

# Контрольна робота МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ НЕІЗОТЕРМІЧНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

## Мета роботи:

Навчитися проводити математичне моделювання кінетики хімічних реакцій; скласти системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику хімічної реакції, скласти програми для рішення методом Ейлера системи диференціальних рівнянь, використовувати середовище MS EXCEL та мову програмування Visual Basic.

## Теоретичні відомості.

Більшість реакції супроводжується тепловим ефектом. Наявність теплового ефекту приводить до зміни температури реакційної суміші і, відповідно, потрібно враховувати залежність константи швидкості від температури

В останній чверті XIX сторіччя відомий шведський дослідник Сванте Арреніус встановив емпіричне правило, згідно з яким логарифм константи швидкості обернено пропорційний до температури:

$$\ln k = a - b/T. \quad (1)$$

Виходячи із загальних положень хімічної термодинаміки, Вант-Гофф та Арреніус конкретизували значення коефіцієнтів у цьому рівнянні, подавши його в експоненціальній формі:

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2)$$

де  $k_0$  — предекспоненціальний множник. предекспоненціальний множник для простих реакцій має величину порядку  $10^{13} - 10^{15}$ , для складних — значно меншу.

При моделюванні хімічних реакцій, що супроводжуються тепловим ефектом, для спрощення логічні наступні допущення:

1. Зміною об'єму і теплоємністю системи знехтувати;
2. Тепловий ефект реакції вважається незалежним від температури;
3. Температурна залежність константи швидкості реакції на  $j$ -й стадії виражається рівнянням Арреніуса.

Енергія активації  $E_i$   $i$ -ї стадії реакції є тією мінімальною енергією, при якій стає можливим елементарний акт реакції, і лежить в межах  $0 - 419$  кДж/моль,  $R$  — універсальна газова стала, рівна  $8,31$  кДж/(кмоль·К),  $T$  — абсолютна температура.

Таким чином, в кінетичному рівнянні константа швидкості неізотермічної реакції повинна розглядатись як деяка залежна змінна, а не як коефіцієнт рівняння. Оскільки константи швидкості всіх стадій складної реакції одночасно змінюються під впливом температури, система кінетичних рівнянь повинна бути доповнена відповідним числом рівнянь типу. Окрім того, повинен бути заданий закон зміни температури в часі. При наявності зовнішнього джерела тепла це може бути здійснено або в формі диференціального рівняння теплового балансу, або у вигляді безпосередньо написаної функції.

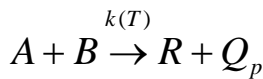
При моделюванні безпосередньо хімічної реакції слід допустити, що режим — адіабатичний, тобто теплообмін з зовнішнім середовищем відсутній. Тоді температура реакційної маси буде змінюватись за рахунок теплового ефекту хімічної реакції і диференціальне рівняння теплового балансу матиме вигляд

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\pm Q_p}{C_p} v(C, T) \quad ()$$

- де  $Q_p$  — тепловий ефект реакції (або стадії);  $v(C, T)$  — швидкість реакції (або стадії) при концентрації  $C$  і абсолютній температурі  $T$  в даний момент часу. При цьому величина  $Q_p$  може бути позитивною або негативною; позитивне значення цієї величини слід відносити до екзотермічна реакція;  $C_p$  — питома теплоємність реакційної суміші.

Розглянемо приклад

Екзотермічна гомогенна реакція протікає в адіабатичних умовах по схемі



Вихідні дані:

$C_{A0} = 1$  кмоль/м<sup>3</sup> – початкова концентрація реагенту А;  
 $C_{B0} = 0,6$  кмоль/м<sup>3</sup> – початкова концентрація реагенту В;  
 $C_{R0} = 0$  – початкова концентрація продукту;  
 $k_0 = 5,7 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с) – константа швидкості реакції;  
 $E = 50000$  кДж/кмоль;  
 $Q_p = 92000$  кДж/кмоль;  
 $R = 8,31$  кДж/(кмоль·К);  
 $C_p = 2700$  кДж/(м<sup>3</sup>·К);  
 $T_0 = 293$  К.

При моделюванні неізотермічної кінетики зміною об'єму під впливом температури нехтуємо. Система кінетичних рівнянь містить три диференціальних рівняння швидкості.

Залежність константи швидкості від температури представлена рівнянням Арреніуса

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

Диференціальне рівняння теплового балансу матиме вигляд

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_p}{C_p} k(T) C_A C_B$$

Таким чином, математична модель неізотермічного процесу має наступний вигляд:

$$\left\{ \begin{array}{l} k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \\ \frac{dC_A}{dt} = -k(T) C_A C_B \\ \frac{dC_B}{dt} = -k(T) C_A C_B \\ \frac{dC_R}{dt} = k(T) C_A C_B \\ \frac{dT}{dt} = \frac{Q_p}{C_p} k(T) C_A C_B \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} C_{A_{i+1}} = C_{A_i} + \frac{dC_A}{dt} \Delta t = C_{A_i} - k(T) C_{A_i} C_{B_i} \Delta t \\ C_{B_{i+1}} = C_{B_i} + \frac{dC_B}{dt} \Delta t = C_{B_i} - k(T) C_{A_i} C_{B_i} \Delta t \\ C_{R_{i+1}} = C_{R_i} + \frac{dC_R}{dt} \Delta t = C_{R_i} + k(T) C_{A_i} C_{B_i} \Delta t \\ T_{i+1} = T_i + \frac{dT}{dt} \Delta t = T_i + \frac{Q_p}{C_p} k(T) C_{A_i} C_{B_i} \Delta t \end{array} \right.$$

Результатами розрахунків таблиця та графік зміни  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_R$ ,  $T$  від  $t$ .

Завдання для контрольної роботи.

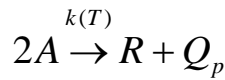
Використовуючи вихідні дані, що наведені у таблиці скласти: системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику хімічної реакції; створити програми для рішення методом Ейлера системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику хімічної реакції;

визначити концентрації компонентів хімічної реакції у заданий момент часу; побудувати графіки залежності концентрацій всіх компонентів реакції від значень часу перебігу реакції (при  $\Delta t_1=30$ ;  $\Delta t_2=100$ ;  $\Delta t_3=150$  с).

Для всіх варіантів задаємо час визначення концентрацій компонентів  $t_k = 15$  хв. Провести розрахунки концентрацій компонентів реакції (для  $t_k = 15$  хв.) для кроків часу ( $\Delta t$ ):  $\Delta t_1=30$ ;  $\Delta t_2=100$ ;  $\Delta t_3=150$  с

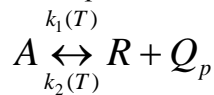
Вихідні дані для різних варіантів завдання наведено у таблицях (у таблиці використовувати дані, що праворуч).

Вариант 1



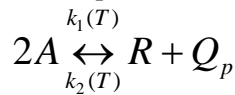
$C_{Ao} = 2 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $\kappa(T) = 0,167 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	$C_{Ao} = 2 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $k_0 = 800 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $E = 25000 \text{ кДж/кмоль}$ $R = 8,31 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ $T_0 = 355 \text{ К}$ $Q_p = 39500 \text{ кДж/кмоль}$ $C_p = 2750 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$
---	--

Вариант 2



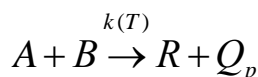
$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $\kappa_1(T) = 0,259 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $\kappa_2(T) = 8,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $k_{01} = 800 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $k_{02} = 25000 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $E_1 = 15000 \text{ кДж/кмоль}$ $E_2 = 30000 \text{ кДж/кмоль}$ $R = 8,31 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ $T_0 = 343 \text{ К}$ $Q_p = 15000 \text{ кДж/кмоль}$ $C_p = 1800 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$
---	--

Вариант 3

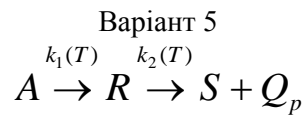


$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $\kappa_1(T) = 0,259 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $\kappa_2(T) = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $k_{01} = 80 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $k_{02} = 30 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $E_1 = 15000 \text{ кДж/кмоль}$ $E_2 = 30000 \text{ кДж/кмоль}$ $R = 8,31 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ $T_0 = 343 \text{ К}$ $Q_p = 5000 \text{ кДж/кмоль}$ $C_p = 700 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$
---	--

Вариант 4



$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Bo} = 2,2 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $\kappa(T) = 0,186 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Bo} = 2,2 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $k_0 = 1200 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $E = 25000 \text{ кДж/кмоль}$ $R = 8,31 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ $T_0 = 343 \text{ К}$ $Q_p = 42600 \text{ кДж/кмоль}$ $C_p = 1600 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$
---	---



$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{So} = 0 \text{ кмоль/м}^3$ $\kappa_1(T) = 0,259 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $\kappa_2(T) = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	$C_{Ao} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{Ro} = 1 \text{ кмоль/м}^3$ $C_{So} = 0 \text{ кмоль/м}^3$ $k_{01} = 25 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $k_{02} = 50 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ $E_1 = 10000 \text{ кДж/кмоль}$ $E_2 = 12000 \text{ кДж/кмоль}$ $R = 8,31 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ $T_0 = 350 \text{ К}$ $Q_p = 10100 \text{ кДж/кмоль}$ $C_p = 930 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$
---	---