

Бадртдинова Ф.Т., Бигаева Л.А., Спивак С.И. Решение обратной задачи механизма поликонденсации аспарагиновой кислоты. // Проблемы информатики в образовании, управлении, экономике и технике: Сб. статей IX Междунар. научно-техн. конф. – Пенза: ПДЗ, 2009. – С. 264-267.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ МЕХАНИЗМА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ф.Т. Бадртдинова¹, Л.А.Бигаева¹, С.И. Спивак²

¹Бирская государственная социально-педагогическая академия,
г. Бирск,

²Башкирский государственный университет,
г. Уфа, Россия

Получены константы скорости для процесса поликонденсации аспарагиновой кислоты, которые позволяют оптимизировать условия проведения реакции поликонденсации аспарагиновой кислоты.

Badrtdinova F.T., Bigaeva L.A., Spivak S.I. Solution of inverse problem of the asparaginic acid polycondensation mechanism.

Constants of speed for the process of asparaginic acid polycondensation, which permit to optimize the conditions of conducting the asparaginic acid polycondensation reaction, are received.

Рассмотрена химическая реакция поликонденсации аспарагиновой кислоты, которая проходит в две параллельные фазы. В качестве исследуемого вещества выбрана аспарагиновая кислота. Кинетический эксперимент проводился в температурном интервале 169...227⁰С, в результате чего были получены данные по потере веса кислоты по времени для каждой температуры [1].

На основе проведенного эксперимента для объяснения полученных данных записана кинетическая модель для изучаемого процесса, которая проходит независимо и параллельно в двух зонах твердой фазы:

Первая зона	Вторая зона
$Aa \rightarrow b+c$ константа k_1	$(1-\alpha)a \rightarrow b+c$ константа k_4
$Aa+c \rightarrow b+c$ константа k_2	$(1-\alpha)a+c \rightarrow b+c$ константа k_5
$C \rightarrow d+b$ константа k_3	$C \rightarrow d+b$ константа k_6

Здесь А – исходный мономер; В – вода (потеря веса) выделяется во всех происходящих реакциях; С – автокатализирующий промежуточный продукт, димер, тример и т.д.; D – конечный продукт.

Используя законы химической кинетики, можно кинетическую схему однозначно привести к системе дифференциальных уравнений для обеих фаз:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA}{dt} = -k_1(\alpha \cdot A) - k_2(\alpha \cdot A)C \\ \frac{dC}{dt} = k_1(\alpha \cdot A) + k_2(\alpha \cdot A)C - k_3 \cdot C \\ \frac{dB}{dt} = k_1(\alpha \cdot A) + k_2(\alpha \cdot A)C + k_3 \cdot C \\ \frac{dD}{dt} = k_3 \cdot C \\ \frac{dA}{dt} = -k_4(1-\alpha)A - k_5(1-\alpha) \cdot A \cdot C \\ \frac{dC}{dt} = k_4(1-\alpha)A + k_5(1-\alpha) \cdot A \cdot C - k_6 \cdot C \\ \frac{dB}{dt} = k_4(1-\alpha)A + k_5(1-\alpha) \cdot A \cdot C + k_6 \cdot C \\ \frac{dD}{dt} = k_6 \cdot C \end{array} \right. \quad (1)$$

Таким образом, по данной схеме необходимо определить 6 констант скоростей и значение параметра α , отражающего долю исходного мономера для фаз, т.е. решить обратную задачу.

Под обратной задачей в химической кинетике понимается расчет констант скоростей всех или нескольких элементарных стадий на основании полученных экспериментальных данных по кинетике протекания сложной реакции.

Константы $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, \alpha$ ищутся путем минимизации функционала $\Phi(z)$, $z = (k_1, \dots, k_6, \alpha)$ соответствия модельных и экспериментальных значений массы исходного вещества А:

$$\Phi(z) = \sum_{i=1}^n \left[(P_{\text{эксп}}(t_i) - P_{\text{расч}}(t_i, z)) \right]^2, \quad (2)$$

где n – количество экспериментальных точек.

Расчетные значения $P_{\text{расч}}(t, z)$ находятся из системы дифференциальных уравнений (СДУ) (1). Для исследования кинетики каждой фазы удобнее разделить систему дифференциальных уравнений (1) на две СДУ.

Для решения СДУ используется метод Рунге-Кутты 4-го порядка [2] при начальных условиях $t=0, [A]=a_0, [B]=0, [C]=0, [D]=0$, где $\alpha=\text{const}$.

Минимизация функционала $\Phi(z)$ с помощью метода Хука-Дживса [3] позволила найти соответствующие константы при 169...197⁰С (таблица).

t, °С	α	Константы 1 стадии	Константы 2 стадии	t, °С	α	Константы 1 стадии	Константы 2 стадии
169 ⁰	0,8	$k_1=2,49063e-6$ $k_2=0,218530$ $k_3=0,13660$	$k_4=1,754e-5$ $k_5=1,925$ $k_6=0,0741$	187 ⁰	0,7	$k_1=8,7269e-6$ $k_2=3,228187$ $k_3=1,552043$	$k_4=2,0473e-5$ $k_5=17,545$ $k_6=1,54943$

172 ⁰	0,8	$k_1=5,56111e-6$ $k_2=0,3484$ $k_3=0,2087995$	$k_4=1,6737e-5$ $k_5=7,2182043$ $k_6=0,27367$	192 ⁰	0,7	$k_1=2,4274e-5$ $k_2=5,34023$ $k_3=2,587$	$k_4=5,04255e-5$ $k_5=28,00441$ $k_6=2,48301$
182 ⁰	0,7	$k_1=8,01186e-6$ $k_2=1,832413$ $k_3=0,88824$	$k_4=1,69124e-5$ $k_5=9,999$ $k_6=0,88839$	197 ⁰	0,7	$k_1=3,9283e-5$ $k_2=7,4205$ $k_3=3,572$	$k_4=8,93982e-5$ $k_5=35,99$ $k_6=3,1791107$

Зависимость скорости реакции от температуры представлена на рисунке. Из рис. 1 видно, что график зависимости $k(T)$ нелинеен. В координатах $(\ln k, 1/T)$ экспериментальные данные спрямляемы (рис. 2).

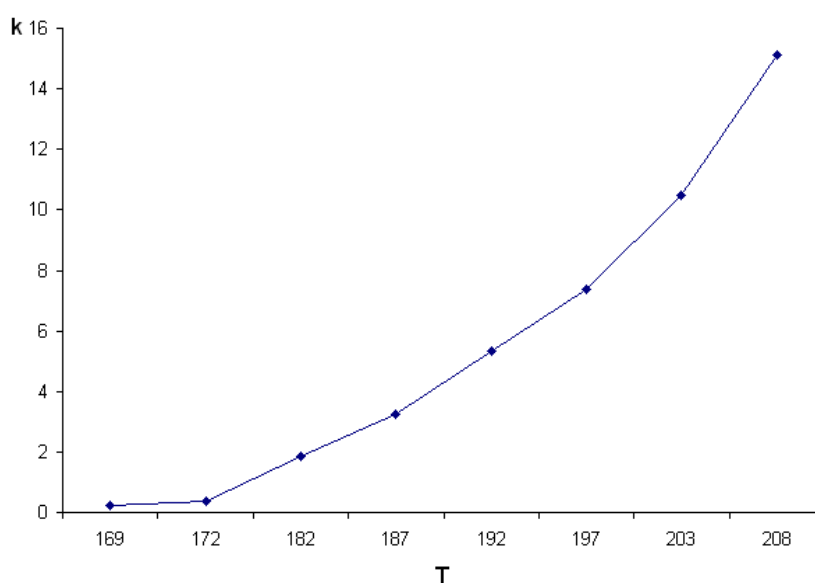


Рис. 1. Зависимость константы скорости k_2 от температуры

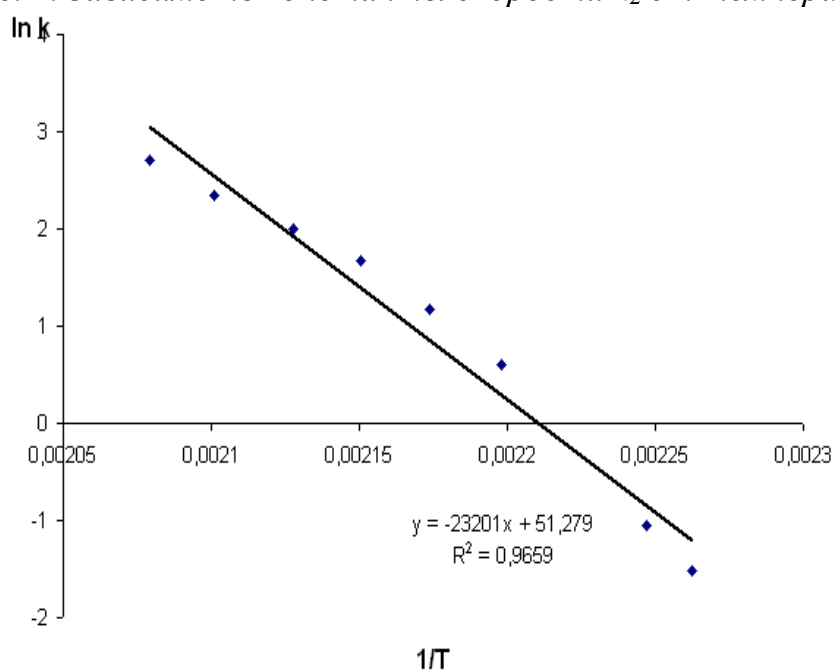


Рис. 2. Спрявление экспериментальных данных

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса: $k = k_0 \exp[-E/RT]$, где E – энергия активации, которую необходимо найти. Энергия активации в элементарных реакциях, минимальная энергия реагентов, достаточная для того, чтобы они вступили в реакцию.

Библиографический список

1. Кинетический анализ твердофазной поликонденсации аспарагиновой кислоты / В.М. Гольдберг [и др.] // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 423, № 5, декабрь. – С. 583 – 587.
2. Лапчик М.П. и др. Численные методы. – М. : АСАДЕМА, 2005. – 384 с.
3. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс. – М. : Радио и связь, 1980. – 128 с.