Рассчитать аналитически и численно кинетику реакции $A \underset{k2}{\overset{k1}{\leftrightarrow}} B \xrightarrow{k3} C$. Построить зависимость от константы скорости k_2 времени ($\tau_{90\%A}(k_2)$), когда достигается 90% превращение вещества A, а также концентрации вещества C в этот момент времени ($[C]_{90\%A}(k_2)$).

Система дифференциальных уравнений соответствующая указанной кинетической схеме имеет вид:

$d[A]/dt = -k_1[A] + k_2[B]$

$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] - k_3[C]$

$d[C]/dt = k_3[B]$

$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{<=>}} B \overset{k_3}{->} C$

Зададим значения констант скоростей: $k1 := 2$ $k2 := 1$ $k3 := 3$

Зададим функцию D(t,C), определяющую вектор правых частей ДУ (вектор производных концентраций веществ по времени), а также вектор начальных концентраций веществ C0 = ([A](t0), [B](t0), [C](t0)):

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -k1 \cdot C_0 + k2 \cdot C_1 \\ k1 \cdot C_0 - (k2 + k3) \cdot C_1 \\ k3 \cdot C_1 \end{bmatrix}$$

C_0 - [A]

C_1 - [B]

C_2 - [C]

$$C0 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$t0 := 0$ $t1 := 3$ - начальное и конечное время интегрирования

$N := 2000$ - число точек решения на отрезке [t0, t1] (исключая начальную точку)

Матрицу решения можно получить используя функцию Rkadapt.

$R := \mathrm{Rkadapt}(C0, t0, t1, N, D)$ Здесь можно также использовать функции rkfixed, Bulstoer, Adams, однако, как можно убедиться, сравнив численный расчет с точным решением (см. ниже), функция Rkadapt дает наименьшую ошибку.

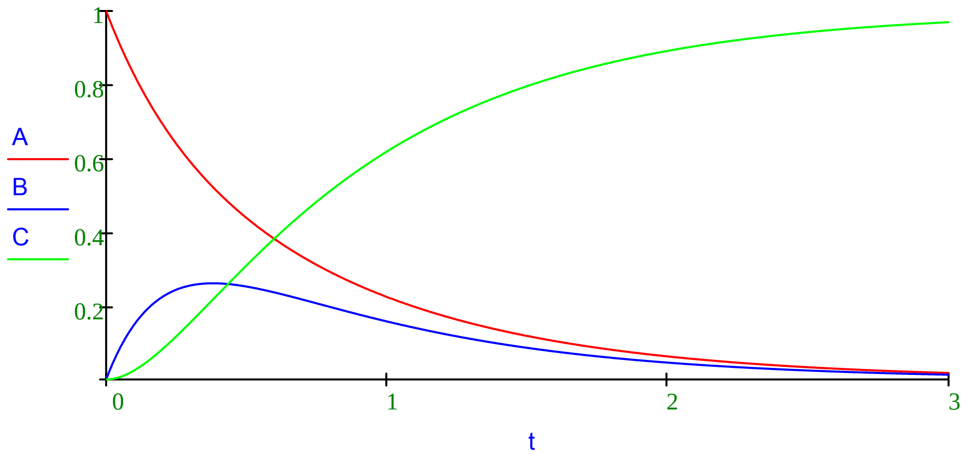
$R := \mathrm{rkfixed}(C0, t0, t1, N, D)$

$R := \mathrm{Bulstoer}(C0, t0, t1, N, D)$

$R := \mathrm{Adams}\left(C0, t0, t1, N, D, 10^{-12}\right)$

$t := R^{\langle 0 \rangle}$ Значения времени в которых рассчитаны решения ДУ

$A := R^{\langle 1 \rangle}$ $B := R^{\langle 2 \rangle}$ $C := R^{\langle 3 \rangle}$ Концентрации веществ A, B, C в моменты времени t



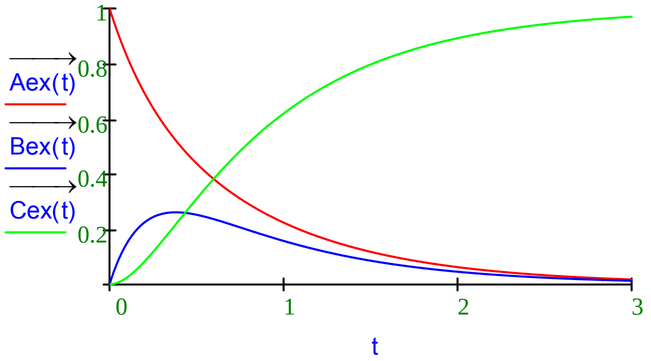
Аналитическое решение данной системы уравнений можно получить используя преобразование Лапласа [Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS, М, Горячая линия - Телеком, 2009] или Mathematica (см. файл (A k1k2 B, B k3 C).nb). После не слишком сложных преобразований имеем:

$$\beta := \sqrt{(k1 + k2 + k3)^2 - 4 \cdot k1 \cdot k3}$$

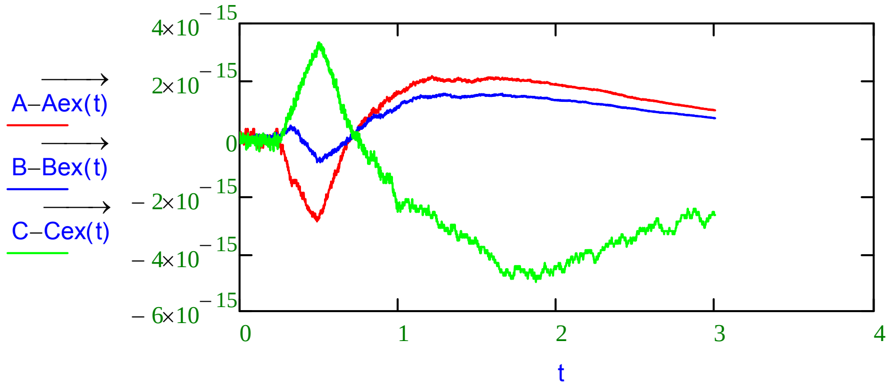
$$Aex(t) := \frac{e^{-\frac{1}{2} \cdot (k1+k2+k3) \cdot t}}{\beta} \cdot \left(\frac{k2 + k3 - k1 + \beta}{2} \cdot e^{\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot t} - \frac{k2 + k3 - k1 - \beta}{2} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot t} \right)$$

$$Bex(t) := \frac{k1}{\beta} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot (k1+k2+k3) \cdot t} \cdot \left(e^{\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot t} - e^{-\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot t} \right)$$

$$Cex(t) := 1 + \frac{2 \cdot k1 \cdot k3}{\beta} \cdot e^{-\frac{1}{2} \cdot (k1+k2+k3) \cdot t} \cdot \left(\frac{e^{-\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot t}}{k1 + k2 + k3 + \beta} - \frac{e^{\frac{1}{2} \cdot \beta \cdot t}}{k1 + k2 + k3 - \beta} \right)$$



Интересно проверить точность численного решения.



Видно, что для практических целей она более чем достаточна.

Теперь построим зависимость времени 90%-го превращения A, от константы скорости k_2, а также зависимость от k_2 концентрации C в этот момент времени. На первый взгляд кажется, что существует два способа справиться с этой задачей:
1) Простой, заключающийся в последовательном ручном изменении начального параметра k_2 и поиске на графиках соответствующих поставленной задаче значений t и [C] с помощью инструмента "Trace...", который вызывается из контекстного меню графика (которое в свою очередь появляется при нажатии графика правой кнопкой мыши). Далее полученные значения можно ввести в Excel и построить требуемые зависимости.
2) Сложный, заключающийся в использовании элементов программирования.
Мы, однако, выберем промежуточный способ, который, на наш взгляд, является наиболее наглядным и в то же время позволяет построить нужные графики автоматически.

Как и ранее сначала зададим параметры.

$t0 := 0 \quad t1 := 25 \quad n := 5000$ - начальное, конечное время расчета кинетики реакции и число точек.

$Ac := (100 - 90)\% \cdot C0_0 = 0.1$ - концентрация А при его 90%-ом превращении

В функции определяющей вектор правых частей ДУ добавим зависимость от k2. Для этого достаточно просто скопировать функцию D(t,C) и заменить его левую часть на E(k2,t,C)).

$$E(k2,t,Y) := \begin{bmatrix} -k1 \cdot Y_0 + k2 \cdot Y_1 \\ k1 \cdot Y_0 - (k2 + k3) \cdot Y_1 \\ k3 \cdot Y_1 \end{bmatrix}$$

Решение системы ДУ в зависимости от k_2 можно определить в виде функции: $S(k2) := \mathrm{Rkadapt}(C0, t0, t1, n, E(k2))$

Преимущество такого задания решения ДУ состоит, в том, что теперь мы сможем вызывать эту функцию с разными k_2 и получать серию матриц решения.

Подчеркнем, что, насколько нам известно, это хоть и не документированная возможность Mathcad, но максимально оптимальная. Однако, нет никаких гарантий в том, что она будет работать в Mathcad Prime, и, действительно в версии 2.0 этот трюк не проходит. В связи с этим покажем, как данную возможность реализовать с помощью элементов программирования: см. S2(k2). Оказывается, это тоже довольно просто и м.б. даже более понятно.

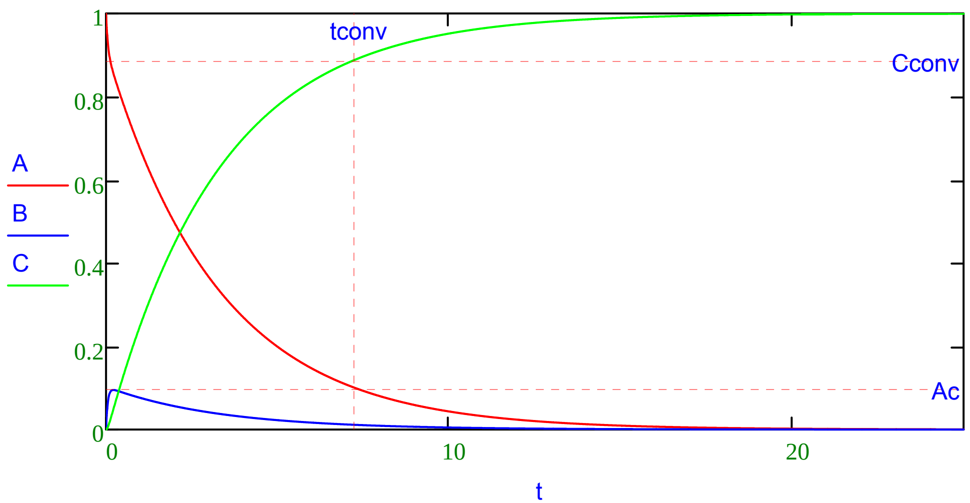
$$S2(k2) := \left| \begin{array}{l} F(t,Y) \leftarrow \begin{bmatrix} -k1 \cdot Y_0 + k2 \cdot Y_1 \\ k1 \cdot Y_0 - (k2 + k3) \cdot Y_1 \\ k3 \cdot Y_1 \end{bmatrix} \\ S \leftarrow \mathrm{Rkadapt}(C0, t0, t1, n, F) \end{array} \right.$$

Частное решение системы ДУ, например, для $k2 := 15$ (при фиксированных k1 и k3, заданных выше):

$sol := S(k2) \quad t := sol^{\langle 0 \rangle} \quad A := sol^{\langle 1 \rangle} \quad B := sol^{\langle 2 \rangle} \quad C := sol^{\langle 3 \rangle}$

Время и концентрация С, когда достигается 90% превращение А для заданного выше значения легко найти с помощью функции lookup:

$tconv := \mathrm{lookup}(Ac, A, t)_0 = 7.23 \qquad Cconv := \mathrm{lookup}(Ac, A, C)_0 = 0.8877$



Тут необходимо отметить два момента.
1) Точность определения значений А соответствующих Ас функцией lookup составляет порядка |ΔA| = |A - Ac| ~ ($TOL = 1 \times 10^{-3}$)*Ac.
2) При слишком большом значении TOL получается большая ошибка, а при слишком малом ответ может быть вообще не найден.
Более точны результат дадут такие более громоздкие конструкции (почитав описание функции lookup и поэкспериментировав с ней не очень трудно догадаться почему):

$$tconv := \mathrm{lookup}(Ac, A, t)_{\mathrm{round}\left(\frac{\mathrm{rows}(\mathrm{lookup}(Ac,A,t))}{2}\right)} = 7.265$$

$$Cconv := \mathrm{lookup}(Ac, A, C)_{\mathrm{round}\left(\frac{\mathrm{rows}(\mathrm{lookup}(Ac,A,C))}{2}\right)} = 0.8889$$

Теперь у нас все готово, чтобы построить зависимость времени $\tau_{90\%A}(k2)$ и концентрации $[C]_{90\%A}(k2)$, при достижении 90% превращения A от k_2.

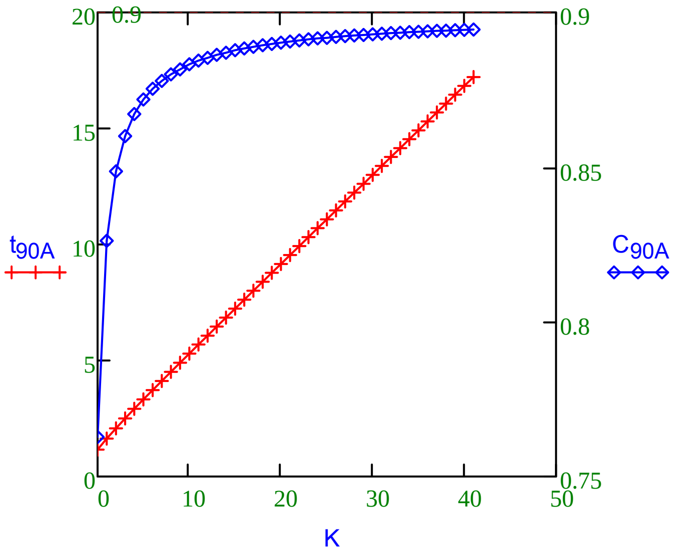
Задаем необходимые параметры и определяем дискретный диапазон значений k2, для которого мы хотим построить зависимости $\tau_{90\%A}(k2)$ и $[C]_{90\%A}(k2)$.

$Nj := 41 \qquad j := 0..Nj \qquad k2b := 0 \qquad k2e := 41 \quad K_j := k2b + \frac{k2e - k2b}{Nj} j$

Теперь проводим расчет кинетики для заданного набора значений $k_2 = K_j$: $\qquad sol1_j := S(K_j)$

и для каждого k_2 находим $\tau_{90\%A}$ и $[C]_{90\%A}$ тем же способом, что и выше.

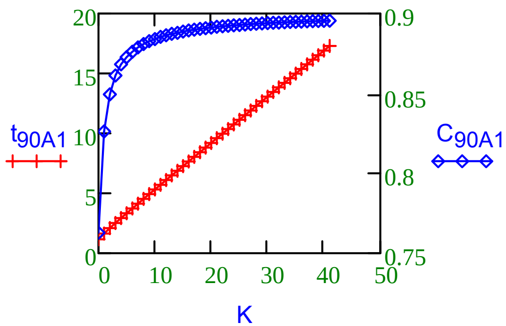
$t_{90A_j} := \mathrm{lookup}\left[Ac, \left(sol1_j\right)^{\langle 1\rangle}, t\right]_0 \qquad C_{90A_j} := \mathrm{lookup}\left[Ac, \left(sol1_j\right)^{\langle 1\rangle}, \left(sol1_j\right)^{\langle 3\rangle}\right]_0$



Эту задачу также можно решить, используя вместо функции lookup элементы программирования:

$$
\begin{array}{l}
func(k2) := \left| \begin{array}{l}
Z \leftarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\
S \leftarrow rkfixed(C0, t0, t1, n, E(k2)) \\
\text{for } i \in 0..n \\
\quad \text{if } \left(S^{\langle 1\rangle}\right)_i \geq Ac \\
\qquad \left| \begin{array}{l} Z_0 \leftarrow \left(S^{\langle 0\rangle}\right)_i \\ Z_1 \leftarrow \left(S^{\langle 3\rangle}\right)_i \end{array} \right. \\
Z
\end{array} \right.
\end{array}
$$

$sol2_j := func(K_j) \qquad t_{90A1_j} := \left(sol2_j\right)_0 \qquad C_{90A1_j} := \left(sol2_j\right)_1$



Этот метод является более надежным и дает более точные результаты