лабораторные работы для студентов 4 курса

Химическая кинетика



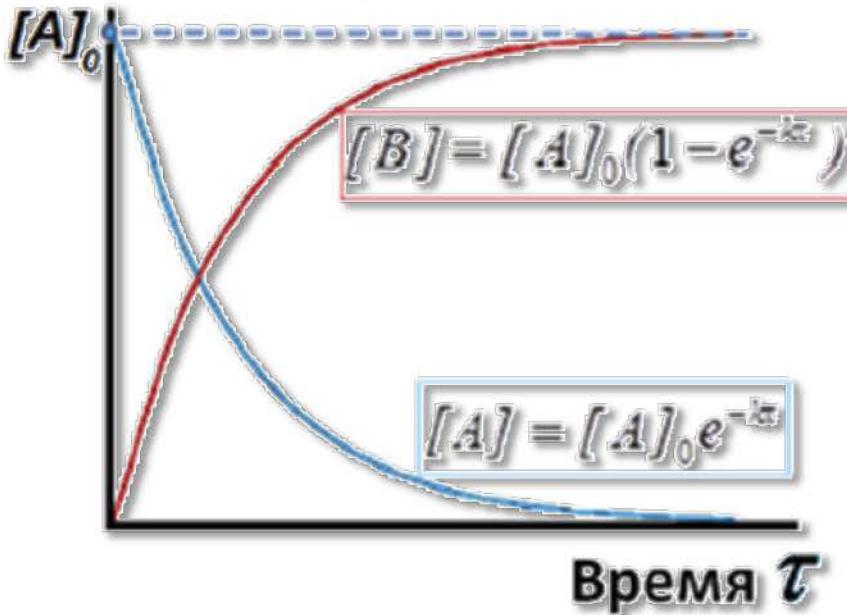
Химическая кинетика или *кинетика химических реакций* – раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений.

Основными задачами химической кинетики являются:

1. *Прямая задача.* Расчет скорости химических реакций и определение кинетических кривых, т.е. зависимостей концентраций реагирующих веществ от времени.
2. *Обратная задача.* Определение механизмов реакций по кинетическим кривым.

Кинетическая кривая

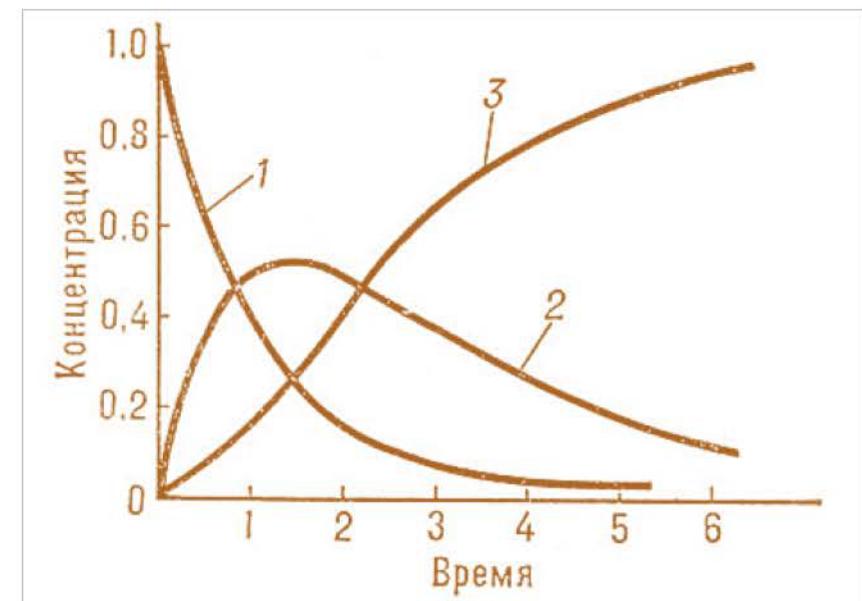
Концентрация



Изменение концентрации исходного 1, промежуточного 2 и конечного 3 веществ в последовательной реакции.

Кинетическая кривая описывает изменение концентрации реагирующих от времени.

Особенности реакций первого порядка – скорость реакции экспоненциально зависит от концентрации



МИЭТ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Лабораторные работы для студентов 4 курса

Скорость химической реакции



Скорость химической реакции описывает изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Для реакции



Скорость реакции определяется следующим образом:

$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt}$$

где квадратные скобки означают концентрацию вещества A , B , E или G (обычно измеряемую в моль/л), t – время, a , b , e , g – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Скорость химической реакции



Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

В каждый момент времени она пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, введенным в некоторые степени:

$$w(t) = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

где k – константа скорости реакции (независящая от концентрации),
 x, y – некоторые числа, которые называют порядком реакции по веществам A и B соответственно.

Эти числа в общем случае ни как не связаны с коэффициентами a и b в уравнении реакции. Сумма показателей $x + y$ называется общим порядком реакции



МОДЕЛЬ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

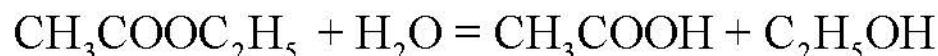
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Лекции для студентов 4 курса

Автокаталитическая реакция



Автокаталитической называют реакцию, в которой продукт действует как катализатор и которую можно рассматривать как необратимое ускорение.

Примером автокаталитической реакции служит гидролиз этил-ацетата в водном растворе:

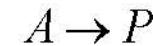


Продукт реакции – уксусная кислота CH_3COOH и ион H^+ , образующийся при её электролитической диссоциации, ускоряют реакцию. Скорость автокаталитической реакции вначале возрастает вследствие увеличения количества продукта, являющегося катализатором, а затем падает в результате израсходования исходных веществ.

Автокаталитическая реакция



Пусть автокаталитическая реакция



описывается кинетическим уравнением

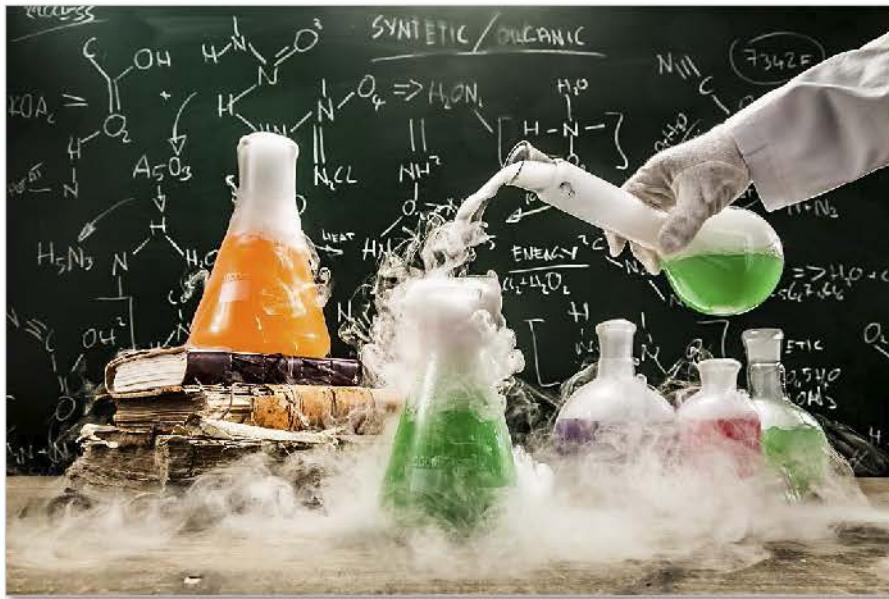
$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot [A]^2 \cdot [P].$$

Пусть начальные концентрации равны

$$[A]|_{t=0} = a_0, \quad [P]|_{t=0} = P_0$$

Требуется рассчитать время, при котором скорость реакции достигнет максимума.

Модель автокатализитической реакции



Составляем математическую модель автокатализитической реакции.

Пусть $[P]$ – концентрация вещества P , тогда

$$S = [A] + [P] = \text{const}$$

в силу закона сохранения вещества.

Тогда для определения x имеем задачу

$$\begin{cases} \frac{d[P]}{dt} = k(S - [P])^2 [P], & t > 0, \\ S = a_0 + p_0, \\ [A]|_{t=0} = a_0, [P]|_{t=0} = P_0. \end{cases}$$

Решая задачу находим

$$k \cdot t = \frac{1}{S^2} \ln \left(\frac{a_0 [P]}{p_0 (S - [P])} \right) + \frac{1}{S} \left(\frac{1}{S - [P]} - \frac{1}{a_0} \right).$$



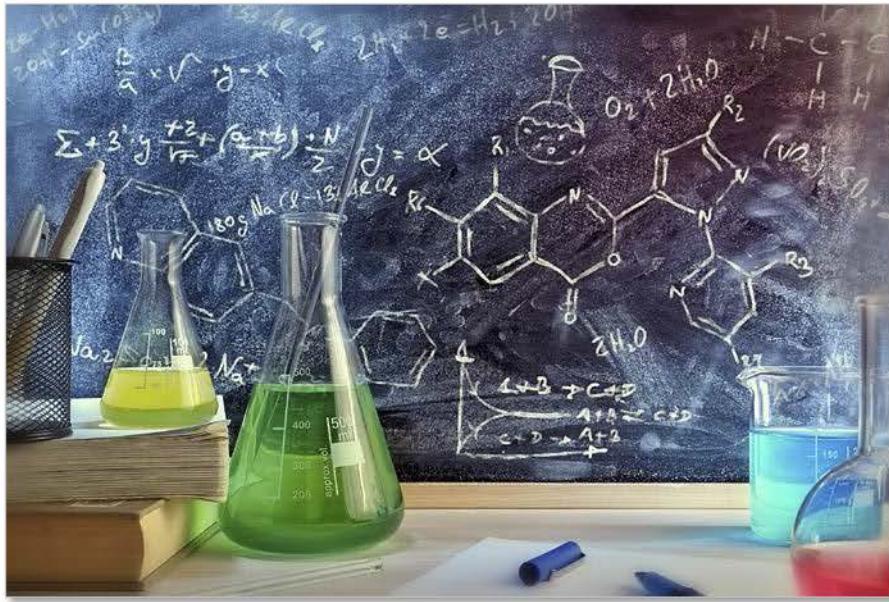
МОДЕЛЬ ЛОТКИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Лекции для студентов 4 курса

Модель автокатализической реакции



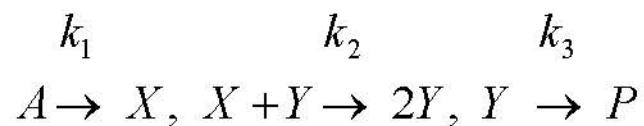
Известно, что химические превращения протекают, как правило, по многостадийным схемам. Изменения концентраций исходных веществ и промежуточных продуктов во времени далеко не всегда описываются ниспадающими или восходящими кривыми – могут наблюдаться участки постоянства или очень малого изменения концентрации того или иного компонента, кривые с перегибом.

Детальное исследование кинетики сложных процессов показало, что при наличии обратной связи, приводящей к нелинейным дифференциальным уравнениям в математической модели процесса, вдали от равновесия возможно возникновение колебательных режимов – *периодическое возрастание или уменьшение концентрации одного из компонентов во времени*. Это свойственно, например, автокатализитическим реакциям.

Модель Лотки



Пусть в некотором объеме находится в избытке вещество A . Молекулы A с некоторой постоянной скоростью превращаются в молекулы вещества X (реакция нулевого порядка). Вещество X может превращаться в вещество Y , причем скорость этой реакции тем больше, чем больше концентрация вещества Y – реакция второго порядка. В схеме это отражено обратной стрелкой над символом Y . Молекулы Y в свою очередь необратимо распадаются, в результате образуется вещество P (реакция первого порядка).



Модель Лотки



Запишем систему уравнений, описывающих реакцию:

$$\begin{cases} \frac{d[X]}{dt} = k_0 - k_2[X][Y] \\ \frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y] \\ \frac{d[P]}{dt} = k_3[Y] \end{cases}$$

где $k_0 = k_1[A]$

Здесь $[X]$, $[Y]$, $[P]$ – концентрации химических компонентов. Первые два уравнения этой системы не зависят от $[P]$, поэтому их можно рассматривать отдельно.

Рассмотрим стационарное решение системы:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0, \quad \frac{d[Y]}{dt} = 0$$

Модель Лотки



Значения стационарных концентраций $[X]_{cm}$ и $[Y]_{cm}$ будут следующие

$$[X]_{cm} = \frac{k_2}{k_1}, \quad [Y]_{cm} = \frac{k_0}{k_3}$$

Задаем малые (много меньше стационарных значений) отклонения от стационарных концентраций промежуточных веществ:

$$[X] = [X]_{cm} + x, \quad [Y] = [Y]_{cm} + y$$

После подстановки этих значений в первые два дифференциальные уравнения системы, пренебрегая слагаемыми, содержащими произведение величин второй степени малости xy , получаем:

$$\frac{dx}{dt} = -k_3y - \frac{k_0k_2}{k_3x}x, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{k_0k_2}{k_3x}x$$

Модель Лотки



Введем обозначения

$$\frac{k_0 k_2}{k_3 x} \equiv 2\delta, \quad k_0 k_2 \equiv \omega_0^2$$

Дифференцируя $\frac{dx}{dt}$ по t , получаем

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\delta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

Решением будет:

$$x(t) = \exp(-\delta t) (C_1 \cos(\omega t) + C_2 \sin(\omega t)),$$

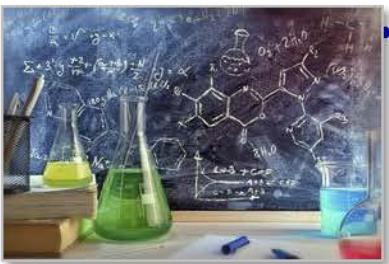
где $\omega^2 = \omega_0^2 - \delta^2$. Постоянные интегрирования можно определить из граничных условий.

Задачи для самостоятельно решения



Модель автокаталитической реакции

1. Исследовать временную изменчивость концентрации вещества $[P]$ при следующих начальных параметрах:
 1. $[A]_0 = 1,0, [P]_0 = 0,9, k = 0,1$
 2. $[A]_0 = 0,9, [P]_0 = 1,0, k = 0,5$
2. Нарисовать кривую в фазовом пространстве $[A]$ и $[P]$.



Модель Лотки

1. Исследовать временную изменчивость концентрации веществ $[X]$, $[Y]$ и $[P]$ при следующих начальных параметрах:
 1. $[A]_0 = 1,0; [X]_0 = 0,9; [Y]_0 = 0,05;$
 $k_1 = 0,1; k_2 = 1,0; k_3 = 2,0$
 2. $[A]_0 = 0,9; [X]_0 = 1,0; [Y]_0 = 0,25;$
 $k_1 = 0,1; k_2 = 2,0; k_3 = 1,0$
2. Нарисовать кривую в фазовом пространстве $[X]$, $[Y]$ и $[P]$.