TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií



Srovnání dvou přístupů k modelování chemických reakcí ve vodných roztocích

2008 Jan Dolina

Srovnání dvou přístupů k modelování chemických reakcí ve vodných roztocích

Diplomová práce v oboru Přírodovědné inženýrství

Jan Dolina

Technická univerzita v Liberci Fakulta mechatroniky květen 2008

Téma diplomové práce:	Srovnání dvou přístupů k modelování chemických reakcí ve vodných roztocích
Jméno a příjmení:	Jan Dolina Mariataralá stadiour DL (decembriá)
Studijni program:	Magisterské studium P1 (dvoulete)
Studijni obor:	Prirodovedne inzenyrstvi
Pracoviště:	Ustav nových technologií - NTI
	Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií
	Technická Univerzita v Liberci
Vedoucí diplomové práce:	Doc.Ing. Jan Šembera, Ph.D.
Konzultant:	
Zadání diplomové práce:	21.10.2007
	Sazba provedena autorem v systému LAT _E X © Jan Dolina, 2008

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci napsal sám s použitím v seznamu uvedené literatury

V Liberci dne 15.5 2008 Jan Dolina

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000o právu autorském, zejména \S 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že s o u h l a s í m s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultanty.

Datum: 15.5.2008

Podpis:

Anotace

Cílem této diplomové práce bylo srovnání svou přístupů k modelování chemických reakcí ve vodných roztocích. Zkoumanými přístupy byly minimalizace Gibbsovy energie za předpokladu splnění omezujících podmínek a přístup vedoucí na soustavu nelineárních algebraických rovnic rovnovážných konstant.

Systém, ve kterém jsme hledali chemickou rovnováhu, byl pro účely zkoumání těchto přístupů uzavřený a izotermicky-izobarický. V něm jsme hledali rovnovážné složení pro potenciály látek mimo standardní stavy a pro aktivitní modely rozšířeného Debye-Hűckelova a Daviesova generalizovaného vztahu. Přístupy byly též zkoumány pro jednotkové aktivitní koeficienty. K dosažení výsledků jsme nejprve využili sadu testovacích úloh a na základě zjištěných odchylek navrhli vhodnou testovací úlohu s proměnnou iontovou silou. Výsledky potom vedly na zobecnění neekvivalence a jejich možné vysvětlení.

Součástí práce bylo i testování programů pracujících z hlediska rovnováhy na těchto dvou odlišných principech. První založený na nestechiometrické optimalizaci, který v sobě zahrnuje zobecněný minimalizační přístup a druhý program založený na stechiometrickém přístupu nelineárních soustav rovnovážných konstant.

Programy byly testovány pro porušené počáteční podmínky na intervalu mezi výchozím stavem a rovnováhou k posouzení vlivu na rychlost výpočtu a počet iterací. Programy byly též testovány pro sadu kinetických úloh, jelikož i v této implementaci se oba lišily. Závěrem je pak shrnutí porovnávaných přístupů i srovnání testovaných programů.

Klíčová slova: Gibbsova energie, minimalizace, rovnovážná konstanta, Debye-Hűckel, Davies.

Annotation

Aim of this thesis was to compare two approaches in simulation of chemical reactions in aqueous solutions. One of the inspected approaches was minimalization of Gibbs energy with constrains, the other one leads to scheme of nonlinear algebraic equation of equilibrium constants.

The system in which we find the equilibrium was for this purpose a closed one with premise of isothermal-isobaric conditions. In this system we seek the equilibrium for potentials of matters beyond its standard state and with activity models of extensive Debye-Hűckel and generalized Davies relations. For comparison we also use the unit activity coefficient model. To attain the result we firstly use a set of testing tasks and upon the observed differences we propose a suitable testing task with parameter of a ionic strength. Results of these tests lead to the generalization of inequality and its possible explanations.

A Part of this thesis was also to test two programs working on these different equilibrium approaches. One is based on nonstechiometric optimalization principle and implements generalized minimalization procedure, the other one is stechiometric based which has an implementation of nonlinear equation system of equilibrium constants.

These two were tested for disturbed initial conditions on interval between the initial and equilibrium state to find out the influence on calculation time and on number of iterations. A final part is focused on program tests on the set of chemical kinetics, because also in this case these programs work on different techniques. At the very end we make a summarization of these two approaches and comparisons of testings on diverse programs.

Key words: Gibbs energy, minimalization, equilibrium constant, Debye-Hűckel, Davies.

Seznam použitých symbolů

G	[J]	Gibbsova energie
μ_i	$[J.mol^{-1}]$	chemický potenciál
μ_i°	$[J.mol^{-1}]$	chemický potenciál standardního stavu,
R	$[\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}]$	univerzální plynová konstanta,
Т	[K]	absolutní teplota,
T_0	[K]	referenční teplota
a_i	[1]	aktivita <i>i</i> -té látky
n_i	[mol]	látkové množství
m_i	$[\mathrm{mol.kg}^{-1}]$	molalita látky
γ_i	[1]	aktivitní koeficient
Ι	$[\rm{mol.kg}^{-1}]$	iontová síla molalitního roztoku
z_i	[C]	náboj i ontu, bude uváděn v bezrozměrných násobcích $n C$
S	$[J.K^{-1}]$	entropie systému
Η	[J]	entalpie systému
V	$[dm^3]$	objem systému
$ u_i$	[-]	stechiometrický koeficient
ξ_i	$[mol.kg^{-1}]$	molalitní rozsah reakce
$\Delta G_{ m r}$	[J]	reakční Gibbsova energie
$\Delta G^{\circ}_{\mathbf{r}}(\mu^{\circ}_{\mathbf{r}})$	[J]	standardní reakční energie
Κ	[-]	rovnovážná konstanta
x_i	[1]	molární zlomek
N_l	[n]	celkový počet látek
N_{lf}	[n]	počet látek v roztoku

Úvod

Podnětem diplomové práce byla analýza odchylek výsledků dvou programů pro simulaci chemických dějů. Programy byly vyvíjeny v rámci výzkumného centra *ARTEC* nezávisle na sobě a byly určeny k propojení s modulem transportních procesů. Předmětem práce se tedy stalo ověření toho, zdali jsou odchylky způsobeny čistě numerickou chybou, či zdali jsou tyto přístupy nějakým způsobem neekvivalentní.

Chemické reakce jsou z hlediska vnějšího pozorování a sledované časové škály rozdělitelné do dvou kategorií - kinetické a rovnovážné. Oba případy se liší svými popisy, které vedou i na odlišné numerické metody pro modelování chemických reakcí. Zatímco chemická rovnováha se snaží vyřešit nelineární problém minimalizace Gibbsovy funkce (my pro jednoduchost budeme uvažovat izotermicky - izobarický systém). Kinetické reakce jsou naproti tomu popsány principiálně jednodušším způsobem - soustavou obyčejných diferenciálních rovnic. Řešení soustavy obyčejných diferenciálních rovnic (*SODR*) je z numerického hlediska velice dobře zvládnutou oblastí, využívajíce k nalezení řešení nejrůznějších metod. Řešení je vždy do jisté míry aproximující a zatížené numerickými chybami, ovšem nynější výpočetní výkonnost umožňuje velkou míru diskretizace problému a tím i nalezení "uspokojivého výsledku". Modelování chemických reakcí vyžaduje ve většině případů řešení obou rovnovážných a kinetických případů naráz. To co je pro modelování chemických reakcí z numerického hlediska mnohem složitější problém je stanovení samotné chemické rovnováhy.

Bylo jasné, že pokud bude chemický systém soustavou kinetických rovnic nucen do dynamické rovnováhy, tak při nesprávné simulaci rovnováhy samotné, bude hledané řešení výrazně znehodnoceno. Pro uvažované propojení s modulem transportních procesů by to mohlo znamenat nekonvergentní řešení, nehledě na jeho nesprávnost. Proto se prvotním předmětem mé práce stalo srovnání dvou z hlediska chemické rovnováhy odlišných přístupů, které jsou součástí zkoumaných programů.

Ač programy pracují z hlediska rovnováhy na odlišných principech minimalizace Gibbsovy energie a nelineární soustavy rovnovážných konstant, liší se zároveň i přístupem zobecněných zákonů zachování hmoty a náboje, tedy přístupem stechiometrickým a nestechiometrickým. Stechiometrický přístup vyčísluje ty rovnice látkové bilance, které jsou z hlediska rovnováhy význačné. Je vlastní chemikům znalým reakcí a velmi dobře použitelný pro analytické výpočty. Modernějším přístupem je pak přístup nestechiometrický, kdy přímo nevyjmenováváme všechna reakční schémata a jejich koeficienty, ale sestavujeme všechny přípustné kombinace látek a jejich komponent a požadujeme přitom striktní dodržení zákonů zachování hmoty a náboje či ekvivalentně látkové bilance. Druhý z přístupů je náročnější svojí implementací, umožňuje však řešení skutečně reálných chemických soustav. Pro něj nám ke stanovení rovnováhy postačí znát komponenty látek a látky samotné, přitom v jakých poměrech budou tyto reagovat je záležitost nikoliv naší znalosti, nýbrž výpočetních algoritmů.

Právě proto, že stechiometrický a nestechiometrický přístup jsou v jistém smyslu vzhledem k zákonům zachování ekvivalentní a předpokládáme, že jsou-li správně naimplementovány, nejsou zdrojem pozorovaných odchylek, nebudou přímo předmětem zkoumaných přístupů.

Cíle práce

Prvním cílem této diplomové práce bylo poukázat na odlišnosti dvou přístupů k modelování chemických reakcí na rovnovážných úlohách ve vodných roztocích elektrolytů.

Dalším cílem pak bylo srovnání programů odlišných přístupů k modelování chemických reakcí na vybrané sadě rovnovážných úloh pro pozměněné počáteční podmínky. K tomuto jsme přistoupili pro zjištění vlivu na rychlost numerického výpočtu pro implementace zkoumaných přístupů na intervalu mezi rovnováhou a výchozím stavem systému.

Pro kompletnější testování simulace chemických reakcí jsme se zabývali i čisté kinetickými reakcemi, s předpokladem toho, že pokud se budou rovnováha i kinetika chovat numericky "rozumně" ve vzájemně oddělených zkoumáních, bude tomu tak i v případě kineticko-rovnovážných úloh.

Členění práce

Diplomová práce je rozdělena do dvou částí.

První část se snaží poukázat na odlišnosti obou zkoumaných přístupů pro stanovení chemické rovnováhy. Kapitoly této části jsou seřazeny v pořadí, jak bylo k tomuto problému skutečně přistupováno. Obsahem kapitoly 1 je nezbytný teoretický úvod spolu s naznačením principů, na kterých programy, jež využívají zkoumané přístupy pracují. V kapitole 2 jsou přístupy porovnávány na vybrané jednoduché rovnovážné testovací úloze pro Debye-Hűckelův aktivitní model. Odchylky výpočtu byly dále v kapitole 3 zkoumány na testovací úloze s proměnnou iontovou silou roztoku pro jednotkový, rozšířený *Debye-Hűckelův* a *Daviesův* model aktivitních koeficientů. Programy obou přístupů mají v této části kontrolní charakter vypočtených výsledků. Na základě zjištěných rozdílů jsme se pokusili v kapitole 4 o obecné odvození neekvivalence obou přístupů. Výsledky výpočtů testovaných úloh a obecných odvození byly pak diskutovány v závěru první části.

Druhá část se zabývá samotným testováním programů odlišných přístupů. V kapitole páté jsou tyto testovány pro hledání chemické rovnováhy s porušenými počátečními podmínkami a je diskutován vliv posunutých počátečních podmínek na intervalu mezi výchozím a rovnovážným stavem. Kapitola 6 a kapitola 7 se zabývají samostatným problémem chemických kinetik. Šestá z kapitol testuje programy pro kinetické úlohy s proměnným časovým krokem. V kapitole sedmé jsou pak uvedeny vybrané jednoduché a simultánní případy kinetik s diskutovaným vlivem numerického dělení zkoumaného intervalu průběhu reakce. Na přiloženém CD lze pak nalézt úplnou sadu testovaných kinetických úloh včetně původní sady úloh chemické rovnováhy a jim příslušné vstupní soubory programů.

Práce je zakončena souhrnným závěrem popisujícím jednak srovnání zkoumaných přístupů pro stanovení chemické rovnováhy i zároveň srovnání testovaných programů pro rovnovážné i kinetické úlohy.

Obsah

Ι	Src	ovnání dvou přístupů pro hledání chemické rovnováhy	1
1	Teo	rie chemické rovnováhy	2
	1.1	Chemická rovnováha	2
	1.2	Rovnice látkové bilance	2
	1.3	Látkové bilance u jedné chemické reakce	2
	1.4	Podmínka rovnováhy	2
	1.5	Reakční Gibbsova energie	3
	1.6	Rovnovážná konstanta	4
	1.7	Aktivitní koeficienty	5
		1.7.1 Odhadové metody aktivitních koeficientů	5
	1.8	Hledání rovnovážného složení u vícesložkového izotermicky-izobarického sys-	
		tému	6
		1.8.1 Stechiometrický přístup rovnic rovnovážných konstant	6
		1.8.2 Minimalizace Gibbsovy energie	7
	1.9	Nestechiometrická minimalizace Gibbsovy energie	8
2	Vvł	pranná testovací úloha	9
	2.1	Přístup nelineárních rovnic rovnovážných konstant	9
	2.2	Minimalizace Gibbsovy energie	11
3	Tes	tovací úloha s proměnnou iontovou silou	15
	3.1	Úloha s jednotkovými aktivitními koeficienty	16
	3.2	Výpočet rovnovážného složení chemické reakce s použitím rozšířeného De-	
		bye-Hűckelova a Daviesova modelu aktivitních koeficientů	21
	3.3	Přístup nelineárních rovnic rovnovážných konstant	24
	3.4	Minimalizace Gibbsovy energie	25
4	Odv	vození nerovnosti přístupů minimalizace <i>Gibbsovy energie</i> a soustavy	
	neli	neárních rovnic rovnovážných konstant	37
	4.1	Nestechiometrická minimalizace Gibbsovy energie	37
	4.2	Minimalizace <i>Gibbsovy energie</i> se zavedenou stechiometrií	39
	4.3	(Ne)Ekvivalence obou přístupů pro jednotkové aktivitní koeficienty	42
	4.4	Ekvivalence obou přístupů pro použité modely aktivitních koeficientů	44
	4.5	Odvození Gibbsovy energie z rovnic rovnovážných konstant	47
	4.6	Možné vysvětlení nerovnosti přístupů minimalizace Gibbsovy energie s ne-	
		lineárními rovnicemi rovnovážných konstant	50

Π	Te	stování programů odlišných přístupů	55
5	Test 5.1 5.2 5.3	ování programů pro porušené počáteční podmínky Testovací úloha posunu rozsahů reakce Testovací úloha posunu rozsahů reakce Testovací úloha posunu rozsahů reakce	57 58 61 63
6	Test 6.1 6.2 6.3 6.4	ování kinetických úloh s proměnným časovým krokemÚvod	69 69 69 70 73
7	Vyb 7.1	numerického výpočtu	75 80 80
	7.2	Jednoduché kinetiky	81 81 83 86 90
	7.3	Simultánní kinetické reakce	90 90 93 97
	7.4	7.3.4 Vratná reakce, esterifikace 7.3.5 Závěry simultánních reakcí 7.3.5 Závěry simultánních reakcí Časová náročnost vybraných testovacích úloh	99 103 103 103
	7.5	Závěry kinetických reakcí	$104 \\ 105$

Část I

Srovnání dvou přístupů pro hledání chemické rovnováhy

Kapitola 1

Teorie chemické rovnováhy

1.1 Chemická rovnováha

Po dostatečně dlouhé době dosáhne každý uzavřený systém, v němž probíhají chemické reakce za konstantní teploty a tlaku, stavu chemické rovnováhy. V rovnováze se vyskytují v systému výchozí látky i produkty chemických reakcí, přičemž se složení směsi s časem již nemění.

1.2 Rovnice látkové bilance

Bilanční rovnice se dělí na dvě základní skupiny. Prvním případem jsou rovnice látkové bilance. Ty jsou matematickým vyjádřením podmínky, že systém během studovaného děje nevyměňuje hmotu s okolím. Druhá skupina jsou energetické bilanční rovnice, jež v matematické formě popisují pravidla výměny energie systému s okolím během studovaného děje. Viz [2].

1.3 Látkové bilance u jedné chemické reakce

V případe, že v uzavřeném systému probíhá pouze jedna chemická reakce, mají rovnice látkové bilance obecný tvar

$$n_i = n_i^\circ + \nu_i \xi$$
, $i = 1, 2, ..., k$, (1.1)

kde n_i je látkové množství *i*-té látky, n_i° je látkové množství *i*-té látky na počátku reakce. ξ je rozsah reakce, jehož absolutní hodnota udává vzdálenost od počátečního stavu. k značí počet látek, které se účastní reakce a ν_i stechiometrický koeficient látky.

1.4 Podmínka rovnováhy

Z II. věty termodynamické je samovolná chemická přeměna uzavřeného systému za konstantní teploty T a tlaku p, který koná nejvýše objemovou práci (1.1), doprovázena klesáním hodnoty celkové *Gibbsovy energie G*. V rovnováze pak tato energie nabývá své

minimální hodnoty. Předpokladem tohoto je, aby diferencovatelná funkce G měla na konečném uzavřeném intervalu své absolutní minimum ve stacionárním, nebo krajním bodě tohoto intervalu.

1.5 Reakční Gibbsova energie

Pro Gibbsovu energii systému G a pro její diferenciál dG platí

$$G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i \tag{1.2}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i , \qquad (1.3)$$

kde μ_i je chemický potenciál
 i-té látky, Sje entropie (míra neuspořád
anosti) systému aVjeho objem.

Pro systém za konstantní teploty a tlaku, jsou první dva členy na pravé straně vztahu (1.3) nulové. Z rovnic látkové bilance a jedinou chemickou reakci v systému plyne

$$dn_i = \nu_i d\xi \tag{1.4}$$

Ve vodných roztocích je obvyklé vyjadřovat látkové množství za pomocí molalit.

$$m_i = \frac{n_i}{m_r} \,[\text{mol.kg}^{-1}]$$
, kde m_r je hmotnost rozpouštědla. (1.5)

Pro výpočty budeme používat jednotkové molality, tedy hmotnost rozpouštědla bude rovna jednomu kilogramu.

Se zavedením veličiny molality přejde vyraz (1.4) do vztahu

$$dm_i = \nu_i d\xi \tag{1.6}$$

Pro totální diferenciál $d{\cal G}$ a izotermicky - izobaricky systém bude platit

$$dG = \left(\sum_{i=1}^{k} \nu_{i} \mu_{i}\right) d\xi \quad [T, p] \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_{i} \mu_{i} = \Delta G_{r}^{m} \tag{1.7}$$

Výraz nazveme reakční $Gibbsovou \ energii$ pro molalitu látek. Index m značí zavedení veličiny molality do $Gibbsovy \ energie$.

Rovnovážný stav systému je charakterizován

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_r^m = 0 \tag{1.8}$$

1.6 Rovnovážná konstanta

Ze vztahu (1.7) a pro chemický potenciál *i*-té látky

$$\mu_{\mathbf{i}} = \mu_{i}^{\circ} + RT \,\ln a_{i} \,, \qquad (1.9)$$

kde μ_i° je obecné označení chemického potenciálu *i*-té látky ve zvoleném standardním stavu ¹- viz [1]. Druhý člen, zahrnující v sobě aktivitu *i*-té látky a_i , vyjadřuje rozdíl mezi reálným potenciálem látky a potenciálem ve standardním stavu.

Potom

$$\Delta G_r^m = \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$
(1.10)

a tedy

$$\Delta G_r^m = \Delta G_r^{\circ m} + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} , \qquad (1.11)$$

kde

$$\Delta G_r^{\circ m} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{\circ} \tag{1.12}$$

 $\Delta G_r^{\circ m}$ je standardní reakční Gibbsova energie².

Vztahem

$$\Delta G_r^{\circ m} = -RT \,\ln K \tag{1.13}$$

je definována bezrozměrná rovnovážná konstanta K. Spojením rovnic (1.8) a (1.11) a (1.13)

$$RT\ln K = RT \ln \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i}$$
 (1.14)

Odtud výsledná rovnovážná podmínka

$$K = \prod_{i=1}^{k} a_{i,rovn}^{\nu_i} \tag{1.15}$$

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě se určuje z van't Hoffovy izobary - viz [2].

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\rm p} = \frac{\Delta H_r^{\circ m}}{RT^2} , \, \text{kde} \, \Delta H_r^{\circ m} \, \text{je reakční entalpie systému [J]}.$$
(1.16)

¹Chemický potenciál standardních stavů μ_i° též bývá označován jako textit Gibssova slučovací energi
e $G_{f,i}^\circ {}^2\Delta_r G_m^\circ$ je ekvivalentní označení $\mu_{r,m}^\circ$

1.7 Aktivitní koeficienty

Aktivitní koeficienty jsou nezbytné pro popis termodynamických vlastností směsí mimo standardní stav. Experimentálně se získávají především z dat o fázových rovnováhách.

Vyjdeme s uvažované neideality látek pro molární Gibbsovu energii v reálné směsi (v našem případě roztoku)

$$\overline{G}_{i}^{\text{real}} = \overline{G}_{i}^{\circ} + RT \ln a_{i} = \overline{G}_{i}^{\text{id}} + \overline{G}_{i}^{\text{E}} = \overline{G}_{i}^{\circ} + RT \ln x_{i} + \overline{G}_{i}^{\text{E}} \Rightarrow \overline{G}_{i}^{\text{E}} = RT \ln a_{i} - RT \ln x_{i}, \quad (1.17)$$

Kde \overline{G}_{i}^{real} , $\overline{G}_{i}^{id.}$ je molární Gibbsova energie reálného roztoku, respektive ideálního roztoku, \overline{G}_{i}^{E} je molární dodatková Gibbsova energie a \overline{G}_{i}° energie standardního stavu. Potom

$$\overline{G}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{E}} = RT \ln \gamma_{\mathbf{i}} \tag{1.18}$$

Vztah (1.18) se nazývá Redlichovu-Kisterovu korelační rovnicí.

1.7.1 Odhadové metody aktivitních koeficientů

Pro kapalné směsi neelektrolytů se používá příspěvkové metody UNIFAC viz [7]

Pro roztoky elektrolytů je odhad středního a individuálního aktivitního koeficientu možný z *Debyovy-Hűckelovy* teorie na základě rozšířeného vztahu viz [5].

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = -z_K z_A A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \frac{2}{B} \ln(1 + B\sqrt{I}) \right), \ln \gamma_i^{(m)} = -z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \frac{2}{B} \ln(1 + B\sqrt{I}) \right),$$
(1.19)

kde A je parametr závislý na teplotě, tlaku a na rozpouštědle. Pro vodu při teplotě 25°C je A = 0.391475 (kg/mol)^{1/2}. Parametr B je podle Pitzera konstantní, B = 1.2 (kg/mol)^{1/2}- viz [6], $z_{A,K}$ je náboj aniontu a kationtu.

 ${\cal I}$ je iontová síla roztoku definovaná vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} m_i z_i^2$$
 (1.20)

Sčítáme přes všechny ionty v roztoku, z_i je náboj příslušného iontu, m_i bude nejčastěji vyjadřována v molalitách, kde molalita *i*-té složky je definována výše zavedeným vztahem (1.5).

Dalším možným odhadem aktivitních koeficientů je *Daviesův* vztah. Ten je odvozený z přechodu limitního *Debye-Hűckelova* zákona pro vyšší koncentrace, kde je navíc brána v úvahu nenulová velikost iontů - viz [2]. *Debye-Hűckelův* vztah je pak pro zlepšení shody s experimenty korelován sadou nastavitelných parametrů *a*, *b*. Parametr *A* se nejčastěji udává při 25°C pro hodnotu $A = 1.1762 \text{ kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$.

$$\ln \gamma_i^{(m)} = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}} + bI \tag{1.21}$$

V mnohým případech pokud nemáme experimentální sadu dat, lze využít jeho generalizovaný tvar právě ve formě Daviesovavztahu

$$\ln \gamma_i^{(m)} = -\frac{A \, z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a \sqrt{I}} + B \, z_i^2 I \quad , \tag{1.22}$$

kde pro vodné roztoky při 25°C platí $a = 1 \text{ kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$ a $B = 0.3 \text{ kg.mol}^{-1}$ (* ³. Tento vztah se používá do iontové síly $I = 0.3 \text{ mol.kg}^{-1}$ - viz [2].

1.8 Hledání rovnovážného složení u vícesložkového izotermickyizobarického systému

1.8.1 Stechiometrický přístup rovnic rovnovážných konstant

Pro jedinou chemickou reakci v systému je pro stanovení rovnováhy systém popsat jedinou nelineární lineární rovnovážné konstanty s jednou neznámou rozsah reakce ξ .

Systém s více chemickými reakcemi vede obecně na soustavu rnelineárních algebraických rovnic.

Zobecněná forma r algebraických rovnic

$$K^{(r)} = \prod_{i=1}^{Ll} a_i^{\nu_i^{(r)}} = \prod_{i=1}^{Lf} m_i^{\nu_i^{(r)}} \gamma_i^{\nu_i^{(r)}} \cdot \prod_{i=Lf+1}^{Ll} a_i^{\nu_i^{(r)}}, \qquad (1.23)$$

kde

$$K^{(r)} = \exp\left(\frac{-\sum_{i}\nu_{i}^{(r)}\Delta_{r}G_{f,i}^{\circ}}{RT_{0}}\right),\qquad(1.24)$$

respektive pro teplotní závislost rovnovážných konstant (van't Hoff)

$$K^{(r)} = \exp\left(\frac{-\sum_{i}\nu_{i}^{(r)}\Delta_{r}G_{f,i}^{\circ}}{RT_{0}} - \sum_{i}\nu_{i}^{(r)}\Delta_{r}H_{f,i}^{\circ}R\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)\right),$$
(1.25)

kde $G_{f,i}^{\circ}$ je označení slučovací Gibbsovy energi
ei-té látky a je ekvivalentní chemickému potenciálu standardního stavu
, $H_{f,i}^{\circ}$ je slučovací entalpie. Obě veličiny jsou v jednotách
 Joule.

Vyjádříme-li konečnou molalitu ve tvaru

$$m_i = m_i^{\circ} + \sum_r \xi^{(r)} \nu_i^{(r)} , \qquad (1.26)$$

kde m_i° je počáteční molalita látky, $\xi^{(r)}$ je r-tý rozsah reakce a odpovídá zreágovanému látkovému množství reaktantů r-té rovnice.

³Ač se parametry A,B pro stejné referenční podmínky udávají jako konstanty, mají pro různé databáze a programy chemické rovnováhy rozlišné hodnoty. Například pro databázi programu *vminteq* se tyto uvádí s hodnotami A = 1.172, B = 0.24. Hodnoty pro každý srovnávací výpočet budou vždy uvedeny.

Po dosazení vztahu (1.26) do (1.23) dostáváme

$$K^{(r)} = \prod_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^{\circ} + \sum_{r'} \xi^{(r')} \nu_i^{(r')})^{\nu_i^{(r)}} \gamma_i^{\nu_i^{(r)}} \cdot \prod_{i=N_{lf}+1}^{N_l} a_i^{\nu_i^{(r)}}$$
(1.27)

Což lze přepsat

$$K^{(r)} \prod_{i=N_{lf}+1}^{N_l} a_i^{-\nu_i^{(r)}} = \prod_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^{\circ} + \sum_{r'} \xi^{(r')} \nu_i^{(r')})^{\nu_i^{(r)}} \gamma_i^{\nu_i^{(r)}}$$
(1.28)

Symboly N_l a N_{lf} označujeme po řadě celkový počet látek a počet látek v roztoku. Výsledná soustava (1.28), je soustavou nelineárních algebraických rovnic pro neznámé $\xi^{(r)}$, kde r probíhá indexy rovnovážných rovnic

Tento přístup hledání chemické rovnováhy je implementován v prvním ze dvou testovaném programů, programu *Semchem*. Ten pro nalezení chemické rovnováhy vychází ze soustavy rovnic (1.28). Řešení je hledáno za pomocí Newtonovy iterační metody. Dále se v algoritmech využívá Gaussovy eliminační metody pro porovnání pravé a levé strany soustavy (1.28). Podrobnosti o tomto programu lze nalézt v [4].

1.8.2 Minimalizace Gibbsovy energie

K sestavení funkce popisující Gibbsovu energii systému je nejprve třeba stanovit chemické potenciály všech zastoupených látek.

Chemický potenciál rozpuštěné látky při použití standardního stavu jednotkové molality vzhledem k nekonečnému zředění je vyjádřen vztahem

$$\mu_i = \mu_{\mathrm{m},i}^{\infty} + RT \, \ln \mathrm{m}_i + RT\gamma_i^{\mathrm{m}} \tag{1.29}$$

Chemický potenciál rozpouštědla (v našem případě vody) je dán vztahem

$$\mu_i = \mu_{\mathrm{m},i}^\circ + RT \,\ln x_n \tag{1.30}$$

 $\mu_{m,i}^{\circ}$ je chemický potenciál při použití standardního stavu čistá látka, x_n pak molární zlomek rozpouštědla. Předpokládáme, že roztok obsahuje 1 kg vody, neboli 55.5 mol a že se toto množství v průběhu reakce výrazněji nemění. U roztoků elektrolytů lze aktivitní koeficient vody (rozpouštědla) aproximovat jedničkou. Tato aproximace není z termodynamického hlediska zcela korektní, ale u zředěných vodných roztoků vede k hodnotám rovnovážného složení, které se jen nevýznamně liší od experimentálně zjištěných hodnot - viz [6].

Chemický potenciál nerozpuštěných látek je dán relací

$$\mu_i = \mu_{m,i}^{\circ} \tag{1.31}$$

Vyjdeme-li ze vztahu pro jednotkovou molalitu (1.5) pak si molalita m_i a látkové množství (počet molů) n_i číselně souhlasí a Gibbsova energie N-složkové soustavy je tedy dána vztahem

$$G = \sum_{i=1}^{N} \mu_i n_i = \sum_{i=1}^{N} \mu_i m_i$$
(1.32)

1.9 Nestechiometrická minimalizace Gibbsovy energie

Minimalizace obecné Gibbsovy energie libovolné soustavy dle vztahu (1.32) se zastoupením výše uvedených druhů chemických potenciálů látek nemá jednoznačné řešení.

Jednou z možností odstranění nejednoznačnosti v řešení je přístup nestechiometrických algoritmů, kde se minimalizuje pomocná funkce F, taková, že

$$F = G + \sum_{i=1}^{M} \lambda_j (b_j - \sum_{i=1}^{N} a_{ji} m_i)$$
(1.33)

Předpokladem je, aby minimum Gibbsovy energie systému nastalo uvnitř množiny všech bodů (m_1, m_2, \ldots, m_N) , jež vyhovují přeformulovaným rovnicím látkové bilance. λ_j (j = 1..M) jsou Lagrangerovy multiplikátory viz [1].

Jinou možností, jak nalézt rovnovážné složení na základě nestechiometrického principu, je hledání argumentu minima Gibbsovy energie při splnění takových omezujících podmínek, které zaručují splnění zákonů zachování pro chemickou rovnováhu systému.

Omezujícími podmínkami jsou :

- *i*) Nezápornost molality všech látek $m_i \ge 0 \; (\forall i)$
- ii) Splnění zákona zachování hmoty.

iii)~Splnění rovnice elektroneutrality - celkový náboj zůstane v průběhu reakce konstantní⁴.

Tento přístup pro simulaci chemické rovnováhy je implementován v druhém testovacím programu pro modelování chemických reakcí, programu *Optimalizace*. Program nejprve sestaví popis Gibbsovy energie. V programu se provede kontrola lineární nezávislosti omezujících podmínek. V případě lineární závislosti, jsou nadbytečné podmínky vyeliminovány. K minimalizaci Gibbsovy energie se použijí dvě metody viz [6]. Nejprve jsou všechny omezující podmínky linearizovány a potom je použita metoda s proměnnou metrikou (metoda *BFGS*). V druhé fázi je použita *SQP* metoda (sequential quadratic programming), jež v každé iteraci řeší podproblém kvadratického programování (*QP*). Každý QP podproblém minimalizuje modifikovanou Lagrangeovu funkci vzhledem k linearizovaným vazbám. Obě uvedené metody jsou převzaty z optimalizačního balíku *UFO* - viz [3]. Podrobnosti o programu lze nalézt v [6].

Dodejme, že v diplomové práci testované programy jsou odlišné nejen z hlediska srovnávaných přístupu (soustava nelineárních algebraických rovnic oproti minimalizaci *Gibbsovy energie*), ale jsou odlišné i v popisu nutných zákonů zachování. Program chemické optimalizace je založen na *nestechiometrickém* popisu, naproti tomu program soustavy nelineárních rovnic na *stechiometrickém*.

Pokud se v interpretaci výsledků objeví nestechiometrický přístup, je tím myšlen program přístupu minimalizace, v případě stechiometrického přístupu pak automaticky předpokládáme přístup soustavy nelineárních rovnic rovnovážných konstant. V obecném případě však toto neplatí a oba přístupy mohou pracovat s různými popisy zákonů zachování - stechiometricky i nestechiometricky.

 $^{^4 {\}rm Podmínky}~(ii)$ a(iii)jsou v programu
 Optimalizace popsány soustavou lineárních rovnic, respektive lineární rovnicí.

Kapitola 2

Vybranná testovací úloha

Proto, abychom mohli poukázat na odlišnosti v přístupech pro modelování chemických reakcí na zvolených testovacích úlohách této a následující kapitoly i pro možnost snazšího nalezení přibližného analytického-numerického řešení chemické rovnováhy, budeme minimalizovat funkci *Gibbsovy energie* podle *j*-tého rozsahu reakce ξ_j .

Před tím do popisu Gibbsovy energie systému zavedeme na základě rovnic lákové bilance stechiometrii látek. Tímto způsobem zaručíme nejenom jednoznačnost řešení, ale i příslušné zákony zachování. Navíc se vyhneme minimalizaci Gibbsovy funkce s pomocnou soustavou linearizovaných omezujících podmínek, či minimalizace funkce F - viz (1.33) a jejím nelineárním omezením. Ztratíme tím sice výhody nestechiometrických algoritmů, ale bude možné snadněji nalézt přibližné analytické řešení pro účely srovnání obou přístupů. Ve většině případů je totiž počet parciálních derivací Gibbsovy energie podle příslušného rozsahu reakce menší, než počet derivací podle *i*-té molality látky (počet reakcí je zpravidla menší, než počet látek v roztoku). Tím se sníží dimenze hledaných neznámých. Funkci Gibbsovy energie systému pak budeme minimalizovat ve tvaru :

$$G = \sum_{i=1}^{k} (m_i^0 + \sum_j \nu_{i,j} \xi_j) \mu_i$$
(2.1)

Reakce

Iontová disociace kyseliny mravenčí

$$HCOOH (aq) = H(+) (aq) + HCOO(-) (aq)$$
 (i)

Index (aq-aqueous) znamená, že složka je ve vodném roztoku.

Pro výpočet využijeme *Debye-Hűckelův* aktivitní model podle vztahu (1.19) s koeficienty A = 0.391475, $B = 1.2 \ (kg/mol)^{1/2}$. Složení výchozí směsi - vodný roztok *HCOOH* o molalitě $m = 0.05 \ mol.kg^{-1}$, teplota $T = 298.15 \ K$, tlak $p = 0.1 \ MPa$. Úloha byla převzata z [5]. Další sadu původních testovacích úloh lze nalézt na přiloženém CD, či v [10].

2.1 Přístup nelineárních rovnic rovnovážných konstant

$$\Delta G_{\rm r}^{\circ} = \sum_{\rm i} \nu_{\rm i} \Delta G_{\rm f,i}^{\circ} \Delta G_{\rm r}^{\circ} = (372, 3-351, 0-0, 0) \Delta G_{\rm r}^{\circ} = 21, 3 \text{ kJ/mol},$$

látka	$\mu^{\circ}_{\mathrm{m.i}}$
HCOOH	-372300
H+	0
HCOO-	-351000
H2O	-237130

Tabulka 2.1: Chemický potenciál (J/mol) zastoupených látek vybrané testovací úlohy. Hodnoty byly získány z databáze vminteq [12]. Chemický potenciál zastoupených látek číselně odpovídá Gibbsově slučovací energii.

$$\Delta G_{\rm r}^{\circ} = -RT \,\ln K \tag{2.2}$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\rm r}^{\circ}}{RT}\right) \tag{2.3}$$

$$K = \exp\left(-\frac{21,3}{8,314.298,15}\right) \tag{2.4}$$

$$K = 0,00018544 \tag{2.5}$$

Rovnice látkové bilance

$$m_{\rm HCOOH} = m_{\rm HCOOH}^0 - \xi, m_{\rm H^+} = \xi, m_{\rm HCOO^-} = \xi$$
 (2.6)

$$K = \frac{a_{\rm H^+} a_{\rm HCOO^-}}{a_{\rm HCOOH}} = \frac{m_{\rm H^+} m_{\rm HCOO^-}}{m_{\rm HCOOH}} \frac{\gamma_{\rm H^+}^{\rm [m]} \gamma_{\rm HCOO^-}^{\rm [m]}}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\gamma_{\rm H^+}^{\rm [m]} \gamma_{\rm HCOO^-}^{\rm [m]}}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\left(\gamma_{\pm}^{\rm [m]}\right)^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^{\rm [m]}} = \frac{\xi^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \frac{\xi^2}{\gamma_{\rm HCOOH}^0 - \xi}$$

Aktivitní koeficient nedisociované kyseliny ve zředěném roztoku bude blízký jedničce. Pro aktivitní koeficient iontů použijeme rozšířeného Debye-Hűckelova vztahu (1.19):

$$\ln \gamma_i^{[m]} = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \frac{2}{B} \ln(1 + B\sqrt{I}) \right) = -0,3915 \left(\frac{\sqrt{\xi}}{1 + 1,2\sqrt{\xi}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{\xi}) \right)$$
(2.8)

Potom

$$K = \frac{\xi^2 \gamma_1^2}{m_{\rm HCOOH}^0 - \xi} \Rightarrow m_{\rm HCOOH}^0 K = \xi^2 \gamma_1^2 + K\xi \Rightarrow \xi^2 \gamma_1^2 + K\xi - m_{\rm HCOOH}^0 K = 0 \quad (2.9)$$

$$\xi_{1,(i=1,2)} = \frac{1}{2\gamma^2} \left(-K \pm \left(K^2 + 4(m_{\text{HCOOH}}^0 K \gamma^2) \right)^{1/2} \right)$$
(2.10)

$$\xi_{11} = -3,34988.10^{-3}\xi_{12} = 3,13954.10^{-3} \tag{2.11}$$

Řešením rovnice tedy získáme $\Rightarrow \xi_{12} = \xi = 3,\!139537$
. $\!10^{-3}$

Výstupní množství látek tabulka (2.1) respektuje rovnice látkové bilance.

látka	$m_výstup$	výst_prog
HCOOH	4,686046E-02	4,686046E-02
H+	3,139537E-03	3,139537E-03
HCOO-	3,139537E-03	3,139537E-04

Tabulka 2.2: Shrnutí výsledků výpočtu a výsledku programu (Semchem) přístupu soustavy nelineárních rovnic

2.2 Minimalizace Gibbsovy energie

Chemický potenciál rozpuštěných látek $({\rm H}^{(+)}$ a ${\rm HCOO}^{(-)})$ při použití standardního stavu jednotkové molality vzhledem k nekonečnému zředění

$$\mu_{\rm i} = \mu_{\rm m,i}^{\infty} + RT \,\ln m_i + RT\gamma_i^m \tag{2.12}$$

Chemický potenciál rozpouštědla (v našem případě vody) je dán relací

$$\mu_{\rm i} = \mu_{\rm m,i}^{\circ} + RT \,\ln x_n \tag{2.13}$$

Předpokládáme, že množství H2O se v průběhu reakce v podstatě nemění $m_{\rm H2O}{=}~konst.$ = 55.5 mol.kg $^{-1}.$

Předpis Gibbsovy energie chemické soustavy

$$G = m_{HCOO(-)} \left(\mu_{HCOO(-)}^{\circ} + RT \ln m_{HCOO(-)} + RT \ln(\gamma_1^{[m]}) \right) + m_{H(+)} \left(\mu_{H(+)}^{\circ} + RT \ln m_{H(+)} + RT \ln(\gamma_1^{[m]}) \right)$$

$$+m_{HCOOH} \left(\mu_{HCOOH}^{\circ} + RT \ln m_{HCOOH} + RT \ln(1)\right) +m_{H2O} \left(\mu_{H2O}^{\circ} + RT \ln \frac{m_{H2O}}{m_{H(+)} + m_{HCOO(-)} + m_{HCOOH}}\right)$$
(2.14)

Matice látkové bilance a rovnice elektroneutrality

$$\begin{array}{cccc} \text{prvek} & \mathbf{m}_{HCOO(-)} & \mathbf{m}_{H(+)} & \mathbf{m}_{HCOOH} \\ H & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ C & \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \\ \text{náboj} & \begin{pmatrix} -1 & +1 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$
(2.15)

Pro zadané vstupní molality ($HCOO^{(-)}, H^{(+)}, HCOOH$), $m_i = [0.0 \ 0.0 \ 0.05] \ mol.kg^{-1}$ jsou pravé strany látkové bilance rovny

$$m_{HCOO(-)} + m_{H(+)} + 2m_{HCOOH} = 0.05$$

$$m_{HCOO(-)} + m_{HCOOH} = 0.05$$

$$2m_{HCOO(-)} + 2m_{HCOOH} = 0.1$$
(2.16)

Z rovnic lze zavést tato lineární omezení, kde A je kladná konstanta (m_{HCOOH}^0)

$$m_{HCOO(-)} + m_{HCOOH} = A \tag{2.17}$$

Zavedeme stechiometrie látek

$$m_{HCOO(-)} = m_{H(+)} = \xi \Rightarrow m_{HCOOH} = A - \xi$$
(2.18)

vyplývající z rovnic látkové bilance.

$$m_{\rm HCOOH} = m_{\rm HCOOH}^0 - \xi, \ m_{\rm H^+} = \xi, \ m_{\rm HCOO^-} = \xi$$
 (2.19)

Iontová síla roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} m_{i} z_{i}^{2} = \frac{1}{2} \left(i m_{HCOO(-)} (-1)^{2} + m_{H(+)} (+1)^{2} \right) = \frac{1}{2} (2\xi) = \xi$$
(2.20)

Sestavení funkce $Gibbsovy\ energie$ systému se zavedením stechiometrie odpovídá lineárním omezením. Potom

$$G = \xi (-351000 + RT \ln \xi + RT \ln(\gamma_1^{[m]}) + \xi (-0 + RT \ln \xi + RT \ln(\gamma_1^{[m]}) + (A - \xi)(-372300 + RT \ln(A - \xi)) + RT \ln(1)) + 55, 5 \left(-237130 + RT \ln \frac{55.5}{2\xi + (A - \xi) + 55.5}\right)$$
(2.21)

$$G = -351000\xi + 2RT\xi \ln\xi + 2RT\xi \ln(\gamma_1^{[m]}) - 372300A + ART \ln(A - \xi) + ART \ln(1)) + 372300\xi$$
$$-RT\xi \ln(A - \xi) - RT\xi \ln(1) + 55, 5\left(-237130 + RT \ln\frac{55.5}{2\xi + (A - \xi) + 55.5}\right) \quad (2.22)$$
$$G = 21300\xi + 2RT\xi \ln\xi + 2RT\xi \ln(\gamma_1^{[m]}) - 372300A + (A - \xi)RT \ln(A - \xi)$$
$$+ \left(55, 5RT \ln\frac{55.5}{2\xi + (A - \xi) + 55.5}\right) - 13160715 \qquad (2.23)$$

Zderivujeme Gibbsovu funkci podle ξ proměnné pro $I=\xi$ a $z_1^2=1$ a dostaneme,

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi} &= 21300 + 2RT \ln \xi + 2RT \ln(\gamma_1^{[m]}) - 2ART\xi \frac{\frac{1}{2}(\xi)^{-1/2}(1 + B\sqrt{\xi})^2 - \sqrt{\xi}(B\frac{1}{2}(\xi)^{-1/2})}{(1 + B\sqrt{\xi})^2} + \frac{2}{B} \frac{B\frac{1}{2}(\xi)^{-1/2}}{1 + B\sqrt{\xi}} \\ &-RT \ln(A - \xi)) + (A - \xi)(-RT\frac{1}{A - \xi}) + \left(55.5RT\frac{2\xi + (A - \xi) + 55.5}{55.5}\frac{-55.5(2 - 1)}{(2\xi + (A - \xi) + 55.5)^2}\right) \\ &(2.24) \\ \frac{\partial G}{\partial \xi} &= 21300 + 2RT \ln \xi + 2RT \ln(\gamma_1^{[m]}) - 2ART\xi\frac{\frac{3}{2}(\xi)^{-1/2} + B}{(1 + B\sqrt{\xi})^2} - RT \ln(A - \xi)) - RT\frac{55.5}{(2\xi + (A - \xi) + 55.5)} - RT \\ &(2.25) \\ \frac{\partial G}{\partial \xi} &= 21300 + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{\sqrt{(A - \xi)}}\gamma_1^{[m]}\right) + RT \left(1 - \frac{55.5}{(2\xi + (A - \xi) + 55.5)}\right) - 2ART\xi\frac{\frac{3}{2}(\xi)^{-1/2} + B}{(1 + B\sqrt{\xi})^2} \\ &(2.26) \\ 21300 + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{\sqrt{(A - \xi)}}\gamma_1^{[m]}\right) + RT \left(1 - \frac{55.5}{(2\xi + (A - \xi) + 55.5)}\right) - 2ART\xi\frac{\frac{3}{2}(\xi)^{-1/2} + B}{(1 + B\sqrt{\xi})^2} = 0 \\ &(2.27) \end{aligned}$$

látka	m_výstup	výst_prog
HCOOH	4,676481E-02	4,676481E-02
H+	3,235186E-03	3,235186E-03
HCOO-	3,235186E-03	3,235186E-03

Tabulka 2.3: Srovnání vypočtených hodnot a výsledků programu (Optimalizace)

Rovnici (2.27) řešíme numericky v hledané oblasti nezáporných molalit $\xi \in (0, A)$. Pro numerické řešení rovnice hledáme takové minimum, aby platilo

$$\frac{\partial G}{\partial \xi^{(j)}} = 0 + \varepsilon^{(j)} \tag{2.28}$$

$$\varepsilon^{(j)} \in (\varepsilon_M^{(j)}, (\varepsilon_M^{(j)} + \varepsilon_Z^{(j)} + \varepsilon_N^{(j)}))$$
, (2.29)

kde ε_M je mezní (strojová) přesnost, ε_z je přesnost zaokrouhlení reálných čísel, ε_N je přesnost metody hledání numerické řešení a j je indexem rovnice. Při možném odhadu chyby představují výše uvedená $\varepsilon^{(j)}$ nejhorší možnou přesnost.

Další možností jak řešit úlohu jak soustavy nelineárních rovnic, pak i minimalizaci Gibbsovy energie je simultánní dosazení. Tento způsob bude využit v testovací úloze kapitoly 3.

Numerickým dosazováním byly zjištěny hodnoty

$$\xi \approx 0,0032352 \text{ s} |\varepsilon| = 1,856.10-08$$

Pro nalezení minima je též možnost využít minimalizace podle m_i proměnné a při zavedení lineárních omezení pak řešit úlohu podmíněné minimalizace. Ve většině případů však počet látek v systému bývá větší než počet chemických reakcí. Proto je minimalizace pomocí příslušných rozsahů reakcí pro analyticko-numerické řešení často výhodnější.

Další možností jak nalézt rovnovážné složení je možnost numerického dosazování přímo do předpisu Gibbsovy energie. Hledáme takovou hodnotu rozsahu reakce v přípustných mezích látkové bilance $\xi_i \in (0, A_i)$, pro kterou platí

$$G(\xi_j) = \arg\left(\min G(\xi)\right) \tag{2.30}$$

Přesnost takového řešení je odvislá jednak na velikosti kroku integrace, i na rychlosti s jakou se Gibbsova energie mění v okolí minima.

Výsledek numerického dosazování do předpisu Gibbsovy funkce s $h = 1.10^{-8}$ je hodnota $\xi_{(G(min))} = 0.00323519 \text{ mol.kg}^{-1}$. Ta odpovídá výsledku numerického řešení rovnice (2.27).

výpočet	Semchem	Optimalizace	eps [mol/kg]	delta[%]
$\xi [mol/kg]$	3,13954E-03	3,23519E-03	9,56490 E-05	$3,\!0466$

Tabulka 2.4: Tabulka shrnutí výsledků rozsahu reakce pro zadané počáteční podmínky



Obrázek 2.1: Minimum v předpisu Gibbsovy funkce

Členy výrazu rovnice (2.27)

$$21300 + 2RT \ln\left(\frac{\xi}{\sqrt{(A-\xi)}}\gamma_1^{[m]}\right) = 0$$
 (2.31)

příslušné parciální derivace tvoří rovnovážnou podmínku, kterou bychom dostali při výpočtu přístupu rovnovážných konstant. Zbylé členy představují rozdíl mezi oběma přístupy.

Pokud řešíme soustavu (2.31), pak hodnota rovnovážného rozsahu reakce je v obou případech $\xi \approx 0,00313954 \text{ mol.kg}^{-1}$. Výsledky přístupů se tedy rozcházejí na dalších členech v derivacích předpisu Gibbsovy funkce.

Pro vstupní množství kyseliny $m_{HCOOH}^0 = 0.05 \text{ mol.kg}^{-1}$ je již odchylka ve výpočtu obou přístupů o něco vyšší. Je to dáno vzrůstající koncentraci iontů, mající vliv na rozdílové členy rovnic (2.27) a (2.31) a tím i na rovnovážné složení.

výpočet	Semchem	Optimalizace	eps [mol/kg]	delta[%]
$\xi [mol/kg]$	4,53558E-03	4,70060E-03	1,65013E-04	$3,\!6382$

Tabulka 2.5: Tabulka shrnutí výsledků rozsahu reakce pro $m^0_{HCOOH}{=}$ 0.1 mol/kg.

Kapitola 3

Testovací úloha s proměnnou iontovou silou

Předchozí kapitola nám posoužila k ověření správnosti námi vypočteného složení chemické rovnováhy za pomocí programů zkoumaných přístupů. Z ověření analyticko-numerického řešení na vybrané testovacích úloze vyplynulo, že výsledky úlohy minimalizace *Gibbsovy* energie a nelineárních rovnic rovnovážných konstant nejsou zcela totožné.

Z odchylek zkoumaných přístupů testovací úlohy kapitoly 2 se zdálo, že jsou větší pro vzrůstající molalitu iontů (iontovou sílu) roztoku. Pro další zkoumaní nerovnosti přístupů jsme proto zvolili testovací úlohu, ve které bude proměnnou právě iontová síla. K tomuto účelu byla vybrána modelová reakce rozpouštění vápence a chloridu sodného ve vodném roztoku, přičemž jsme sledovali, jakým způsobem se mění rovnovážné složení látek při proměnné slanosti, zejména pak množství iontů vápníku a oxidu uhličitého. Oprávněnost použití chloridu sodného (vyplývající též z *Gibbsovy slučovací energie* látek) podtrhuje skutečnost, že tato sloučenina ve vodě téměř zcela iontově disociuje na ionty chlóru a sodíku. Přitom jsme předpokládali, že při extremních koncentracích se neprojeví vliv saturace.

Úlohu jsme zkoumali pro různé modely aktivitních koeficientů. Výpočty byly nejprve provedeny pro jednotkový model, představující idealitu roztoku. Pro simulaci reálného roztoku jsme využili modely rozšířeného *Debye-Hűckelova* vztahu (1.19) a model *Daviesova* vztahu (1.22). Numerické výpočty chemické rovnováhy za pomocí testovaných programů mají v úloze kontrolní charakter našich výpočtů.

Chemická reakce- rozpouštění CaCO3 a NaCl ve vodném roztoku

$$CaCO3(s) = Ca(2+) + CO3(2-) \quad (i)$$

$$NaCl(s) = Na(+) + Cl(-) \quad (ii)$$

$$H2O = H(+) + OH(-) \quad (iii)$$

(*i*) rozpouštění vápence CaCO3 (Calcit) ¹ ve vodě na ionty Ca(2+) a CO3(2-), (*ii*) rozpouštění soli NaCl (Halit) ² ve vodě, (*iii*) disociace iontů H2O.

 $^{^1 \}mathrm{Calcit}$ je mineralogický název pro jednu z forem pevné fáze $\mathit{CaCO3}$ - viz [13]

²Halit je mineralogický název pro jednu z forem pevné fáze NaCl - viz [13]

Počáteční podmínky - vstupní množství NaCl = i, CaCO3 = 0.005 mol.kg-1, H2O = 55.5 mol.kg⁻¹. Všechny iontové látky mají nulovou počáteční molalitu, teplota T = 298.15 K, tlak p = 0.1 MPa.

Rovnice látkové bilance

$$m_{\text{CaCO3}} = m_{\text{CaCO3}}^{0} - \xi_{1}, m_{\text{Ca}(2+)} = \xi_{1}, m_{\text{CO3}(2-)} = \xi_{1} m_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}}^{0} - \xi_{2}, m_{\text{Na}(+)} = \xi_{2},$$
$$m_{\text{Cl}(-)} = \xi_{2}, m_{\text{H}(+)} = \xi_{3}, m_{\text{OH}(-)} = \xi_{3}, m_{\text{H2O}} = m_{\text{H2O}}^{0} - \xi_{3} \approx m_{\text{H2O}}^{0}$$
(3.1)

Reakce je pouhým zjednodušením reálné chemické rovnováhy. Ve skutečnosti probíhá tato z hlediska rovnováhy významná soustava chemických reakcí:

$$\begin{split} NaCl(s) &= Na(+) + Cl(-) \quad (i) \\ NaCl(s) &= NaCl(aq) \quad (ii) \\ CaCO3(s) &= Ca(2+) + CO3(2-) \quad (iii) \\ CaCO3(s) &= CaCO3(aq) \quad (iv) \\ NaCO3(-) &= Na(+) + CO3(2-) \quad (v) \\ CaCl(+) &= Cl(-) + Ca(2+) \quad (vi) \\ CaHCO3(+) &= Ca(2+) + CO3(2-) + H(+) \quad (vii) \\ H2CO3^* &= CO3(2-) + H(+) \quad (ix) \\ H2CO3^* &= CO3(2-) + 2H(+) \quad (ix) \\ HCO3(-) &= CO3(2-) + H(+) \quad (x) \\ NaHCO3(aq) &= CO3(2-) + Na(+) + H(+) \quad (xi) \\ NaOH(aq) &= Na(+) + OH(-) \quad (xii) \\ H2O &= H(+) + OH(-) \quad (xii) \end{split}$$

3.1 Úloha s jednotkovými aktivitními koeficienty

Přístup nelineárních rovnic rovnovážných konstant

U vápence se stejně jako u vody za výchozí stav považuje stav čisté látky. Jeho aktivitní koeficient je proto roven jedné.

Ze vztahu pro reakční Gibbsovu energii

$$\Delta G_{\rm r,i}^{\circ} = \sum_{\rm i} \nu_{\rm i} \Delta G_{\rm f,i}^{\circ}$$

$$\Delta G_{r1}^{\circ} = \sum_{i} \nu_{i} \Delta G_{f,i}^{\circ}; \quad \Delta G_{r1}^{\circ} = (1129,934\text{-}553,160\text{-}528,336); \quad \Delta G_{r1}^{\circ} = 48,437 \text{ kJ/mol},$$

$$K_{1} = 3,2638.10^{-09}$$

$$\Delta G_{r2}^{\circ} = \sum_{i} \nu_{i} \Delta G_{r1}^{\circ} = (384,378\text{-}262,056\text{-}131,378); \quad \Delta G_{r1}^{\circ} = -9.056 \text{ kJ/mol},$$

$$K_{2} = 38,6046$$

$$\Delta G_{r3}^{\circ} = \sum_{i} \nu_{i} \Delta G_{f,i}^{\circ} ; \quad \Delta G_{r3}^{\circ} = (-237,130 - 157,400 + 0,0) \quad \Delta G_{r3}^{\circ} = 79,729 \text{ kJ/mol},$$

$$K_{3} = 1,0746.10^{-14}$$

látka	$\mu^{\circ}_{\mathrm{m,i}}(\mathrm{kcal/mol})$	$\mu^{\circ}_{\mathrm{m,i}}(\mathrm{kJ/mol})$
CaCO3	-269880	-1129,934
Ca(2+)	-132120	-553,160
CO3(2-)	-126191	-528,336
NaCl	-91807	-384,378
Na+	-62591	-262,056
Cl-	-31379	-131,378
H2O	-56638	-237,132
H+	0	0,000

-157,403

Tabulka 3.1: Tabulka chemických potenciálů databázeslop98~[13] pro výchozí stav látek v systému.

-37595

OH-

Řešení nelineárních rovnic přejde pro jednotkové aktivitní koeficienty do soustavy rovnic

$$K_{1} = \frac{a_{\text{Ca}(2+)}a_{\text{CO3}(2-)}}{a_{\text{CaCO3}}} = m_{\text{Ca}(2+)}m_{\text{CO3}(2-)}\gamma_{\text{Ca}(2+)}\gamma_{\text{CO3}(2-)} = \xi_{1}^{2}$$

$$K_{2} = \frac{a_{\text{H}(+)}a_{\text{OH}(-)}}{a_{\text{NaCl}}} = \frac{m_{\text{Na}(+)}m_{\text{Cl}(-)}\gamma_{\text{Na}(+)}\gamma_{\text{Cl}(-)}}{m_{\text{NaCl}}} = \frac{\xi_{2}^{2}}{(i-\xi_{2})}$$

$$K_{3} = \frac{a_{\text{H}(+)}a_{\text{OH}(-)}}{a_{\text{H2O}}} = m_{\text{H}(+)}m_{\text{OH}(-)}\gamma_{\text{H}(+)}\gamma_{\text{OH}(-)} = \xi_{3}^{2}$$

Hodnoty rozsahů reakcí

$$\xi_1 = K_1^{1/2} \tag{3.2}$$

$$\xi_2^2 + K_2\xi_2 - K_2i = 0 \tag{3.3}$$

$$\xi_{2(1,2)} = \frac{1}{2} \left(-K_2 \pm \left((K_2)^2 + 4K_2 i \right)^{1/2} \right)$$
(3.4)

Pro splnění podmínky nezápornosti molalit látek vyhovuje, řešení

$$\xi_2 = \frac{1}{2} \left(-K_2 + \left((K_2)^2 + 4K_2 i \right)^{-1/2} \right)$$

$$\xi_3 = K_3^{1/2}$$

Výpočet pro vstupní množství NaCl, $i=0.2~{\rm mol/kg}.$

$$\begin{aligned} \xi_{1(0.2NaCl)} &\approx 5,68490.10^{-05} \\ \xi_{2(0.2NaCl)} &\approx 1,98974.10^{-01} \\ \xi_{3(0.2NaCl)} &\approx 1,03665.10-07 \end{aligned}$$

Minimalizace Gibbsovy energie

Předpis Gibbsovy energie systému při konstantním množství rozpouštědla

$$G = \mu_{CaCO3}^{\circ} m_{CaCO3}^{0} + \mu_{r,1}^{\circ} \xi_{1} + 2RT\xi_{1} \ln \xi_{1} + 2RT\xi_{1} \ln(\gamma_{1}^{[m]}) + \mu_{NaCl}^{\circ} i + iRT \ln(i - \xi_{2}) - RT\xi_{2} \ln(i - \xi_{2})$$

$$+ \mu_{r,2}^{\circ} \xi_{2} + 2RT\xi_{2} \ln \xi_{2} + 2RT\xi_{2} \ln(\gamma_{2}^{[m]}) + \mu_{H2O}^{\circ} m_{H2O}^{0} + \mu_{r,3}^{\circ} \xi_{3} + 2RT\xi_{3} \ln \xi_{3} + 2RT\xi_{3} \ln(\gamma_{3}^{[m]})$$

$$+ m_{H2O}^{0} RT \ln \frac{(m_{H2O}^{0})}{(m_{H2O}^{0} + 2\xi_{1} + i + \xi_{2} + 2\xi_{3})}$$

$$(3.5)$$

$$G = -1129934 m_{CaCO3}^{0} + 48438\xi_{1} + 2RT\xi_{1} \ln \xi_{1} + 2RT\xi_{1} \ln(\gamma_{1}^{[m]}) + 384378 i + iRT \ln(i - \xi_{2})$$

$$-RT\xi_{2} \ln(i-\xi_{2}) - 9056\xi_{2} + 2RT\xi_{2} \ln\xi_{2} + 2RT\xi_{2} \ln(\gamma_{2}^{[m]}) + 237132m_{H2O}^{0} + 79730\xi_{3} + 2RT\xi_{3} \ln\xi_{3} + 2RT\xi_{3} \ln(\gamma_{3}^{[m]}) + m_{H2O}^{0}RT \ln\frac{m_{H2O}^{0}}{(m_{H2O}^{0} + 2\xi_{1} + i + \xi_{2} + 2\xi_{3})}$$
(3.6)

Hledání minima

$$\bullet \frac{\partial G}{\partial \xi_1}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_1} = \mu_{r,1}^\circ + 2RT \, \ln \xi_1 + 2RT \, \ln(1) + 2RT \tag{3.7}$$

$$+(m_{H2O}^{0})RT \left(\frac{(m_{H2O}^{0}+2\xi_{1}+2\xi_{2}+2\xi_{3})}{(m_{H2O}^{0})}\frac{-2(m_{H2O}^{0})}{(m_{H2O}^{0}+2\xi_{1}+i+\xi_{2}+2\xi_{3})^{2}}\right)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_1} = \mu_{r,1}^\circ + 2RT \, \ln \xi_1 + 2RT - 2RT \, \left(\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2\xi_1 + i + \xi_2 + 2\xi_3)}\right) \tag{3.8}$$

$$\mu_{r,1}^{\circ} + 2RT \, \ln \xi_1 + 2RT - 2RT \, \left(\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2\xi_1 + i + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) = 0 \tag{3.9}$$

$$\ln \xi_1 = -\frac{1}{2RT} \left(\mu_{r,1}^\circ + RT(2 - 2\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2\xi_1 + i + \xi_2 + 2\xi_3)} \right)$$
(3.10)

Zavedeme aproximaci členu

$$\left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)}\right) \cong \frac{m_{H2O}^0}{m_{H2O}^0 + 2i} \cong \frac{m_{H2O}^0}{m_{H2O}^0 + 2I}$$
(3.11)

Tuto aproximaci lze použít z důvodu téměř úplné disociace chloridu sodného a zanedbatelnosti ostatních rozsahů reakce pro vyšší vstupní molalitu soli. Pro nižší množství i, je pak množství rozpouštědla zcela dominantní a aproximace je i v tomto případě velmi dobře splněna. Potom s využitím prostředního výrazu vztahu (3.11)

$$\xi_1 = \exp\left(-\frac{1}{2RT}\left(\mu_{r,1}^\circ + RT(2 - 2\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2i)}\right)\right)$$
(3.12)

••
$$\frac{\partial G}{\partial \xi_2}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_2} = \mu_{r,2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{\xi_2}{(i-\xi_2)^{1/2}} + (i-\xi_2)RT \frac{-1}{(i-\xi_2)} + 2RT - RT \left(\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2\xi_1 + i + \xi_2 + 2\xi_3)} \right)$$
(3.13)
$$\mu_{r,2}^{\circ} + 2RT \ln \frac{\xi_2}{(i-\xi_2)^{1/2}} + RT - RT \left(\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2\xi_1 + i + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) = 0$$
(3.14)

Zde pro zpřesnění výsledků již nevyužijeme aproximace (3.11), ale budeme předpokládat 0

$$\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \cong \frac{m_{H2O}^0}{m_{H2O}^0 + i + \xi_2}$$
(3.15)

Tato aproximace nám poslouží k přesnějšímu numerickému výpočtu neznámé ξ_2

$$\frac{\xi_2}{(i-\xi_2)^{1/2}} = \exp\left(-\frac{1}{2RT}\left(\mu_{r,2}^\circ + RT(1-\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0+i+\xi_2)}\right)\right)$$
(3.16)

Pro numerickém (postupné) dosazení, budeme hledat řešení v oblasti nezáporného látkového množství a takové $\xi_2,$ aby platilo

$$\left(\frac{\xi_2}{(i-\xi_2)^{1/2}} - \exp\left(-\frac{1}{2RT}\left(\mu_{r,2}^\circ + RT(1-\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0+i+\xi_2)}\right)\right)\right) \le \varepsilon$$
(3.17)

$$\bullet \bullet \bullet \frac{\partial G}{\partial \mathcal{E}_{\mathfrak{S}}}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_3} = \mu_{r,3}^\circ + 2RT \, \ln \xi_3 + 2RT - 2RT \, \left(\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2\xi_1 + i + \xi_2 + 2\xi_3)}\right) \tag{3.18}$$

Opět s využitím (3.11)

$$\xi_3 = \exp\left(-\frac{1}{2RT}\left(\mu_{r,3}^\circ + RT(2 - 2\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2i)}\right)\right)$$
(3.19)

Po numerickém dosazení do soustavy rovnic (3.12, 3.16, 3.19) obdržíme například pro vstupní množství solii =0.2 mol.kg^{-1} výsledky

$$\xi_{1,(0.2NaCl)} = 5,67239.10^{-05}$$

$$\xi_{2,(0.2NaCl)} = 1,98967.10\text{-}01 \text{ s } \varepsilon = 4,55.10^{-13}$$

$$\xi_{3,(0.2NaCl)} = 1,02933.10^{-07}$$

$\xi_{j(i)}$	rovn_K	min_Gibbs
$\xi_{1(0.2)}$	$5,\!68490.10^{-05}$	$5,\!67239.10^{-05}$
$\xi_{2(0.2)}$	$1,98974.10^{-01}$	$1,98967.10^{-01}$
$\xi_{3(0.2)}$	$1,03665.10^{-07}$	$1,02933.10^{-07}$

Tabulka 3.2: Shrnutí výsledků přístupu nelineárních rovnic a minimalizace Gibbsovy energie pro $i{=}0.2~{\rm mol.kg^{-1}}$



Obrázek 3.1: Průběh rozsahu reakce ξ_1 v závislosti na vstupním látkovém množství NaCl.

Výsledky programu Semchem pro $\xi_{1(0.2)}$ jsou odpovídající výsledkům přístupu rovnovážných konstant. Kontrola výsledku $\xi_{1(0.2)}$ pomocí programu Optimalizace je ve shodě s hodnotou vypočtenou pro minimalizaci Gibbsovy energie.

V případě jednotkových aktivitních koeficientů je z grafu (3.3) patrné dosažení velmi dobré shody mezi přístupy pro hodnoty sledovaného množství vápence při proměnném vstupním množstvím NaCl. To je v souladu s očekáváním, jelikož jednotkové aktivitní koeficienty představují ideální roztok a v této modelové reakci nemá rozpouštění soli na rovnovážné složení sledovaných iontů (odpovídající v naší úloze ξ_1) na základě rovnic chemické reakce (*i*) a (*ii*) vliv. I přes tuto skutečnost je však z grafu (3.1) patrná jistá minimální odchylka vlivem zrůstající molality iontů NaCl. Je to dáno neekvivalencí rovnice (3.2) a (3.12). Pokud bychom si rovnici (3.2) přepsali s využitím vztahu (1.13), dostaneme pro rozsah první reakce

$$\xi_1 = (K_1)^{1/2} = \exp\left(-\frac{1}{2RT} \left(\mu_{r,1}^\circ\right)\right) \quad , \tag{3.20}$$



Obrázek 3.2: Průběh *Gibbsovy energie* soustavy a vyznačení minima funkce pro parametr i ve směru reakce ξ_1 pro jednotkové aktivitní koeficienty. Grafy se navzájem překrývají.

Tato rovnice je odlišná od rovnice stejného rozsahu reakce vypočteného pomocí úlohy minimalizace (3.12). Ta pro připomenutí vedla na tvar:

$$\xi_1 = \exp\left(-\frac{1}{2RT}\left(\mu_{r,1}^\circ + RT(2 - 2\frac{m_{H2O}^0}{(m_{H2O}^0 + 2i)}\right)\right)$$
(3.21)

Tyto odlišné tvary však pro oblast vstupního množství soli povedou i přes rostoucí závislost rozsahu reakce na i podle vztahu (3.21) k hodnotám, které jsou téměř ekvivalentní.

3.2 Výpočet rovnovážného složení chemické reakce s použitím rozšířeného *Debye-Hűckelova* a *Daviesova* modelu aktivitních koeficientů

Po prozkoumaní úlohy s jednotkovými aktivitními koeficienty a po zjištění jejich minimálních odchylek, jsem zvolili dva z používaných semi-empirických modelů aktivitních koeficientů. Ty již představují skutečnou korekci neideality roztoku. Pomineme-li skutečnost, že voda je sama o sobě slabým elektrolytem, pak rozpouštíme-li jen nepatrné množství iontových látek, začínají se tyto z hlediska působení elektrostatických sil ovlivňovat. Z definice Coulombova zákona vyplývá, že elektrostatická síla je nepřímo úměrná druhé





Obrázek 3.3: Průběh derivace *Gibbs. energie* přístupu rovnovážných konstant (modrá) a minimalizace *Gibbs. energie* systému (červená) ve směru ξ_1 s vyznačením nulové hodnoty derivace pro jednotkové aktivitní koeficienty, s parametrem *i*. Grafy se vzájemně překrývají.

mocnině vzdálenosti dvou nabitých těles. Elektrostatické síly lze tedy považovat narozdíl od mezimolekulárních sil za síly delšího dosahu.

Použité aktivitní modely vycházejí ze zobecněného limitního *Debye-Hűckelova* vztahu, který je silně aproximativní a proto se používá v různých modifikacích. Pro další zkoumání úlohy s proměnnou iontovou silou jsme použili tyto dvě jeho zobecněné podoby - rozšířený *Debye-Hűckel*³, který byl použit i v testovací úloze kapitoly 2 a *Daviesův* vztah - viz 1.7, či [2].

Modely aktivitních koeficientů elektrolytů použité pro analytický výpočet rovnovážného množství:

A) Debye-Hűckel

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + \frac{2}{B} \ln(1 + B\sqrt{I}) \right)$$
(3.22)

 $^{^{3}\}mathrm{V}$ dalším textu , nebude-li uvedeno jinak, bude pod názvem $Debye\text{-}H\-uckel$ myšlen právě tento rozšířený vztah.

B) Davies

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - BI \right)$$
(3.23)

Výpočty byly provedeny s hodnotami

A) $A=0,391475~(\rm kg/mol)^{1/2}~B$ =1,2 (kg/mol)^{1/2}, B) $A=1,1762~(\rm kg/mol)^{1/2}~B=0,3$ (kg/mol).

Iontová síla roztoku podle své definice



$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} m_i z_i^2$$
 (3.24)

Obrázek 3.4: Závislost aktivitního koeficientů zvoleného modelu na odmocnině i
ontové síly roztoku pro $z_i{=}2.$

Pro porovnání je na obrázku (3.4) uveden limitní Debye-H "uckelůvvztah se stejnými koeficientyA,Bjako v případě Daviesovavztahu.

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \tag{3.25}$$

Pro iontovou sílu roztoku bude platit

$$I = \frac{1}{2} \left(z_{\text{Ca}(2+)}^2 m_{\text{Ca}(2+)} + z_{\text{CO3}(2-)}^2 m_{\text{CO3}(2-)} + z_{\text{H}(+)}^2 m_{\text{H}(+)} + z_{\text{OH}(-)}^2 m_{\text{OH}(-)} + z_{\text{Na}(+)}^2 m_{\text{Na}(+)} + z_{\text{Cl}(-)}^2 m_{\text{Cl}(-)} \right)$$
(3.26)

Protože oba modely aktivitních koeficientů jsou funkcemi pouze náboje iontu a iontové síly, kde náboje jednotlivých iontů

$$z_{Ca(2+)}^2 = z_{CO3(2-)}^2 = 4, \\ z_{Na(+)}^2 = z_{Cl(-)}^2 = z_{H(+)}^2 = z_{OH(-)}^2 = 1,$$
(3.27)

Můžeme si aktivitní koeficienty přepsat do tvaru

 $\gamma_{\mathrm{Ca}(2+)} = \gamma_{\mathrm{CO3}(2-)} = \gamma_1, \ \gamma_{\mathrm{Na}(2+)} = \gamma_{\mathrm{Cl}(-)} = \gamma_2, \ \gamma_{\mathrm{H}(+)} = \gamma_{\mathrm{OH}(-)} = \gamma_3, \text{ přičemž } \gamma_2 = \gamma_3$

3.3 Přístup nelineárních rovnic rovnovážných konstant

Soustava nelineárních rovnic pro K_j -tou rovnovážnou konstantu

$$K_1 = \frac{a_{\text{Ca}(2+)}a_{\text{CO3}(2-)}}{a_{\text{CaCO3}}} = m_{\text{Ca}(2+)}m_{\text{CO3}(2-)}\gamma_{\text{Ca}(2+)}\gamma_{\text{CO3}(2-)} = \xi_1^2\gamma_1^2$$
(3.28)

$$K_{2} = \frac{a_{\mathrm{H}(+)}a_{\mathrm{OH}(-)}}{a_{\mathrm{NaCl}}} = \frac{m_{\mathrm{Na}(+)}m_{\mathrm{Cl}(-)}\gamma_{\mathrm{Na}(+)}\gamma_{\mathrm{Cl}(-)}}{m_{\mathrm{NaCl}}} = \frac{\xi_{2}^{2}\gamma_{2}^{2}}{(i-\xi_{2})}$$
(3.29)

$$K_{3} = \frac{a_{\rm H(+)}a_{\rm OH(-)}}{a_{\rm H2O}} = m_{\rm H(+)}m_{\rm OH(-)}\gamma_{\rm H(+)}\gamma_{\rm OH(-)} = \xi_{3}^{2}\gamma_{3}^{2}$$
(3.30)

Iontovou sílu roztoku si pro odpovídající výchozí složení a rovnice látkové bilance (stechiometrii) přepíšeme do tvaru odpovídajícímu rozsahům reakce.

$$I = \frac{1}{2}2(z_1^2\xi_1 + z_2^2\xi_2 + z_3^2\xi_3) = (z_1^2\xi_1 + z_2^2\xi_2 + z_3^2\xi_3)$$
(3.31)

Simultánní řešení

Dosadíme za iontovou sílu $I = I_0$ a vypočteme rozsah reakce ξ_j příslušné rovnice. Hodnoty $m_i = m_i^0 + \sum_{j=1}^r \nu_{ji}\xi_j$ dosadíme zpětně do vztahu pro výpočet iontové síly a vypočteme nové aktivitní koeficienty látek v roztoku. Opět vypočteme nový odhad ξ_j . Postup opakujeme tak dlouho, dokud se výpočet neustálý na rovnovážné hodnotě *j*-tého rozsahu reakce.

Počáteční množství i
ontové síly $I_0 = 1.10^{-8}$, vstupní množství soli $NaCl\ (i=0.1).$ Hodnoty do
sazujeme do soustav rovnic rovnovážných konstant (3.28) , (3.29), (3.30) .

$$K_1 = \xi_1^2 \gamma_1^2 \Rightarrow \xi_1 = \frac{(K_1)^{1/2}}{\gamma_1}$$
 (3.32)

$$K_2 = \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i - \xi_2)} \Rightarrow \xi_2^2 \gamma_2^2 + K_2 \xi_2 - K_2 i = 0$$
(3.33)

$$\xi_2 = \frac{1}{2\gamma_2^2} \left(-K_2 + (K_2^2 + 4K_2\gamma_2^2 i)^{1/2} \right)$$
(3.34)

$$K_3 = \xi_3^2 \gamma_3^2 \Rightarrow \xi_3 = \frac{(K_3)^{1/2}}{\gamma_3}$$
 (3.35)

model	Debye-Hűckel	Davies
i	0,1	0,1
Ι	1,0062E-01	1,0046E-01
$\gamma_{(1)}$	0,3007	$0,\!3714$
$\gamma_{(2,3)}$	0,7405	0,7806
ξ_1	1,8994E-04	1,5380E-04
ξ_2	9,9858E-02	9,9843E-02
ξ_3	1,3999E-07	1,3280E-07

Tabulka 3.3: Tabulka výsledků 5.
iterace proi =0.1 mol/kg.

model	Debye-Hűckel	Davies
látka	m_výstup	$m_výstup$
Ca(2+)	1,8994E-04	1,5380E-04
CO3(2-)	1,8994E-04	1,5380E-04
NaCl	1,4165E-04	1,5737E-04
Na(+)	9,9858E-02	9,9843E-02
Cl(-)	9,9858E-02	9,9843E-02
H(+)	1,3999E-07	1,3280E-07
OH(-)	1,3999E-07	1,3280E-07

Tabulka 3.4: Shrnutí výsledků výpočtu proDebye-H "uckelův a Davies "uv model aktivitních koeficientů

3.4 Minimalizace Gibbsovy energie

Předpis Gibbsovy energie systému

$$G = \mu_{CaCO3}^{\circ} \left(m_{CaCO3}^{0} - \xi_{1} \right) + \xi_{1} \left(\mu_{Ca(2+)}^{\circ} + RT \ln \xi_{1} + RT \ln (\gamma_{1}^{[m]}) + \xi_{1} \left(\mu_{CO3(2-)}^{\circ} + RT \ln \xi_{1} + RT \ln (\gamma_{1}^{[m]}) \right) \right)$$
$$\left(i - \xi_{2} \right) \left(\mu_{NaCl}^{\circ} + RT \ln (i - \xi_{2}) \right) + \xi_{2} \left(\mu_{Na+}^{\circ} + RT \ln \xi_{2} + RT \ln (\gamma_{2}^{[m]}) + \xi_{2} \left(\mu_{Cl-}^{\circ} + RT \ln \xi_{2} + RT \ln (\gamma_{2}^{[m]}) \right) \right)$$
$$\left(m_{H2O}^{0} - \xi_{3} \right) \left(\mu_{H2O}^{\circ} + RT \ln \frac{(m_{H2O}^{0} - \xi_{3})}{(m_{H2O}^{0} + i + \xi_{1} + 2\xi_{2} + 2\xi_{3})} \right) + \xi_{3} \left(\mu_{OH+}^{\circ} + RT \ln \xi_{3} + RT \ln (\gamma_{3}^{[m]}) \right)$$
$$\left(4.36 \right)$$

Pro konstantní množství rozpouštědla

$$G = \mu_{CaCO3}^{\circ} m_{CaCO3}^{0} + \mu_{r,1}^{\circ} \xi_{1} + 2RT\xi_{1} \ln \xi_{1} + 2RT\xi_{1} \ln(\gamma_{1}^{[m]}) + \mu_{NaCl}^{\circ} i + iRT \ln(i - \xi_{2}) - RT\xi_{2} \ln(i - \xi_{2})$$

$$\mu_{r,2}^{\circ} \xi_{2} + 2RT\xi_{2} \ln \xi_{2} + 2RT\xi_{2} \ln(\gamma_{2}^{[m]}) + \mu_{H2O}^{\circ} m_{H2O}^{0} + \mu_{r,3}^{\circ} \xi_{3} + 2RT\xi_{3} \ln \xi_{3} + 2RT\xi_{3} \ln(\gamma_{3}^{[m]})$$

$$+ m_{H2O}^{0} RT \ln \frac{(m_{H2O}^{0})}{(m_{H2O}^{0} + i + 2\xi_{1} + \xi_{2} + 2\xi_{3})}$$

$$(3.37)$$
Hledání minima Gibbsovy energie systému

$$\bullet \frac{\partial G}{\partial \xi_1}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi_1} &= \mu_{r,1}^\circ + 2RT \,\ln\xi_1 + 2RT \,\ln(\gamma_1^{[m]}) + 2RT\xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} \ln(\gamma_1^{[m]}) + 2RT\xi_2 \,\frac{\partial}{\partial \xi_1} \ln(\gamma_2^{[m]}) + 2RT\xi_3 \,\frac{\partial}{\partial \xi_1} \ln(\gamma_3^{[m]}) \\ &+ m_{H2O}^0 RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) \end{aligned}$$
(3.38)

A) Pro $\mathit{Debye-H\"uckel}\ruv$ model aktivitních koeficientů

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_1} = \mu_{r,1}^\circ + 2RT \ln \xi_1 + 2RT + 2RT \ln(\gamma_1^{[m]}) - 2RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) - 2RT \left(I \right) \left(\frac{\frac{1}{2} z_1^2(I)^{-1/2} (1 + B\sqrt{I}) - \left(\sqrt{I}\right) \left(B\frac{1}{2} z_1^2(I)^{-1/2}\right)}{(1 + B\sqrt{I})^2} + \frac{2}{B} \frac{B\frac{1}{2} z_1^2(I)^{-1/2}}{(1 + B\sqrt{I})} \right)$$
(3.39)

B) Pro model aktivitních koeficientů Daviesova vztahu

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_1} = \mu_{r,1}^\circ + 2RT \, \ln \xi_1 + 2RT \, \ln(\gamma_1^{[m]}) + 2RT - 2RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) -2ART (I) \left(\frac{\frac{1}{2} z_1^2(I)^{-1/2} (1 + \sqrt{I}) - \left(\sqrt{I}\right) \ \left(\frac{1}{2} z_1^2(I)^{-1/2} \right)}{(1 + \sqrt{I})^2} - z_1^2 B \right)$$
(3.42)



Obrázek 3.5: Zobrazení Gibbsovy energie v prostoru $m_{Ca(+2)}$, $m_{CO3(-2)}$, odpovídající ξ_1 pro přístup minimalizace Gibbsovy energie. Vstupní množství soli 0.1 mol.kg⁻¹ a aktivitní model *Debye-Hűckel*.

••
$$\frac{\partial G}{\partial \xi_2}$$

A) Debye-Hűckel

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_2} = -iRT \ \frac{1}{(i-\xi_2)} - RT \ \ln(i-\xi_2) + RT\xi_2 \frac{1}{(i-\xi_2)} \ -RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)}\right)$$

 $+\mu_{r,2}^{\circ} + 2RT \ln \xi_{2} + 2RT \ln(\gamma_{2}^{[m]}) + 2RT + 2RT\xi_{1} \frac{\partial}{\partial\xi_{2}} \ln(\gamma_{2}^{[m]}) + 2RT\xi_{2} \frac{\partial}{\partial\xi_{2}} \ln(\gamma_{2}^{[m]}) + 2RT\xi_{3} \frac{\partial}{\partial\xi_{2}} \ln(\gamma_{3}^{[m]})$ (3.45)

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_2} = \mu_{r,2}^\circ + RT \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i - \xi_2)} + RT - RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) -2ART (I) \left(\frac{\frac{1}{2} z_2^2 (I)^{-1/2} + \frac{1}{2} B z_2^2 - \frac{1}{2} B z_2^2 + z_2^2 (I)^{-1/2} + B z_2^2}{(1 + B\sqrt{I})^2} \right)$$
(3.46)



Obrázek 3.6: Detail minima Gibbsovy energie v prostoru $m_{Ca(+2)}$, $m_{CO3(-2)}$ odpovídající ξ_1 pro přístup minimalizace Gibbsovy energie, pro vstupní množství soli 0.1 mol/kg a aktivitní model Debye-Hűckel.

$$\begin{split} \frac{\partial G}{\partial \xi_2} &= \mu_{r,2}^{\circ} + RT \, \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i-\xi_2)} + RT - RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) - 2ART \left(\frac{\frac{3}{2} z_{2,3}^2 \sqrt{I} + B z_{2,3}^2 (I)}{(1 + B\sqrt{I})^2} \right) \\ \mu_{r,2}^{\circ} + RT \, \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i-\xi_2)} + RT - RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) - 2ART(z_2^2) \left(\frac{\frac{3}{2} \sqrt{I} + BI}{(1 + B\sqrt{I})^2} \right) = 0 \\ (3.48) \end{split}$$

B) Davies

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi_2} &= \mu_{r,2}^\circ + RT \, \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i - \xi_2)} + RT - RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) \\ &- 2ART \left(I \right) \left(\frac{\frac{1}{2} z_2^2 (I)^{-1/2} (1 + \sqrt{I}) - \left(\sqrt{I}\right) \ \left(\frac{1}{2} z_2^2 (I)^{-1/2} \right)}{(1 + \sqrt{I})^2} - z_2^2 B \right) \end{aligned}$$
(3.49)

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_2} = \mu_{r,2}^{\circ} + RT \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i - \xi_2)} + RT - RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) - 2ART(z_2^2) \left(\frac{\frac{1}{2}\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})^2} - B(I) \right)$$
(3.50)

$$\mu_{r,2}^{\circ} + RT \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i - \xi_2)} + RT - RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) - 2ART(z_2^2) \left(\frac{\frac{1}{2}\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})^2} - B(I) \right) = 0$$
(3.51)
$$\bullet \bullet \bullet \frac{\partial G}{\partial \xi_3}$$

A) Debye-Hűckel

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_3} = \mu_{r,3}^{\circ} + 2RT \, \ln \xi_3 + 2RT \, \ln(\gamma_3^{[m]}) + 2RT - 2RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)} \right) + 2RT\xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_3} \ln(\gamma_2^{[m]}) \\ + 2RT\xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_3} \ln(\gamma_2^{[m]}) + 2RT\xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_3} \ln(\gamma_2^{[m]})$$
(3.52)

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_3} = \mu_{r,3}^{\circ} + 2RT \ln\left(\xi_3 \gamma_3^{[m]}\right) + 2RT - 2RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)}\right) - 2ART \left(\frac{\frac{3}{2}z_3^2 \sqrt{I} + Bz_3^2\left(I\right)}{(1 + B\sqrt{I})^2}\right) + 2RT - 2RT \left(\frac{M_{H2O}^0}{(1 + B\sqrt{I})^2}\right) + 2RT - 2RT \left($$

$$\mu_{r,3}^{\circ} + 2RT \ln\left(\xi_{3}\gamma_{3}^{[m]}\right) + 2RT - 2RT\left(\frac{(m_{H2O}^{0})}{(m_{H2O}^{0} + i + 2\xi_{1} + \xi_{2} + 2\xi_{3})}\right) - 2ART(z_{3}^{2})\left(\frac{\frac{3}{2}\sqrt{I} + BI}{(1 + B\sqrt{I})^{2}}\right) = 0$$

$$(3.54)$$

B) Davies

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_3} = \mu_{r,3}^{\circ} + 2RT \ln\left(\xi_3 \gamma_3^{[m]}\right) + 2RT - 2RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{(m_{H2O}^0 + i + 2\xi_1 + \xi_2 + 2\xi_3)}\right) - 2ART \left(\frac{\frac{1}{2}z_3^2 \sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})^2} - z_3^2 B(I)\right)$$
(3.55)

$$d\mu_{r,3}^{0} + 2RT \ln\left(\xi_{3}\gamma_{3}^{[m]}\right) + 2RT - 2RT \left(\frac{(m_{H2O}^{0})}{(m_{H2O}^{0} + i + 2\xi_{1} + \xi_{2} + 2\xi_{3})}\right) - 2ART(z_{3}^{2}) \left(\frac{\frac{1}{2}\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})^{2}} - BI\right) = 0$$

$$(3.56)$$

Dostali jsme dvě soustavy rovnic [(3.44), (3.48), (3.54)] a [(3.44), (3.51), (3.56)]

Soustavu lze vyřešit iteračně nebo numerickým dosazováním $\xi_j \in \langle \xi_{j,(min)}, \xi_{j,(max)} \rangle$, kde hodnoty $\xi_{j,(min)}$ min a $\xi_{j,(max)}$ jsou určeny z podmínek nezápornosti látkového množství a rovnic látkové bilance.

Řešíme iteračně s využitím aproximace členu (3.11)

A) Pro Debye-Hűckelův model aktivitních koeficientů

z (3.44)

$$\xi_1 \approx \frac{1}{\gamma_1^{[m]}} \exp\left(\frac{1}{2RT} \left(-\mu_{r,1}^\circ + 2ART(z_1^2) \left(\frac{\frac{3}{2}\sqrt{I} + BI}{(1 + B\sqrt{I})^2}\right) - 2RT + 2RT\frac{55,5}{55,5+2i}\right)\right)$$
(3.57)

z (3.48)

$$\xi_{2}^{2} + \left(\xi_{2} \frac{1}{\gamma_{2}^{2}} - i \frac{1}{\gamma_{2}^{2}}\right) \left(\exp\left(\frac{1}{RT} \left(-\mu_{r,2}^{\circ} + 2ART(z_{2}^{2}) \left(\frac{\frac{3}{2}\sqrt{I} + BI}{(1 + B\sqrt{I})^{2}}\right) - 2RT + 2RT \frac{55, 5}{55, 5 + 2i} \right) \right) \right) \approx 0$$
(3.58)

Člen

$$\frac{1}{\gamma_2^2} \exp\left(\frac{1}{RT} \left(-\mu_{r,2}^\circ + 2ART(z_2^2) \left(\frac{\frac{3}{2}\sqrt{I} + BI}{(1+B\sqrt{I})^2}\right) - 2RT + 2RT\frac{55,5}{55,5+2i}\right)\right), \quad (3.59)$$

si označíme jako l

$$\xi_2^2 + \xi_2 l - il = 0 \tag{3.60}$$

$$\Rightarrow \xi_2 = \frac{1}{2} \left(-l + \left(l^2 + 4il \right)^{1/2} \right) \tag{3.61}$$

z (3.54)

$$\xi_3 = \frac{1}{\gamma_3^{[m]}} \exp\left(\frac{1}{2RT} \left(-\mu_{r,3}^\circ + 2ART(z_3^2) \left(\frac{\frac{3}{2}\sqrt{I} + BI}{(1+B\sqrt{I})^2}\right) - 2RT + 2RT\frac{55,5}{55,5+2i}\right)\right)$$
(3.62)

Obdobně vyřešíme soustavu pro Daviesův model

Pro $i=0.1~({\rm mol/kg})$ a pátou iteraci dostaneme hodnoty hledaných rozsahů reakce:

Debye-Hűckel

$$\xi_1 \approx 3,09969.10^{-4} \tag{3.63}$$

$$\xi_2 \approx 9,98912.10^{-2} \tag{3.64}$$

$$\xi_3 \approx 1,58780.10^{-7} \tag{3.65}$$

Davies

$$\xi_1 \approx 2,04534.10^{-4} \tag{3.66}$$

$$\xi_2 \approx 9,98627.10^{-2} \tag{3.67}$$

$$\xi_3 \approx 1,42226.10^{-7} \tag{3.68}$$

Členy výrazů

$$\mu_{r,1}^{\circ} + 2RT \ln\left(\xi_1 \gamma_1^{[m]}\right), \qquad (3.69)$$

$$\mu_{r,2}^{\circ} + RT \ln \frac{\xi_2^2 \gamma_2^2}{(i - \xi_2)}, \qquad (3.70)$$

$$\mu_{r,3}^{\circ} + 2RT \ln\left(\xi_3 \gamma_3^{[m]}\right), \qquad (3.71)$$

látka	$m_výstup$
CaCO3	$m_{CaCO3}^0 - \xi_1$
Ca(2+)	ξ_1
CO3(2-)	ξ_1
NaCl	$(i-\xi_2)$
Na(+)	ξ_2
Cl(+)	ξ_2
H2O	$55.5 - \xi_3$
H(+)	ξ_3
OH(-)	ξ_3

Tabulka 3.5: Výstupní látková množství.

model	Debye-Hűckel	Davies	DebyeH	Davies
látka	rovn	K	mir	n_G
CaCO3	4,8101E-03	4,8101E-03	4,6900E-03	4,7955E-03
Ca(2+)	1,8994E-04	1,5380E-04	3,0997E-04	2,0453E-04
CO3(2-)	1,8994E-04	1,5380E-04	3,0997E-04	2,0453E-04
NaCl	1,4165E-04	1,5737E-04	1,0881E-04	1,3725E-04
Na(+)	9,9858E-02	9,9843E-02	9,9891E-02	9,9863E-02
Cl(-)	9,9858E-02	9,9843E-02	9,9891E-02	9,9863E-02
H2O	$55,\!5$	$55,\!5$	$55,\!5$	$55,\!5$
H(+)	1,3999E-07	1,3280E-07	1,5780E-07	1,4223E-07
OH(-)	1,3999E-07	1,3280E-07	1,5780E-07	1,4223E-07

Tabulka 3.6: Shrnutí výsledků výpočtu pro jednotlivé aktivitní modely a přístupy hledání chemické rovnováhy při $i=0.1~{\rm mol/kg}.$

příslušných parciálních derivací vyskytující se v rovnicích (3.44), (3.48), (3.54) pro *Debye-Hűckelův* model aktivitních koeficientů a v rovnicích (3.44), (3.51), (3.56) pro *Daviesův* model, tvoří rovnovážnou podmínku, kterou bychom dostali při výpočtu přístupu rovnic rovnovážných konstant. Zbylé členy pak představují rozdíl mezi oběma přístupy.

Z grafu (3.7) je patrná výrazná odlišnost sledovaného množství vápníku (ξ_1) pro oba srovnávané přístupy a zvolené aktivitní modely. Pro Daviesův vztah aktivitních koeficientů je dosaženo výraznější shody mezi přístupy.

K ověření našich výpočtů sestavíme vstupní soubory úloh pro oba programy (viz CD příloha) a provedeme kontrolní výpočet ve zvoleném čase

Kontrolní výpočet pro vstupní množství $Halitu \ i = 0.1$ programu Semchem odpovídá analyticko-numerickému výpočtu přístupu rovnovážných konstant - viz tabulka (3.9).

Kontrolní výpočet pro stejné počáteční podmínky optimalizačního programu odpovídá téměř vypočteným hodnotám. Odchylka je způsobena aproximací (3.11). Výsledky srovnávacích výpočtů lze nalézt v tabulce (3.10).

model	Debye-H	Davies	Debye-H	Davies	rozsah r.
i	rov	n_K	mir	n_G	ξ_j
	6,14286E-05	6,13991E-05	6,38061E-05	6,37370E-05	(ξ_1)
1,00E-10	9,99996E-11	1,00001E-10	9,99982E-11	9,99982E-11	(ξ_2)
	1,05573E-07	1,05560E-07	1,06580E-07	1,06551E-07	(ξ_3)
	6,72132E-05	6,70291E-05	7,28977E-05	7,24799E-05	(ξ_1)
0,001	9,99976E-04	9,99976E-04	9,99977E-04	9,99977E-04	(ξ_2)
	1,07975E-07	1,07901E-07	1,10186E-07	1,10027E-07	(ξ_3)
	8,89253E-05	8,69116E-05	1,09402E-04	1,04454E-04	(ξ_1)
0,01	9,99792E-03	9,99790E-03	9,99814E-03	9,99808E-03	(ξ_2)
	1,15802E-07	1,15140E-07	1,21926E-07	1,20524E-07	(ξ_3)
	1,89939E-04	1,53799E-04	3,09969E-04	2,04534E-04	(ξ_1)
$_{0,1}$	9,98583E-02	9,98426E-02	9,98912E-02	9,98627E-02	(ξ_2)
	1,39995 E-07	1,32800E-07	1,57804E-07	1,42226E-07	(ξ_3)
	2,76994E-04	1,84360E-04	5,05436E-04	2,28064E-04	(ξ_1)
$_{0,2}$	1,99532E-01	1,99427E-01	1,99663E-01	1,99479E-01	(ξ_2)
	1,53842E-07	1,38955E-07	1,77846E-07	1,45761E-07	(ξ_3)
	5,16708E-04	1,98127E-04	1,09268E-03	1,70797E-04	(ξ_1)
$_{0,5}$	4,97865E-01	4,96570E-01	4,98589E-01	4,96212E-01	(ξ_2)
	1,79792E-07	1,41480E-07	2,13952E-07	1,34528E-07	(ξ_3)
	9,08887E-04	1,48171E-04	2,11742E-03	6,54595E-05	(ξ_1)
1	9,93589E-01	9,84414E-01	9,95966E-01	9,75729E-01	(ξ_2)
	2,07055E-07	1,31568E-07	2,49219E-07	1,04501E-07	(ξ_3)

Tabulka 3.7: Tabulka výsledků modelů aktivitních ko
eficientů pro proměnné vstupní množství $NaCl\ (i)$ obou přístupů.

$m_{Ca(2+)}$						
i	rovn.	K	Gibb	s_e		
model	Debye-Hűckel	Davies	Debye-Hűckel	Davies		
1E-10	6,1429E-05	6,1399E-05	6,3806E-05	6,3737E-05		
0,001	6,7213E-05	6,7029E-05	7,2898E-05	7,2480E-05		
0,01	8,8925E-05	8,6912E-05	1,0940E-04	1,0445E-04		
0,1	1,8994E-04	1,5380E-04	3,0997E-04	2,0453E-04		
0,2	2,7699E-04	1,8436E-04	5,0544E-04	2,2806E-04		
0,5	5,1671E-04	1,9813E-04	1,0927E-03	1,7080E-04		
1	9,0889E-04	1,4817E-04	2,1174E-03	6,5460E-05		

Tabulka 3.8: Tabulka výpočtů látkového množství $m_{Ca(+2)}=\xi_1,$ pro proměnné $i\!\!,$ pro zvolené modely aktivitních koeficientů.



Obrázek 3.7: Závislost $\xi_1 = \xi_1(i)$ pro zkoumané přístupy a různé modely aktivitních koeficientů.

výpočet	rovn_K						
ξ_j	Debye-Hűckel	Semchem	Davies	Semchem			
ξ_1	1,89939E-04	1,89939E-04	1,53799E-04	1,53799E-04			
ξ_2	9,98583E-02	9,98584E-02	9,98426E-02	9,98426E-02			
ξ_3	1,39995 E-07	1,39995E-07	1,32800E-07	1,32800E-07			

Tabulka 3.9: Tabulka kontrolního výpočtu přístupu rovnovážných konstant.

Z nulové hodnoty derivace Gibbsovy energie podle rozsahu reakce chemické rovnice (i) v průběhu grafů (3.9) a (3.11) je vidět výraznější odchylky od hledáné rovnováhy u Debye-Hűckelova aktivitního modelu. To, že se s vrůstající koncentrací iontů bude měnit i jejich aktivita a tím i jejich rovnovážné složení, je v souladu s předpokladem neideality roztoku elektrolytů. Pro úlohu minimalizace výpočtu chemické rovnováhy však s použitím tohoto vztahu může pro vyšší iontové síly nastat situace, že minimum nenastane uvnitř přípustné množiny látkové bilance. To může vést k tomu, že výchozí látka zkoumané reakce rozpouštění vápence v případě jeho konečného množství z chemické soustavy zcela vymizí. Pokud bychom pro náš výpočet uvažovali výchozí množství vápence $m_{CaCO_3}^0 = 0.001 \ mol.kg^{-1}$, nemohly bychom pro úlohu minimalizace nalézt numerické řešení v souladu se zákony zachování. Daviesův model podle vztahu (3.23) je vlivem korekčního členu koeficientu *B* méně náchylný na nekonvergenci řešení v oblasti přípustných molalit.

výpočet	${f Gibbs_e}$						
ξ_j	Debye-Hűckel	Optimalizace	Davies	Optimalizace			
ξ_1	3,09969E-04	3,09961E-04	2,04534E-04	2,04535E-04			
ξ_2	9,98912E-02	9,9888E-02	9,98627E-02	9,98632E-02			
ξ_3	1,57804E-07	1,57863E-07	1,42226E-07	1,42281E-07			

Tabulka 3.10: Tabulka kontrolního výpočtu minimalizačního přístupu.



Obrázek 3.8: Průběh Gibbsovy energie soustavy a vyznačení minima funkce pro proměnná i (viz legenda) ve směru rozsahu reakce ξ_1 a rozšířený *Debye-Hűckelův* model aktivitních koeficientů.

Závěry úlohy

Tato testovací úloha nám potvrdila předchozí domněnky testovací úlohy kapitoly 2. Tedy, že rozdíly mezi přístupy jsou ovlivněny velikostí iontové síly. Navíc jsem zjistili, že se oba modely liší, ač nepatrně i pro jednotkové aktivitní koeficienty (odpovídající ideálnímu roztoku). Pro zvolené modely aktivitních koeficientů Debye-Hűckel a Davies byla odchylka výraznější, u prvně jmenovaného mohla vést i na nekonvergentnost numerického řešení v intervalu přípustných látkových množství.

Na základě výsledků této testovací úlohy lze říci, že rozdíly mezi přístupy jsou dány nejen velikosti iontové síly, ale jsou i odvislé od zvolených aktivitních modelů. Správnost



Obrázek 3.9: Průběh derivace funkce Gibbsovy energie ve směru ξ_1 při parametru *i*, pro přístupy rovn. konstant (modrá) a minimalizace Gibbss. energie (červená) a DH aktivitní model



Obrázek 3.10: Průběh Gibbsovy energie soustavy a vyznačení minima funkce při parametru i (viz legenda) ve směru rozsahu reakce ξ_1 a *Daviesův* model aktivitních koeficientů.



Obrázek 3.11: Průběh derivace Gibbsovy energie ve směru ξ_1 pro parametr *i*, pro přístupy rovnovážných konstant (modrá) a minimalizace Gibbsovy energie systému (červená) a aktivitní model *Daviesova* vztahu.

námi získaných výsledků byla ověřena kontrolními výpočty programů pro simulaci chemických reakcí.

Na základě zjištěné skutečnosti, že se oba modely liší pro libovolné aktivitní koeficienty včetně jednotkových a zároveň se vrůstající molalitou iontové síly se nyní pokusíme o obecné odvození nerovnosti přístupů.

Kapitola 4

Odvození nerovnosti přístupů minimalizace *Gibbsovy energie* a soustavy nelineárních rovnic rovnovážných konstant

V Této kapitole se budeme zabývat zobecněním nerovnosti mezi přístupy v kontextu termodynamických vztahů.

4.1 Nestechiometrická minimalizace Gibbsovy energie

Úloha obecné nestechiometrické minimalizace s předpokladem splnění požadovaných zákonů zachování by měla vést na neporušení termodynamických vztahu kapitoly 1. Pokusíme se tedy o prokázání toho, zdali jsou skutečně požadované termodynamické zákony Gibbsovy funkce a jejich veškeré implikace splněny.

Budeme předpokládat, že jsou splněny omezující podmínky (vazby) funkce F, či ekvivalentně, že jsou splněny všechny omezující podmínky funkce G (viz kapitola 1)

$$\sum_{i=1}^{M} \lambda_j (b_j - \sum_{i=1}^{N_l} a_{ji} m_i) = 0$$
(4.1)

Potom

$$\arg(\min(G)) = \arg(\min(F)) \tag{4.2}$$

Minimalizujeme-li systém, kterému odpovídá *Gibbsova energie* se zastoupením výše uvedených druhů potenciálů látek mimo standardní stavy

$$G = \sum_{j=1}^{N_l} \mu_j(\vec{m}) \, m_j = \sum_{j=1}^{N_{lf}} m_j(\mu_{m,j}^{\infty} + RT \, \ln m_j + RT \ln \gamma_j^m) + \sum_{j=N_{lf}+1}^{N_{lf}+N_{lr}} m_j(\mu_{m,j}^{\circ} + RT \, \ln x_n) + \sum_{j=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_l} m_j(\mu_{m,j}^{\circ} + RT \, \ln x_n) + \sum_{j=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_{lf}} m_j(\mu_{m,j}^{\circ} + RT \, \ln x_n$$

j- index probíhající všechna $i,\,N_{lf}$ - počet látek v roztoku,

 N_{lr} - index rozpouštědel (budeme nejčastěji uvažovat případ, že v systému se nachází jediné rozpouštědlo), N_{ls} - počet nerozpustných látek,

kde $N_{l} = \left(N_{lf} \; + N_{lr} + N_{ls} \right)$ je celkový počet látek.

Potom

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\sum_{j=1}^{N_l} \mu_j(\vec{m}) m_j \right) = \sum_{j=1}^{N_l} \left(\frac{\partial m_j}{\partial m_i} \mu_j(\vec{m}) + \frac{\partial \mu_j(\vec{m})}{\partial m_i} m_j \right) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_l} \frac{\partial m_j}{\partial m_i} \mu_j(\vec{m}) + \frac{\partial m_i}{\partial m_i} \mu_i(\vec{m}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_l} m_j \left(\frac{\partial}{\partial m_i} \mu_{m,j}^{\circ}(\vec{m}) + \frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln a_j(\vec{m}) \right) + m_i \left(\frac{\partial}{\partial m_i} \mu_{m,i}^{\circ}(\vec{m}) + \frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln a_i(\vec{m}) \right)$$

$$(4.4)$$

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \mu_{m,i}^{\circ} + RT \,\ln a_i(\vec{m}) + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_l} m_j \left(\frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln a_j(\vec{m})\right) + m_i \left(\frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln a_i(\vec{m})\right)$$
(4.5)

Pokud bude látka $m_i \in N_{lf}$ rozpouštěnou látkou,

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \underbrace{\mu_{m,i}^{\infty} + RT \ln\left(\gamma_j(\vec{m})m_j\right)}_{\mu_i} + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{lf}} m_j \left(\frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln(\gamma_j(\vec{m})m_j)\right) + m_i \left(\frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln(\gamma_j(\vec{m})m_j)\right) + \sum_{j=N_{lf}+1}^{N_{lf}+N_{lr}} m_j \left(\frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln(a_j(\vec{m}))\right) + \sum_{j=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_l} m_j \left(\frac{\partial}{\partial m_i} RT \ln(a_j)\right)$$
(4.6)

Pro jediné rozpouštědlo $N_l = \left(N_{lf} + 1 + N_{ls}\right)$ a jeho konstantní množství :

$$\begin{split} \frac{\partial G}{\partial m_{i}} &= \mu_{i} + RT \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{lf}} m_{j} \left(\frac{\partial}{\partial m_{i}} \ln \gamma_{j}(\vec{m}) + \frac{\partial}{\partial m_{i}} \ln m_{j} \right) \right) + m_{i} \left(\frac{\partial}{\partial m_{i}} \ln \gamma_{i}(\vec{m}) + \frac{\partial}{\partial m_{i}} \ln m_{i} \right) \right) \\ &+ m_{roz.} \left(\frac{\partial}{\partial m_{i}} RT \ln \frac{m_{roz.}}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_{j}} \right) \\ &\frac{\partial G}{\partial m_{i}} = \mu_{i} + RT \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{lf}} m_{j} \left(\frac{\partial}{\partial m_{i}} \ln \gamma_{j}(\vec{m}) + \frac{1}{m_{j}} \frac{\partial m_{j}}{\partial m_{i}} \right) \\ &+ m_{i} \left(\frac{\partial}{\partial m_{i}} \ln \gamma_{i}(\vec{m}) + \frac{1}{m_{i}} \frac{\partial m_{i}}{\partial m_{i}} + m_{roz.} \left(\frac{\partial}{\partial m_{i}} RT \ln \frac{m_{roz.}}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_{j}} \right) \right) \quad (4.7) \\ &\frac{\partial G}{\partial m_{i}} = \mu_{i} + RT + RT \sum_{j=1}^{N_{lf}} m_{j} \left(\frac{\partial(\ln \gamma_{j}(\vec{m}))}{\partial m_{i}} \right) + RT m_{roz.} \left(\frac{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_{j}}{m_{roz.}} \frac{\partial}{\partial m_{i}} \frac{m_{roz.}}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_{j}} \right) \\ &(4.8) \end{split}$$

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \mu_i + RT + RT \sum_{j=1}^{N_{lf}} m_j \left(\frac{d\ln\gamma_j}{dI}\frac{\partial I}{\partial m_i}\right) - RT \frac{m_{roz.}}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_j}$$
(4.9)

S využitím vztahu pro iontovou sílu roztoku

$$I = \sum_{i} \frac{1}{2} m_i z_i^2$$
 (4.10)

$$\frac{\partial I}{\partial m_i} = \frac{\partial}{\partial m_i} \sum_i \frac{1}{2} m_i z_i^2 = \frac{1}{2} z_i^2 \tag{4.11}$$

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \mu_i + RT + RT \frac{1}{2} z_i^2 \sum_{j=1}^{N_{lf}} m_j \frac{d}{dI} (\ln \gamma_j) - RT \frac{m_{roz.}}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_j}$$
(4.12)

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \underbrace{\mu_{m,i}^{\infty} + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i^m(m_i)}_{\mu_i} + \underbrace{RT + RT \frac{1}{2} z_i^2 \sum_{j=1}^{N_{lf}} m_j \frac{d}{dI} (\ln \gamma_j) - RT \frac{m_{roz.}}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_j}}_{\delta\mu(m)}$$
(4.13)

Pokud bude $m_i \in N_{ls}$ nerozpustnou látkou

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\sum_{j=1}^{N_l} \mu_j(\vec{m}) \, m_j \right) = \mu_{m,i}^{\circ} \tag{4.14}$$

a $m_i \in N_{lr}$ rozpouštědlem

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\sum_{j=1}^{N_l} \mu_j(\vec{m}) m_j \right) = (\mu_{m,i}^\circ + RT \ln x_i) + \underbrace{RT \left(\frac{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_j - m_i}{\sum_{j=1}^{N_{lf}+1} m_j} \right)}_{\delta\mu(m) \to 0} \quad (4.15)$$

Z úlohy neurčité minimalizace je patrné, že pokud minimalizujeme izotermický-izobarický systém popsaný Gibbsovou funkcí podle vztahu (1.3) a mimo standardní potenciály látek a připustíme-li závislost $\mu_j = \mu_j(\vec{m})$, kterou zavedení definovaných modelů aktivitních koeficientů nutně vynucuje, pak taková to úloha kromě případů, kdy minimalizujeme funkci *Gibbsova potenciálu* podle nerozpustných látek, vede na nedodržení platnosti vztahu (1.7).

4.2 Minimalizace *Gibbsovy energie* se zavedenou stechiometrií

Z důvodu odstranění nejednoznačnosti v minimalizaci funkce popisující Gibbsovu energii vztahu (4.1) a pro menší počet optimalizovaných parametrů, zavedeme na základě bilančních rovnic do předpisu Gibbsovy energie stechiometrii látek. Zobecníme takto postavenou úlohu minimalizace a budeme hledat odlišnosti od přístupu rovnovážných konstant. Pro zobecnění vyjdeme z rovnic látkové bilance

$$dm_i = \vec{\nu}_i d\vec{\xi} \tag{4.16}$$

$$m_i = m_i^0 + \vec{\nu}_i \vec{\xi} \tag{4.17}$$

$$m_i = m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j,$$
(4.18)

kdej=(1..R)je indexem chemické reakce, ve které je daná látka zastoupena, R je celkový počet chemických reakcí, i je index příslušné látky.

Potom

$$\frac{\partial}{\partial\xi_j} \sum_{i=1}^{N_l} \mu_i m_i = \frac{\partial}{\partial\xi_j} \sum_{i=1}^{N_l} \mu_i (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji}\xi_j) = \frac{\partial}{\partial\xi_j} (\sum_{i=1}^{N_l} (\mu_{m,i}^\circ + RT \ln(a_i))(m_i^0 + \sum_j \nu_{ji}\xi_j) = \frac{\partial}{\partial\xi_j} \sum_{i=1}^{N_l} (\mu_{m,i}^\circ(m_i^0 + \sum_j \nu_{ji}\xi_j) + RT(m_i^0 + \sum_j \nu_{ji}\xi_j) \ln(a_i))$$
(4.19)

$$\begin{split} \frac{\partial G}{\partial \xi_{j}} &= \sum_{i=1}^{N_{lf}} \left(\sum_{j} \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\infty} + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) + (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) RT \frac{1}{(m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j})} (\sum_{j} \nu_{ji}) \right. \\ &+ \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(\gamma_{i}^{[m]}) + (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) RT \left(\frac{\partial I}{\partial \xi_{j}} \frac{d \ln(\gamma_{i}^{[m]})}{dI} \right) \right) \\ &+ \sum_{i=N_{lf}+1}^{N_{lf}+N_{lr}} \left[\sum_{j} \nu_{ji} \mu_{rozp.}^{\circ} + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(x_{i}) + (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) RT \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j})}{(m_{rozp.}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (\sum_{j} \nu_{ji}) \right) \right] \\ &+ \left(\frac{\left(\sum_{j} \nu_{ji} \right) \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) - (m_{rozp.}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (\sum_{j} \nu_{ji}) \right) \right] \\ &+ \left(\frac{\left(\sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) - (m_{rozp.}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (\sum_{j} \nu_{ji}) \right) \right] + \left(\sum_{i=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_{lr}} \sum_{j} \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\circ} + \sum$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_{i=1}^{N_{lf}} \left[\sum_j \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\infty} + \sum_j \nu_{ji} RT \ln(m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) + \sum_j \nu_{ji} RT + \sum_j \nu_{ji} RT \ln(\gamma_i^{[m]}) \right. \\ \left. + (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) RT \left(\left(\sum_i \frac{\partial I}{\partial m_i} \frac{\partial m_i}{\partial \xi_j} \right) \frac{d \ln(\gamma_i^{[m]})}{dI} \right) \right] + \sum_{i=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_l} \sum_j \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\circ} + \sum_{i=N_{lf}+1}^{N_{lf}+N_{lr}} \left[\sum_j \nu_{ji} \mu_{rosp}^{\circ} + \sum_j \nu_{ji} RT \ln(x_i) + RT \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (\sum_j \nu_{ji}) (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) - (m_{rosp}^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (\sum_j \nu_{ji}) }{\sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j)} \right) \right]$$

$$(4.21)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_{j}} = \sum_{i=1}^{N_{lf}} \left[\sum_{j} \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\infty} + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j}) + \sum_{j} \nu_{ji} RT + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(\gamma_{i}^{[m]}) \right. \\
\left. + (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j}) RT \left(\left(\sum_{i} \frac{\partial I}{\partial m_{i}} \frac{\partial m_{i}}{\partial \xi_{j}} \right) \frac{d \ln(\gamma_{i}^{[m]})}{dI} \right) \right] + \sum_{i=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_{l}} \sum_{j} \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\circ} \\
\left. + \sum_{i=N_{lf}+1}^{N_{lf}+N_{lr}} \left[\sum_{j} \nu_{ji} \mu_{rozp.}^{\circ} + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln \left(\frac{(m_{rozp.}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j})}{\sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j})} \right) \right. \\
\left. + \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} \sum_{j} \nu_{ji} RT \left(\frac{(m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j}) - (m_{rozp.}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j})}{\sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji}\xi_{j})} \right) \right] \tag{4.22}$$

Pro odvození jsme postupně využili vztahy

$$\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \xi_j} = \frac{d \ln(\gamma_i)}{dI} \frac{\partial I}{\partial \xi_j}$$
(4.23)

$$\frac{\partial I}{\partial \xi_j} = \sum_i \frac{\partial I}{\partial m_i} \cdot \frac{\partial m_i}{\partial \xi_j} = \sum_i \frac{1}{2} \nu_{ji} z_i^2, \qquad (4.24)$$

nebo

$$\frac{\partial I}{\partial \xi_j} = \frac{\partial}{\partial \xi_j} \sum_i \frac{1}{2} m_i z_i^2 = \frac{\partial}{\partial \xi_j} \sum_i \frac{1}{2} \nu_{ji} \xi_j z_i^2 = \sum_i \frac{1}{2} \nu_{ji} z_i^2$$
(4.25)

$$\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \xi_j} = \left(\sum_i \frac{\partial I}{\partial m_i} \cdot \frac{\partial m_i}{\partial \xi_j}\right) \frac{d \ln(\gamma_i)}{dI}$$
(4.26)

Pro $N_{lr}\!=\!1$ a konstantní množství rozpouštědla (dobře splnitelné proH2Ove vodných roztocích)

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_{j}} = \sum_{i=1}^{N_{lf}} \left(\sum_{j} \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\infty} + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j}) + \sum_{j} \nu_{ji} RT + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln(\gamma_{i}^{[m]}) + \sum_{i} \nu_{ji} RT \left(I \frac{d \ln(\gamma_{i}^{[m]})}{dI} \right) \right) + \sum_{i=N_{lf}+1} \left[\sum_{j} \nu_{ji} \mu_{rozp.}^{\circ} + \sum_{j} \nu_{ji} RT \ln \left(\frac{m_{rozp.}^{0}}{m_{rozp.}^{0} + \sum_{i=1}^{N_{lf}} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j})} \right) - \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}-1} \sum_{j} \nu_{ji} RT \left(\frac{m_{rozp.}^{0}}{m_{rozp.}^{0} + \sum_{i=1}^{N_{lf}+N_{lr}-1} (m_{i}^{0} + \sum_{j} \nu_{ji} \xi_{j})} \right) \right] + \sum_{i=N_{lf}+N_{lr}+1}^{N_{l}} \sum_{j} \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\circ}$$

$$(4.27)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \sum_{i=1}^{N_{lf}} \left(\sum_j \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\infty} + \sum_j \nu_{ji} RT \ln(m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) + \sum_j \nu_{ji} RT \ln(\gamma_i^{[m]}) \right) + \sum_{i=N_{lf}+1}^{N_l} \sum_j \nu_{ji} \mu_{m,i}^{\circ} + \sum_j \nu_{ji} \mu_{rozp}^{\circ} + \sum_j \nu_{ji} \mu_{roz$$

$$+\sum_{j}\nu_{ji}RT\ln\left(\frac{m_{rozp.}^{0}}{m_{rozp.}^{0}\sum_{i=1}^{N_{lf}}(m_{i}^{0}+\sum_{j}\nu_{ji}\xi_{j})}\right)+\underbrace{\sum_{i=1}^{N_{lf}}\left(\sum_{j}\nu_{ji}RT-\sum_{j}\nu_{ji}RT\left(\frac{m_{rozp.}^{0}}{m_{rozp.}^{0}+\sum_{i=1}^{N_{lf}}(m_{i}^{0}+\sum_{j}\nu_{ji}\xi_{j})}\right)\right)}_{\delta G_{j}^{1}}$$

$$+\underbrace{\sum_{i=1}^{N_{lf}}\left(\sum_{i}\nu_{ji}RT\left(I\frac{d\ln(\gamma_{i}^{[m]})}{dI}\right)\right)}_{\delta G_{j}^{2}}$$

$$(4.28)$$

Členy δG_j^1 , δG_j^2 vzniklé parciální derivací *Gibbsovy funkce* podle příslušného rozsahu reakce jsou rozdílové členy od těch, které by při nulovosti příslušné derivace vedly na rovnici rovnovážné konstanty.

Pro jednotkový aktivitní koeficient bude

$$\frac{d\ln(\gamma_i)}{dI} = 0, \tag{4.29}$$

Pro Debye-Hűckelův model

$$\frac{d\ln(\gamma_i)}{dI} = -z_i^2 A\left(\frac{\frac{3}{2}(I)^{-1/2} + B}{(1+B\sqrt{I})^2}\right) = -z_i^2 A \frac{1}{2\sqrt{I}} \left(\frac{3+2B\sqrt{I}}{(1+B\sqrt{I})^2}\right),\tag{4.30}$$

Pro Daviesův vztah

$$\frac{d\ln(\gamma_i)}{dI} = -z_i^2 A \left(\frac{\frac{1}{2}(I)^{-1/2}}{(1+\sqrt{I})^2} - B \right) = -z_i^2 A \frac{1}{2\sqrt{I}} \left(\frac{1}{(1+\sqrt{I})^2} - 2B\sqrt{I} \right)$$
(4.31)

Obecná stechiometrická minimalizace vede na členy, jež jsou odlišné od přístupu rovnovážných konstant. Tyto rozdílové členy nyní podrobíme zkoumání pro ideální roztok bezaktivitních, či ekvivalentně jednotkových koeficientů a koeficientů neideálního (reálného) roztoku vypočtených na základě vztahů (3.22), (3.23).

4.3 (Ne)Ekvivalence obou přístupů pro jednotkové aktivitní koeficienty

Parciální derivaci Gibbsovy energie podle j-tého rozsahu reakce a pro konstantní množství rozpouštědla si přepíšeme do tvaru

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \frac{\partial G}{\partial \xi_j}^* \underbrace{+ \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ji} RT - \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ji} RT \left(\frac{m_{rozp.}^0}{m_{rozp.}^0 + \sum_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j)} \right)}_{\delta G_j^1}, \quad (4.32)$$

kde δG_{j}^{1} odpovídá rozdílové derivaci
 Gibbsovy~energiepodle ξ_{j} proměnné.

Docílení shody stechiometrického přístupu rovnovážných konstant s minimalizací *Gibbsovy* energie pro jednotkové aktivitní koeficienty je možné pouze v limitním případě, kdy

$$\sum_{i=1}^{N_{lf}} m_i = \sum_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) \to 0, \qquad (4.33)$$

Potom

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial \xi_j}}_{E_j} + \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ji} RT - \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ji} RT \left(\frac{m_{H2O}^0}{m_{H2O}^0}\right) = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial \xi_j}}_{E_j}, \tag{4.34}$$

kde E_j odpovídá členům, které při nulovosti levé strany rovnice povedou na j-tou nelineární rovnici rovnovážné konstanty.

Možností jak dosáhnou zlepšení schody obou přístupů a to i v obecném případě nejednotkových aktivitních koeficientů, je použití empirického *Raoultova* vztahu pro aproximaci aktivity rozpouštědla. Tato aproximace se používá u přístupu rovnovážných konstant. Zlepšení však nastane jen u rovnice se zastoupením rozpouštědla, protože v případě přístupu nelineárních rovnic se aproximace projeví jen v jeho příslušené rovnici.

Raoultův vztah pro aproximaci aktivity H2O :

$$a_K^{rozp.} = 1 - 0,017 \sum_i c_i \approx 1 - 0,017 \sum_i m_i$$
, (4.35)

kde c_i představuje koncentraci příslušného iontu. Rovnice je použitelná jen pro velmi zředěné roztoky. Konstanta úměrnosti (0,017) je odvozena z grafu závislosti aktivity H2O na počtu rozpuštěných iontů v roztoku.

Naproti tomu, aktivita rozpouštědla (H2O) je v obecném předpisu Gibbsovy energie rovna jeho molárnímu (molalitnímu) zlomku

$$a_G^{rozp.} = \frac{m_{H2O}^0}{\sum_{i=1}^N m_i} \tag{4.36}$$

Pro i = 0.2 mol.kg-1 a testovací úlohu kapitoly 3

$$a_K^{H2O} = 1 - 0,017 \sum_i c_i \approx 1 - 0,017 \sum_i m_i = 1 - 0,017 (3,9909 .10^{-01}) = 0,99323$$

 $a_G^{H2O} = \frac{55,50}{55,90} = 0,99286$

4.4.	EKVIVALENCE	OBOU	PŘÍSTUPŮ	PRO	POUŽITÉ	MODELY	AKTIVITNÍCH	KOEFICIENTŮ
	DIT (I (I) D D D D D D D D D D	0000	1 1010 1 01 0		1000110	mo D D D D		ITO DI TOIDI TO

ξ_j	rovn_K	rovnK (Raoult)	$\min_{-}Gibbs$
ξ_1	$5,\!68490.10^{-05}$	$5,\!68490.10^{-05}$	$5,\!67239.10^{-05}$
ξ_2	$1,98974.10^{-01}$	$1,98974.10^{-01}$	$1,98967.10^{-01}$
ξ_3	$1,03665.10^{-07}$	$1,03314.10^{-07}$	$1,02933.10^{-07}$

Tabulka 4.1: Aproximace aktivity H2O a vliv na rozsah reakce příslušné rovnice u přístupu rovnovážných konstant. Výsledky jsou platné pro testovací úlohu s proměnnou iontovou silou kapitoly 3.

4.4 Ekvivalence obou přístupů pro použité modely aktivitních koeficientů

Minimalizaci Gibbsovy energie se zavedenou stechiometrií si přepíšeme do tvaru

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = \underbrace{\frac{\partial G^*}{\partial \xi_j}}_{E_j} + \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ij} RT - \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ij} RT \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{m_{H2O}^0 + \sum_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j)} \right) + \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j) \left(RT \ln \left(\left(\sum_i \frac{\partial I}{\partial m_i} \frac{\partial m_i}{\partial \xi_j} \right) \frac{d\gamma_i}{dI} \right) \right), \quad (4.37)$$

kde E_j opět odpovídá členům rovnovážné podmínky, které při nulovosti příslušné parciální derivace povedou naj-tou nelineární rovnici rovnovážné konstanty

Po úpravách

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_j} = E_j + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ij} RT - \sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_j \nu_{ij} RT}_{\delta G_j^1} \left(\frac{(m_{H2O}^0)}{m_{H2O}^0 + \sum_{i=1}^{N_{lf}} (m_i^0 + \sum_j \nu_{ji} \xi_j)} \right)}_{\delta G_j^1} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{lf}} \sum_i \nu_{ji} RT I \frac{d \ln(\gamma_i)}{dI}}_{\delta G_j^2}}_{\delta G_j^2}$$

Rozdílová derivace δG_j^1 a podmínky za kterých $\delta G_j^1 \to 0$ byla diskutována v odstavci výše pro odvození minimalizačního přístupu s jednotkovými aktivitními koeficienty. Jelikož je $\gamma_i = \gamma_i(I)$, je rozdílová derivace δG_j^2 funkcí pouze iontové síly

$$\delta G_j^2 = \delta G_j^2(I) \tag{4.39}$$

A bude tedy nulová při nulové iontové síle

....

$$\delta G_i^2 = 0$$
, pro $I = 0$

Pokud bychom splnili předpoklad $\delta G_j^2=0$, budou tedy oba přístupy s předpokladem $\delta G_j^2 \rightarrow 0$ shodné. Nulovou iontovou sílu však není možné ve vodných roztocích dosáhnout, z důvodu již zmíněné skutečnosti, že voda je sama o sobě slabým elektrolytem.



4.4. Ekvivalence obou přístupů pro použité modely aktivitních koeficientů

Obrázek 4.1: Závislost rozdílové derivace Gibbsovy energie δG_j^2 na iontové síle roztoku pro $\sum_{i,j}\nu_{ji}{=}2$

Z průběhu je patrné, že rozdílová derivace u obou Debye-Hűckelových modelů roste vlivem iontové síly. Pro přímý tvar je tato hodnota ve svém průběhu nižší, ustalující se na konstantní hodnotě. Tento tvar však není pro větší iontové síly v mnoha případech dostatečnou aproximací.

Hodnota δG_j^2 proDaviesůvmodel má pro nízké i
ontové molality obdobný tvarDebye-Hűckelovýchmodelů, poté dochází k jejímu poklesu až po nulovou hodnotu a k jejímu spojitému růstu do kladných hodnot. Použitelnost tohoto modelu (vztahu) se uvádí přibližně do hodnoty
 $I{=}0.3~{\rm mol.kg^{-1}}$.

Z Grafu (4.1) je též patrná skutečnost, že se rozdílový člen blíží ke svému minimu $\delta G_j^1 \rightarrow 0$ v případě, že iontová síla $I \rightarrow 0$. Oba přístupy jsou tedy na nízkých iontových silách téměř ekvivalentní. Z analýzy hodnot grafu (4.1) vyplynulo, že pro *Daviesův* vztah od hodnoty iontové síly kolem 0,05 mol.kg⁻¹, dosáhneme z hlediska odchylek mezi přístupy pozorovatelně příznivějších výsledků.

Druhý člen $d \ln(\gamma_i)/dI$ v součinu rozdílové derivace vztahu (4.38), bude pro zvolené vztahy aktivitních koeficientů nulový tehdy, pokud bude opět nulová iontová síla , či pokud by aktivitní koeficient nebyl na iontové síle závislý. To by ovšem popíralo fyzikální podstatu aktivitních koeficientů, které představují korekci aktivity iontů vlivem proměnnosti jejich koncentrace. Námi zvolené modely kromě jednotkových jsou iontovou silou určeny. Další možnosti je nulovost derivace pro příslušný aktivitní model pro takovou hodnotu iontové síly, která tuto nulovost zaručuje.



4.4. Ekvivalence obou přístupů pro použité modely aktivitních koeficientů

Obrázek 4.2: Derivace aktivitního koeficientu chemické reakce $\left(i\right)$ kapitoly 3 podle iontové síly

I [mol/kg]

Pro přímou derivaci aktvitního koeficientu rozšířeného Debye-Hűckelova modelu platí

$$\frac{d\gamma_i}{dI} = -z_i^2 A \frac{1}{2\sqrt{I}} \left(\frac{3+2B\sqrt{I}}{(1+B\sqrt{I})^2} \right) \exp\left[-z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + \frac{2}{B} \ln(1+B\sqrt{I}) \right) \right], \quad (4.40)$$

Daviesova modelu

-3

$$\frac{d\gamma_i}{dI} = -z_i^2 A \frac{1}{2\sqrt{I}} \left(\frac{1}{(1+\sqrt{I})^2} - 2B\sqrt{I} \right) \exp\left[-z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - BI \right) \right], \quad (4.41)$$

Debye-Hűckelova limitního modelu

$$\frac{d\gamma_i}{dI} = -z_i^2 A \frac{1}{2\sqrt{I}} \left(\frac{1}{(1+B\sqrt{I})^2}\right) \exp\left[-z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}\right)\right]$$
(4.42)

Po numerickém dosazení dostaneme pro ob
a $Debye\text{-}H\-uckelovy$ vztahy iontovou sílu zaručující nulovost derivac
e $d\ln(\gamma_i)/dI$

$$I_{DH} = \infty \text{ mol.kg}^{-1}$$

Tedy velikost této derivace klesá pro oba Debye-Hűckelovy modely limitně. Navíc je odchylka přístupů zesilována vzrůstající iontovou silou.

Pro Daviesův model je velikost iontové síly zaručení nulovost zmíněné rozdílové derivace

$$I_{DAV} = 0.39498 \text{ mol.kg}^{-1}$$

I tato obdržená velikost iontové síly je mimo rozsah reálného používání Daviesova vztahu. Navzdory tomu se pro dosažení menší odchylky zkoumaných přístupů jeví výhodnější zvolit jako model aktivitních koeficientů právě tento vztah.

Pro vyšší hodnoty iontových sil postrádají uvedené aktivitní modely korekci aktivity, která by v sobě kromě elektrostatických sil, zahrnovala i působení mezimolekulárních *Van der Waalsových* sil krátkého dosahu. Ty jsou narozdíl od elektrostatických sil podle struktury interagujících částic nepřímo úměrné čtvrté až sedmé mocnině jejich vzdálenosti - viz [2]. Definované modely tuto korekci aktivity v sobě zahrnutou nemají a nezávisle na zvoleném přístupu jsou tedy i z tohoto pohledu omezeny.

4.5 Odvození Gibbsovy energie z rovnic rovnovážných konstant

Nyní nevyjdeme z problému minimalizace a hledání nerovnosti s nelineárními rovnicemi rovnovážných konstant, ale budeme řešit opačný postup. Na základě obecného tvaru pro příslušnou *r*-tou nelineární rovnici rovnovážné konstanty s proměnnou rozsahu reakce $\xi^{(r)}$ a s využitím vztahu (1.1) provedeme odvození k rekonstrukci obecného předpisu funkce popisující *Gibbsovu energii* soustavy (1.2).

Reakční Gibbsova energie pro obecný k-složkový roztok (
 $i{\le}k),$ kde r probíhá indexovou množinu rovnovážných rovnic

$$\Delta G_{\mathbf{r},i}^{(r)} = \sum_{i} \nu_i^{(r)} \mu_i^{\circ(r)} + RT \sum_{i} \nu_i^{(r)} \ln a_i^{(r)}$$
(4.43)

$$\Delta G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)} = \sum_{\mathbf{i}} \nu_i^{(r)} \mu_i^{\circ(r)} = \mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)}$$
(4.44)

$$\Delta G_{\rm r,i}^{(r)} = \mu_{\rm r,i}^{\circ(r)} + RT \ln \prod_{i=1}^{n} a_i^{\nu_i(r)}$$
(4.45)

$$\left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(r)}}{\partial \xi^{(r)}}\right)_{T,P} = \mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)} + RT \ln \prod_{\mathbf{i}=1}^{n} a_{\mathbf{i}}^{\nu_{i}(r)}$$
(4.46)

$$\left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(r)}}{\partial \xi^{(r)}}\right)_{T,P} = \mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)} + RT \ln K_{\mathbf{i}}^{(r)}$$

$$(4.47)$$

Pro celkovou Gibbsovu energii systému

$$(dG_c)_{T,P} = \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(1)}}{\partial \xi^{(1)}}\right) d\xi^{(1)} + \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(2)}}{\partial \xi^{(2)}}\right) d\xi^{(2)} + \dots + \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(n)}}{\partial \xi^{(n)}}\right) d\xi^{(n)} = \sum_r \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(r)}}{\partial \xi^{(r)}}\right) d\xi^{(r)},$$
(4.48)

kde $\xi^{(r)}$ probíhá mez
e $(m_i^0,m_i^0+\xi^{(r)}).$ Pro celkovou Gibbsovu energii

$$\int_{0}^{G_{c}} (dG_{c})_{T,P} = \int_{m_{i}^{0}}^{m_{i}^{0} + \xi^{(1i)}} \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(1)}}{\partial \xi^{(1)}}\right) d\xi^{(1)} + \int_{m_{i}^{0}}^{m_{i}^{0} + \xi^{(2i)}} \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(1)}}{\partial \xi^{(1)}}\right) d\xi^{(2)} + \ldots + \int_{m_{i}^{0}}^{m_{i}^{0} + \xi^{(ni)}} \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(n)}}{\partial \xi^{(n)}}\right) d\xi^{(1)}$$

$$(4.49)$$

$$\int_{0}^{G_{c}} (dG_{c})_{T,P} = (G_{c})_{T,P} = \sum_{r} \int_{m_{i}^{0}}^{m_{i}^{0} + \xi^{(ri)}} \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},i}^{(r)}}{\partial \xi^{(r)}}\right) d\xi^{(r)}$$
(4.50)

Gibbsova energie reakce na základě stechiometrie látek

$$(G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(r)})_{T,P} = \int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(r)}} \left(\frac{\partial G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(r)}}{\partial \xi^{(r)}}\right) d\xi^{(r)} = \int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(r)}} \left(\mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ\,(r)} + RT \ln \prod_{\mathbf{i}=1}^{\mathbf{n}} a_i^{\nu_i(r)}\right) d\xi^{(r)} \quad (4.51)$$

$$(G_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{(r)})_{T,P} = \int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(ri)}} \left(\mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)} + RT \ln \prod_{i=1}^n \xi_i^{\nu_i(r)} + RT \ln \prod_{i=1}^n \gamma_i^{\nu_i(r)} \right) d\xi^{(r)}$$
(4.52)

Celková Gibbsova energii se zavedením stechiometrie

$$(G_c)_{T,P} = \sum_r \int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(ri)}} \left(\mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)} + \sum_{i=1}^n \nu_i^{(r)} RT \ln \xi_i^{(r)} + \sum_{i=1}^n \nu_i^{(r)} RT \ln \gamma_i^{(r)} \right) d\xi^{(r)}$$
(4.53)

Pro integraci členu

$$\int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(r)})} \ln \gamma_i(\xi^{(r)}) \, d\xi^{(r)}, \tag{4.54}$$

využijeme integrování po částech (per partes)

$$u = \ln \gamma_i v' = 1 u' = (\ln \gamma_i)' v = \xi^{(r)}$$
(4.55)

S využitím

$$\gamma_i = \gamma_i(I) \tag{4.56}$$

$$\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \xi^{(r)}} = \frac{d \ln(\gamma_i)}{dI} \frac{\partial I}{\partial \xi^{(r)}}$$
(4.57)

$$\frac{\partial I}{\partial \xi^{(r)}} = \sum_{i} \frac{\partial I}{\partial m_i} \frac{\partial m_i}{\partial \xi^{(r)}} = \sum_{i} \frac{1}{2} \nu_{ji} z_i^2 \tag{4.58}$$

$$\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial \xi^{(r)}} = \left(\sum_i \frac{\partial I}{\partial m_i} \frac{\partial m_i}{\partial \xi^{(r)}}\right) \frac{d \ln(\gamma_i)}{dI}$$
(4.59)

$$\int_{0}^{\gamma_{i}} d\ln(\gamma_{i}) = \frac{d\ln(\gamma_{i})}{dI} \left(\sum_{i} \frac{1}{2}\nu_{ji}z_{i}^{2}\right) \int_{m_{i}^{0}}^{m_{i}^{0} + \xi^{(r)}} d\xi^{(r)}$$
(4.60)

$$u' = \frac{d\ln(\gamma_i)}{dI} \left(\sum_i \frac{1}{2}\nu_{ji}z_i^2\right)$$
(4.61)

Potom s pravidlem per partes

$$uv' = uv - \int u'v \tag{4.62}$$

$$\int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(r)})} \ln \gamma_i(\xi^{(r)}) d\xi^{(r)} = \xi^{(r)} \ln(\gamma_i) - \int_{m_i^0}^{m_i^0 + \xi^{(r)})} \left(\xi^{(r)} \frac{d \ln(\gamma_i)}{dI} \left(\sum_i \frac{1}{2} \nu_{ji} z_i^2\right)\right) d\xi^{(r)}$$
(4.63)

Pro r - tou Gibbsovu energii

$$(G^{(r)})_{T,P} = \left[\xi^{(r)}\mu_{\mathbf{r},\mathbf{i}}^{\circ(r)} + \sum_{i=1}^{n}\nu_{i}^{(r)}\xi^{(r)}\left(\xi^{(r)}RT\ln\xi^{(r)} - \xi^{(r)}\right) + \sum_{i=1}^{n}\nu_{i}^{(r)}\xi^{(r)}RT\ln(\nu_{i}^{(r)}\gamma_{i})\right]_{0}^{\xi_{i}^{(r)}} \\ - \sum_{i=1}^{n}\nu_{i}^{(r)}RT\int_{m_{i}^{0}}^{m_{i}^{0}+\xi^{(r)}}\left(\xi^{(r)}\frac{d\ln(\gamma_{i})}{dI}\left(\sum_{i}\frac{1}{2}\nu_{ji}z_{i}^{2}\right)\right)d\xi^{(r)}$$
(4.64)

Pro přechod k obecnému látkovému množství bez stechiometrie podle vztahu (1.4)a s využitím vztahu (1.1)

$$(G_c)_{T,P} = \sum_{i=1}^n m_i \mu_i^{\circ} + \sum_{i=1}^n m_i \left(RT \ln m_i \right) + \sum_{i=1}^n m_i RT \ln(\gamma_i) \underbrace{-RT \int_{m_i^0}^{m_i} \left(\frac{d \ln(\gamma_i)}{dI} \left(\sum_i \frac{1}{2} z_i^2 m_i \right) \right) dm_i}_{dK_i},$$
(4.65)

Dostaneme předpis, který je odlišný od obecně platného předpisu Gibbsovy funkce pro systém za konstantní teploty a tlaku podle vztahu (1.2)

$$(G_c)_{T,P} = \sum_{i=1}^n m_i \mu_i - \delta K_i, \qquad (4.66)$$

Nelineární člen $\delta K_i^{(r)}$ představuje rozdílový člen integrace rovnic rovnovážných konstant od obecného předpisu *Gibbsovy funkce*. Pro jednotkový aktivitní koeficient je druhý výraz roven 0.

Pokud bychom předpokládali, že μ_i není funkcí $m_i,$ potom

$$\frac{\partial G}{\partial m_i} = \frac{\partial}{\partial m_i} \left(\mu_i \, m_i \right) = \mu_i, \tag{4.67}$$

A pro stechiometrii soustavy

$$\frac{\partial G}{\partial \xi^{(r)}} = \frac{\partial}{\partial \xi^{(r)}} (\xi^{(r)} \sum_{r} \nu_i^{(r)} \mu_i^{(r)}) = (\sum_{r} \nu_i^{(r)} \mu_i^{(r)})$$
(4.68)

$$\int_{0}^{G} dG = \int_{0}^{\xi^{(r)}} \sum_{r} \frac{\partial G}{\partial \xi^{(r)}} d\xi^{(r)} = \left[\xi^{(r)} \sum_{r} \nu_{i}^{(r)} \mu_{i}^{(r)}\right]_{0}^{\xi^{(r)}},$$
(4.69)

opět s využitím (1.4) dostaneme původní předpis $Gibbsovy\ energie$ bez rozdílových členů, které vnikli integrací nelineární funkce

$$G = \left[\xi^{(r)} \sum_{r} \nu_{i}^{(r)} \mu_{i}^{(r)}\right]_{0}^{\xi^{(r)}} = \sum_{i} m_{i} \mu_{i}$$
(4.70)

4.6 Možné vysvětlení nerovnosti přístupů minimalizace *Gibbsovy energie* s nelineárními rovnicemi rovnovážných konstant

V předchozí části jsme zobecnili nerovnost mezi přístupy. Zjistili jsme, že neurčitá minimalizace vede pro potenciály látek mimo standardní stavy k porušení vztahu (1.7). Pro stechiometrickou minimalizaci Gibbsovy funkce jsme pak zjistily, že vede na rozdílové členy od přístupu rovnovážných konstant. Při zpětném integrování rovnic rovnovážných konstant pak nebyl splněn obecný předpis Gibbsovy energie vztahu (1.2).

Otázkou zůstává, který z přístupů je správný a jak to, že oba přístupy se zavedením aktivitních koeficientů mimo jednotkové, vedou pro jakoukoliv matematickou operaci derivování či zpětné integrace k porušení definičních vztahů. Nyní se pokusíme na položené otázky odpovědět.

Pokud odvozujeme podmínku rovnováhy za konstantní teploty a tlaku, vycházíme zEu-lerovavztahu

$$G = \sum_{i} n_{i} \mu_{i} \Rightarrow dG = \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} + \sum_{i} n_{i} d\mu_{i} = 0 \quad [T, p]$$

$$(4.71)$$

Podle Gibbse je molární parciální funkce G extenzivní funkce a platí pro ni

$$\sum_{i} n_i d\mu_i = 0 \tag{4.72}$$

Podle Duhema je G stavová funkce, pro kterou platí

$$dG_{[T,p]} = \sum_{i} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i = \mu_i dn_i \tag{4.73}$$

$$\sum_{i} n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right) dn_i = 0 \quad j = 1, \dots, k-1$$
(4.74)

Při platnosti Gibbs-Duhemových vztahů dostane podmínku rovnováhy ve tvaru

$$dG = \sum_{i} \mu_i dn_i = 0 \quad [T, p] \tag{4.75}$$

Pro molární veličinu Gibbsovy funkce pak bude platný předpoklad:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{4.76}$$

a pro celkovou Gibbsovu energii bude platit, že

$$G = \sum_{i} n_i \bar{G}_i = \sum_{i} n_i \mu_i \tag{4.77}$$

Minimalizujeme-li funkci ${\it G}$ s potenciály látek mimo standardní stavy

$$\mu_i = \mu_i^{\rm o} + RT \ln a_i , \qquad (4.78)$$

přičemž

$$a_i = a_i(\vec{n}), \tag{4.79}$$

potom i

$$\mu_i = \mu_i(\vec{n}) \tag{4.80}$$

Pro molární veličinu Gibbsovy funkce pak nebude platný předpoklad (4.76), ale

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i(\vec{n}) + n_i \frac{\partial}{\partial n_i} \mu_i(\vec{n})$$
(4.81)

a pro celkovou Gibbsovu energii nebude platit rovnice (4.77), ale

$$G = \sum_{i} n_i \bar{G}_i(\vec{n}) = \sum_{i} n_i \left(\mu_i(\vec{n}) + n_i \frac{\partial}{\partial n_i} \mu_i(\vec{n}) \right)$$
(4.82)

Potom pro diferenciál ${\cal G}$

$$dG = \sum_{i} \mu_{i} dn_{i} + \sum_{i} n_{i} d\mu_{i} = \sum_{i} \left(\mu_{i}(\vec{n}) + n_{i} \frac{\partial}{\partial n_{i}} \mu_{i}(\vec{n}) \right) dn_{i} + \underbrace{\sum_{i} n_{i} d \left(\mu_{i}(\vec{n}) + n_{i} \frac{\partial}{\partial n_{i}} \mu_{i}(\vec{n}) \right)}_{\neq 0}$$

$$(4.83)$$

je poslední člen nutně nenulový.

S takto definovanými potenciály jsme narušili platnost Gibbs-Duhemových vztahů, tj. nulovosti druhé sumy na pravé straně vztahu (4.71) a nedostane podmínku rovnováhy ve tvaru rovnice (4.72).

Jednou z možných odpovědí tedy je, že minimalizace Gibbsovy funkce s potenciály látek mimo standardní stavy narušuje fyzikální obecnost Gibbsovy energie ve smyslu porušení Gibbs-Duhemova vztahu. Pomineme-li zanedbatelnou odchylku při minimalizaci Gibbsovy energie pro idealitu roztoku, jsou zdrojem odlišných výsledků právě modely aktivitních koeficientů (experimentálních vztahů).

Minimalizujeme-li systém s aktivitními koeficienty jinými než zcela obecnými, takovými jež mají jakoukoliv funkční závislost na přítomném látkovém množství, narušujeme tím obecnost termodynamických *Gibbs-Duhemových* vztahů již výrazněji. Pro přístup rovnic

rovnovážných konstant i přesto, že je tento přístup z termodynamického hlediska odvozen správně, je dosazením takovýchto koeficientů po zpětném integrování všech příslušných rovnic a sestavení Gibbsovy energie narušena platnost obecného předpisu Gibbsovy energie podle vztahu (1.2).

Pokud tedy zavedeme aktivitní koeficienty jiné než zcela obecné a pomineme-li odchylky při jednotkových koeficientech odpovídající ideálnímu roztoku, nesmíme již provádět žádné matematické operace derivování a zpětné integrace. Jakákoliv takováto operace jde proti platnosti uvedených termodynamických vztahů.

Závěr první části

Cílem této části bylo poukázat na odlišnosti dvou přístupů v hledání chemické rovnováhy ve vodných roztocích elektrolytů. Zkoumanými přístupy byly minimalizace *Gibsovy energie* při splnění omezujících podmínek a přístup nelineárních algebraických rovnic rovnovážných konstant. Z výsledků jednoduché testovací úlohy kapitoly 2 i úlohy s proměnnou iontovou silou kapitoly 3 a z následného obecného odvození možné neekvivalence mezi přístupy vyplynulo, že

Není možné dosáhnout absolutní shody mezi oběma přístupy pro potenciály látek mimo standardní stavy

Pro jednotkový model je pro zanedbatelnou sumu *molalit* rozpuštěných látek v roztoku oproti množství rozpouštědla rozdíl mezi přístupy nepatrný.

Pro obecně nejednotkové modely aktivitních koeficientů je možné nalézt shodu mezi přístupy při naprosto zanedbatelné iontové síle roztoku, to však odporuje tomu, že hledáme chemickou rovnováhu ve vodných roztocích elektrolytů, i tomu že voda je sama slabým elektrolytem.

Druhou možností dobré shody mezi přístupy v celém rozsahu iontových sil je nulovost derivace přirozeného logaritmu aktivitního koeficientu podle iontové síly, avšak semiempirické modely aktivitních koeficientů, jež jsou samy funkcemi iontové síly, byly navrženy právě proto, aby dobře popisovaly aktivitní chování jednotlivých látek v roztoku, jako aproximaci odchylky od standardního stavu příslušné látky a její vliv na chemický potenciál. Proto i nulovost této derivace (změny) v celém rozsahu iontových sil příslušného aktivitního koeficientu nebude zcela jistě postihovat fyzikální realitu s dostatečnou přesností. Model *Debye-Hűckel* má nulovost této derivace pro limitně nekonečnou molalitu iontové síly a odchylka přístupů je zesilovaná jejím samotným růstem. Pro tento model lze dosáhnout dobré shody na velmi nízkých molalitách.

Naproti tomu *Daviesův* model (vztah) je dobrým přiblížením *Debye-Hűckelova* modelu v oblastech nízkých iontových sil, navíc se absolutní hodnota zmíněné derivace s rostoucí iontovou silou pro oblast použití (do 0.3 mol.kg^{-1}) zmenšuje, a proto i rozdíl mezi oběma přístupy je u něj podstatně nižší. Pro tento model lze nalézt takovou hodnotu iontové síly mimo nulové, kdy se oba přístupy rovnají, avšak ta je již mimo rozsah reálného použití.

Modely aktivitních koeficientů narušují fyzikální obecnost Gibbsovy energie

Pomineme-li zanedbatelné odchylky pro jednotkové aktivitní koeficienty, je odlišnost v hledání chemické rovnováhy mezi přístupy dána především použitím semi-empirických vztahů pro aktivitní koeficienty.

Pokud jsme nelineární rovnice rovnovážných konstant integrovali, dostali jsme předpis *Gibbsovy funkce* pozměněný o nelineární členy modelů aktivitních koeficientů, které byly funkčně závislé na iontové síle. A naopak, pokud jsme předpis *Gibbsovy energie* systému derivovali k účelu nalezení minima, tvary parciálních derivací se opět lišily od rovnic rovnovážných konstant o nelineární členy aktivitních koeficientů.

Oba uvedené matematické postupy pak nesplňují obecnost termodynamických předpokladů.

Jediným způsobem jak tyto zajistit, se jeví zavedení korekce prostřednictvím aktivitních koeficientů až po splnění nutných předpokladů, které na systém z hlediska termodynamických zákonů klademe. Toto přístup rovnovážných konstant splňuje, minimalizace Gibbsovy energie se zavedením potenciálu látek mimo standardní stavy však nikoliv.

Část II

Testování programů odlišných přístupů

$\mathbf{\hat{U}}\mathbf{vod}$

Tato část se zabývá testováním programů pracujících na odlišných přístupech v simulování chemických reakcí zkoumaných v předchozí části.

Program *Semchem* je založený na stechiometrickém přístupu soustavy nelineárních rovnic rovnovážných konstant. Druhý z programů *Optimalizace* je založen na nestechiometrické minimalizaci při splnění omezujících podmínek. V kapitole 5 budou tyto programy testovány pro porušené počáteční podmínky, k posouzení toho, jak pracují (měřeno časem výpočtu a počtem iterací) na intervalu mezi rovnováhou a počátečními podmínkami.

Testování programu bude též zahrnovat i testování kinetických úloh. Oba programy jsou i v případě chemických kinetik založeny na odlišných numerických metodách. Zatímco program *Semchem* má v sobě implementovánu metodu implicitní časové diskretizace a Runge-Kuttovou metodu, program *Optimalizace* naproti tomu využívá pro výpočet chemické kinetiky lichoběžníkového pravidla.

Naším cílem bude otestovat kinetiky pro proměnnou diskretizaci, k posouzení vlivu numerického dělení na přesnost nalezeného řešení (kapitola 6). Obsahem kapitoly 7 pak bude srovnání pro konkrétní jednoduché (řádové) a simultánní kinetické reakce i porovnání časů výpočtu vybraných kinetik.

Kapitola 5

Testování programů pro porušené počáteční podmínky

Testování provádíme proto, abychom si ověřili jak oba přístupy pro modelování chemických reakcí pracují na intervalech mezi počátečními podmínkami a rovnovážným složením. Posuzovat tento vliv budeme na rychlosti výpočtu a počtu iterací. Tato srovnání nám dají odpověď do jaké míry jsou splněny obecné předpoklady, že *Newtonova* (*Newton-Rhapsodova*) metoda je rychle konvergentní, hledáme-li řešení v jeho blízkosti a zdali existuje-li vliv pozměněných počátečních podmínek na optimalizační výpočet.

Vyjdeme-li z obecné stechiometrie látky m_i , pak pro posun příslušného látkového množství vlivem probíhajících chemických reakcí v systému

$$m_i = m_i^0 + \sum_r \nu_i^{(r)} \xi^{(r)}, \qquad (5.1)$$

kde rozsah reakce $\xi^{(r)}$ probíhá všechny *r* indexy rovnovážných rovnic, ve kterých je daná látka zastoupena a $\nu_i^{(r)}$ jsou stechiometrické koeficienty reakce příslušející *i*-té látce.

Rozsah reakce v r-té rovnici a v chemické rovnováze si označíme jako $\xi_{eq}^{(r)}.$

Pro porušené počáteční podmínky budeme hledat takové

$$\tilde{\xi}^{(r)} = \tilde{K}\,\xi_{eq}^{(r)} , \, \mathrm{kde}\,\tilde{K} \in \langle 0,1\rangle$$
(5.2)

na intervalu \tilde{K} mezi nulovým rozsahem reakce $(\tilde{K}=0)$ a jeho maximálním (rovnovážným) množstvím, aby platilo

$$\tilde{m}_{i} = m_{i}^{0} + \sum_{r} \nu_{i}^{(r)} \tilde{\xi}^{(r)}$$
(5.3)

$$\tilde{m}_{i} = m_{i}^{0} + \tilde{K} \sum_{r} \nu_{i}^{(r)} \xi_{eq}^{(r)}$$
(5.4)

Pro chemické reakce v systému si každou molalitu látky vyjádříme ve tvaru rovnice (5.1). Na základě výsledku programu potom vyřešíme příslušnou soustavu rovnic pro neznáme hodnoty $\xi_{eq}^{(r)}$. Pro takto získaný rovnovážný rozsah reakce si podle vztahů (5.2) a (5.4) vypočteme pro zvolené dělení intervalu \tilde{K} hodnoty porušených (pozměněných) počátečních podmínek příslušné látky. Zákony zachování jsou tímto splněny, protože molalita látky je lineární kombinací příslušných rozsahů reakcí. Zpětnou kontrolou je, zdali výpočet dospěl do rovnováhy, ze které jsme při výpočtu nových podmínek vyšli.

Výpočet bude uveden pro modely aktivitních koeficientu a) rozšířený *Debye-Hűckel* a b) generalizovaný *Davies* (viz část I.) s koeficienty A = 0.391475, B = 1.2 respektive A = 1.172, všechny v jednotkách (kg/mol)^{1/2}, B = 0.24 (kg.mol⁻¹).

Testovací úlohy jsou rozdělené do tří přibližných kategorií. Méně náročná reakce (5.1), středně náročná reakce (5.2) a náročná reakce (5.3). Testovací úlohy (5.1) a (5.2) jsou modelové, reakce (5.3) pak již reálnou soustavou rozpouštění vápence ve vodném roztoku¹.

5.1 Testovací úloha posunu rozsahů reakce

Reakce 1

$$\begin{aligned} \text{CaCl2} + \text{H2SO4} &= \text{CaSO4} + 2\text{HCl} \quad (i) \\ \text{HCl} &= \text{H}(+) + \text{Cl}(-) \quad (ii) \\ \text{H2O} &= \text{H}(+) + \text{OH}(-) \quad (iii) \end{aligned}$$

(i) reakce chloridu vápenatého s kyselinou sírovou, (ii) disociace kyseliny chlorovodíkové ve vodě, (iii) disociace iontů H(+) a OH(-) ve vodě,

0

Rovnice lákové bilance

$$m_{CaCl2} = m_{CaCl2}^{0} - \xi_{1},$$

$$m_{H2SO4} = m_{H2SO4}^{0} - \xi_{1},$$

$$m_{CaSO4} = m_{CaSO4}^{0} + \xi_{1}, m_{HCl} = m_{HCl}^{0} + (2\xi_{1} - \xi_{2}),$$

$$m_{Cl(-)} = m_{Cl(-)}^{0} + \xi_{2},$$

$$m_{H(+)} = m_{H(+)}^{0} + (\xi_{2} - \xi_{3}), m_{OH(-)} = m_{OH(-)}^{0} - \xi_{3}$$

$$m_{H2O} = m_{H2O}^{0} + \xi_{3} \approx m_{H2O}^{0}$$
(5.5)

Počáteční látková množství v mol.kg $^{-1}$.

$$m_{CaCl2}^{0} = 0.04, \ m_{H2SO4}^{0} = 0.04, \ m_{CaSO4}^{0} = 0.0, \ m_{HCl}^{0} = 0.0, \ m_{Cl(-)}^{0} = 0.0$$

 $m_{H(+)}^{0} = 2.10^{-8}, \ m_{OH(-)}^{0} = 5.10^{-7}, \ m_{H2O}^{0} = 55.5$ (5.6)

Kde

$$\tilde{K} \in \langle 0.0, \ 0.01, \ 0.05, \ 0.1, \ 0.2, \ 0.4, \ 0.8, \ 0.95, \ 1.0 \rangle$$
 (5.7)

Na základě obdržených výsledků programů pro chemickou rovnováhu soustavy vyřešíme soustavu rovnic látkových bilancí a dostaneme hodnoty $\xi_i^{(eq)}$.

¹Tato úloha je reálnou úlohou modelové reakce kapitoly 3.

výpočet	Semch_DH	Semch_DAV	Optim_DH	Optim_DAV
ξ_1	3,9706E-02	3,9685E-02	3,9763E-02	3,9728E-02
ξ_2	7,8712E-02	7,8617E-02	7,8962E-02	7,8806E-02
ξ_3	5,0000E-07	5,0000E-07	5,0000E-07	5,0000E-07

Tabulka 5.1: Výsledky rozsahů reakce chemických rovnic v rovnovážném složení systému pro oba programy a jejich modely aktivitních koeficientů. Zkratka DH značí *Debye-Hűckelův* aktivitní model, DAV potom model *Davies*. Výsledky jsou v tabulce uvedeny v mol.kg⁻¹.

výpočet	Seme	ch_DH	Semc	h_DAV	Optin	nal_DH	Optim	al_DAV
- <i>K</i>	t [ms]	poč. iter.	t [ms]	poč. iter	t [ms]	poč. iter.	t [ms]	poč. iter
0.0	$176,\!609$	71	$168,\!679$	72	580,539	1/12	580,761	1/16
0.01	121,926	45	125,002	45	$570,\!855$	21/9	590,837	20/1
0.05	109,191	37	98,845	35	580,862	21/10	630,842	18/1
0.1	105,354	35	94,501	34	600,878	20/8	590,564	20/1
0.2	101,048	33	93,198	33	600,876	19/11	620,236	25/1
0.4	98,492	32	93,076	32	570,834	22/9	570,802	22/1
0.8	$91,\!571$	30	89,978	30	610,766	20/8	630,771	15/1
0.95	83,011	24	81,896	24	570,779	14/9	600,897	16/1

Tabulka 5.2: Tabulka počtu iterací a času výpočtu pro různá posunutí počátečních podmínek programů a jejich aktivitních modelů.

Z tabulky (5.2) je patrná malá hodnota časové náročnosti programu založeném na přístupu nelineárních rovnic rovnovážných konstant. Pro měření času optimalizačního přístupu je tento čas vyšší. U programu tohoto přístupu se však jedná o čas obdržitelnosti výsledků získaného za pomocí vnějšího časování . Ve skutečnosti výpočet probíhá za pomocí (dynamické) knihovny ufow.lib (univerzální funkční optimalizace) viz [3]. V něm je reálný výpočet času zhruba o 600ms rychlejší. Obdržení relevantních výstupů programu i obsluha časovače si však vyžádá pravě tuto časovou prodlevu.

V tabulce je u optimalizačního výpočtu uvedena dvojí hodnota počtu iterací. Je to dáno tím, že program pracuje ve dvou krocích. Nejprve je problém vyřešen zhruba metodou s proměnnou metrikou VMM a poté zpřesněn metodami kvadratického programování SQP viz [3] a [6]. V grafických porovnáních pak budeme vynášet jejich součet.

Z grafu (5.1) závislosti času výpočtu na hodnotě posunutí počátečních podmínek je pro program využívající soustavy nelineárních rovnic patrný vliv vzdálenosti od hledaného cíle chemické rovnováhy. Pokud se i málo posuneme správným směrem blíže rovnováze, dojde k poklesu spotřeby času výpočtu zhruba na polovinu. V dalším průběhu již tento čas klesá velmi pozvolna. K výraznějšímu poklesu dochází až při blízkosti $\tilde{K}=1$. Rychlost výpočtu optimalizačního programu nejeví v celém rozsahu výraznější závislost $t = t(\tilde{K})$.

Funkce počtu iterací na posunu počátečních podmínek látek programu Semchem je v závislosti potvrzující závislost grafu (5.1) Oba aktivitní modely jsou si v závislosti navzájem



Obrázek 5.1: Závislost časové náročnosti výpočtu programů na \tilde{K} testovací reakce (5.1)



Obrázek 5.2: Závislost počtu iterací programů na \tilde{K} testovací reakce (5.1)

velmi blízké. Pro výpočet programu Optimalizace je pro *Debye-Hűckelův* model počet iterací větší *Daviesova* a téměř konstantní v celém rozsahu, přičemž k jejich poklesu dochází až na samé hranici rovnováhy.

5.2 Testovací úloha posunu rozsahů reakce

Reakce 2 -Zjednodušená soustava chemických reakcí rozpouštění vápence ve vodném roztoku

$$\begin{array}{l} {\rm NaCl(s) = Na(+) + Cl(-)} & (i) \\ {\rm NaCl(aq) = NaCl(s)} & (ii) \\ {\rm CaCO3(s) = Ca(2+) + CO3(2-)} & (iii) \\ {\rm CaCO3(aq) = CaCO3(s)} & (iv) \\ {\rm NaCO3(-) = Na(+) + CO3(2-)} & (v) \\ {\rm CaCl(+) = Cl(-) + Ca(2+)} & (vi) \\ {\rm H2O = H(+) + OH(-)} & (vii) \end{array}$$

Rovnice lákové bilance

$$m_{Na(+)} = m_{Na(+)}^{0} + \xi_{1} - \xi_{5}, \ m_{Cl(-)} = m_{Cl(-)}^{0} + \xi_{1} - \xi_{6},$$

$$m_{NaCl(s)} = m_{NaCl(s)}^{0} - \xi_{1} - \xi_{2},$$

$$m_{NaCl(aq)} = m_{NaCl(aq)}^{0} + \xi_{2}, \ m_{CaCo3(s)} = m_{CaCo3(s)}^{0} - (\xi_{3} + \xi_{4}),$$

$$m_{Ca(2+)} = m_{Ca(2+)}^{0} + \xi_{3} - \xi_{6}$$

$$m_{CO3(2-)} = m_{CO3(2-)}^{0} + \xi_{3} - \xi_{5}, \ m_{CaCl(+)} = m_{CaCl(+)}^{0} + \xi_{6},$$

$$m_{CaCO3(aq)} = m_{CaCO3(aq)}^{0} + \xi_{4}, \ m_{NaCO3(-)} = m_{NaCO3(-)}^{0} + \xi_{5},$$

$$m_{H(+)} = m_{H(+)}^{0} + \xi_{7}, \ m_{OH(-)} = m_{OH(-)}^{0} + \xi_{7},$$

$$m_{H2O} = m_{H2O}^{0} - \xi_{7} \approx m_{H2O}^{0}$$
(5.8)

Počáteční látková množství v mol.kg $^{-1}$.

$$m_{CaCo3(s)}^{0} = 0.005, m_{Na(+)}^{0} = 0.0, \ m_{Cl(-)}^{0} = 0.0, \ m_{NaCl(s)}^{0} = 0.1, \ m_{NaCl(aq)}^{0} = 0.0,$$

$$m_{Ca(2+)}^{0} = 0.0, \ m_{CO3(2-)}^{0} = 0.0, \ m_{CaCl(+)}^{0} = 0.0, \ m_{CaCO3(aq)}^{0} = 0.0, \ m_{NaCO3(-)}^{0} = 0.0,$$

$$m_{H(+)}^{0} = 1.10^{-7}, \ m_{OH(-)}^{0} = 1.10^{-7}, \ m_{H2O}^{0} = 55.5$$
(5.9)

Z rovnic látkové bilance a pro výsledky programů a jejich aktivitní modely vypočteme hodnoty rozsahů reakce.

výpočet	Semch_DH	Semch_DAV	Optim_DH	Optim_DAV
ξ_1	9,7241E-02	9,6993E-02	9,7810E-02	9,7403E-02
ξ_2	2,6120E-03	2,8471E-03	2,0729E-03	2,4585E-03
ξ_3	2,4384E-04	2,1159E-04	3,6467E-04	2,7084E-04
ξ_4	5,4942E-06	5,4942E-06	5,4747E-06	5,4747E-06
ξ_5	8,6635E-05	8,4108E-05	9,2503E-05	8,8342E-05
---------	------------	------------	------------	------------
ξ_6	1,6882E-05	1,7301E-05	1,5996E-05	1,6611E-05
ξ_7	3,9603E-08	3,3377E-08	5,7343E-08	4,3883E-08

Tabulka 5.3: Výsledky molalit rozsahů chemických reakcí programů a jejich modelů aktivitních koeficientů v rovnovážném složení systému pro druhou testovací reakci

výpočet	Sem	ich_DH	Semo	Semch_DAV Optimal_DH		Optimal_DAV		
Ñ	t [s]	poč. iter.	t [s]	poč. iter	t [s]	poč. iter.	t [s]	poč. iter
0.0	21,851	386	$22,\!350$	391	0,602	1/58	0,631	1/63
0.01	3,814	64	3,634	63	0,641	52/98	0,601	46/3
0.05	3,517	59	3,412	59	0,651	50/112	0,641	53/8
0.1	3,406	57	3,309	57	0,691	55/94	0,601	54/6
0.2	3,324	55	3,228	55	0,611	100/25	0,621	49/5
0.4	3,227	53	$3,\!075$	52	0,611	100/84	0,621	62/2
0.8	2,963	49	$2,\!875$	49	0,641	82/96	0,649	56/3
0.95	2,721	45	$2,\!645$	45	0,611	74/98	0,581	42/1
1.0	1,069	16	$1,\!146$	18	0,621	51/103	0,571	1/2

Tabulka 5.4: Tabulka počtu iterací a času výpočtu pro různé hodnoty posunutí počátečních podmínek.



Obrázek 5.3: Závislost časové náročnosti výpočtu programů na \tilde{K} testovací reakce (5.1)

Graf (5.3) potvrzuje předpoklady přístupu nelineárních rovnic předchozí reakce, tedy výraznou časovou úsporu při malém posunu počátečních podmínek ve směru rovnováhy



Obrázek 5.4: Závislost počtu iterací programů na \tilde{K} testovací reakce (5.2)

a při stavu jí velmi blízkém. Pokles na mezi-intervalu je v porovnání s předchozí reakcí o něco strmější. Pro přístup optimalizace je časová náročnost výpočtu výrazné menší a nezávisle na aktivitním modelu téměř konstantní v celém rozsahu hodnot \tilde{K} . K největší časové úspoře dochází pro samotné počáteční podmínky, kde je čas potřebný k získání výsledků tohoto přístupu přibližně 40-krát menší. Pro podmínky jiné než počáteční, pak dochází k přibližně pěti násobné časové úspoře. Tento nepoměr se začíná výrazněji zlepšovat v blízkosti chemické rovnováhy u přístupu soustav nelineárních rovnic.

U této úlohy vykazuje program *Optimalizace* pro *Debye-Hűckelův* model proměnnost počtu iterací pro posunuté počáteční podmínky. Model *Davies* je z hlediska počtu iterací méně náročný a dochází u něj k výraznější úspoře počtu iterací při blízkosti rovnováhy. U programu soustav nelineárních rovnic je počet iterací ve vztahu s časovou náročností výpočtu.

5.3 Testovací úloha posunu rozsahů reakce

Reakce 3 - Reálná soustava chemických reakcí rozpouštění vápence ve vodném roztoku

$$\begin{split} \mathrm{NaCl}(\mathrm{s}) &= \mathrm{Na}(+) + \mathrm{Cl}(-) \quad (i)\\ \mathrm{NaCl}(\mathrm{s}) &= \mathrm{NaCl}(\mathrm{aq}) \quad (ii)\\ \mathrm{CaCO3}(\mathrm{s}) &= \mathrm{Ca}(2+) + \mathrm{CO3}(2-) \quad (iii)\\ \mathrm{CaCO3}(\mathrm{s}) &= \mathrm{CaCO3}(\mathrm{aq}) \quad (iv)\\ \mathrm{NaCO3}(-) &= \mathrm{Na}(+) + \mathrm{CO3}(2-) \quad (v) \end{split}$$

$$\begin{array}{l} {\rm CaCl}(+) = {\rm Cl}(-) + {\rm Ca}(2+) \quad (vi) \\ {\rm CaHCO3}(+) = {\rm Ca}(2+) + {\rm CO3}(2-) + {\rm H}(+) \quad (vii) \\ {\rm CaOH}(+) = {\rm Ca}(2+) + {\rm OH}(-) \quad (viii) \\ {\rm H2CO3}^* \; ({\rm aq}) = {\rm CO3}(2-) + 2{\rm H}(+) \quad (ix) \\ {\rm HCO3}(-) = {\rm CO3}(2-) + {\rm H}(+)) \quad (x) \\ {\rm NaHCO3}({\rm aq}) = {\rm CO3}(2-) + {\rm Na}(+) + {\rm H}(+) \quad (xi) \\ {\rm NaOH}({\rm aq}) = {\rm Na}(+) + {\rm OH}(-) \quad (xii) \\ {\rm H2O} = {\rm H}(+) + {\rm OH}(-) \quad (xiii) \end{array}$$

Rovnice látkové bilance

$$\begin{split} m_{CaCo3(s)} &= m_{CaCo3(s)}^{0} - (\xi_{3} + \xi_{4}) \,, \\ m_{H2O} &= m_{H2O}^{0} - \xi_{13}, \, m_{Na(+)} = m_{Na(+)}^{0} + (\xi_{1} - \xi_{5} - \xi_{11} - \xi_{12}) \,, \\ m_{Cl(-)} &= m_{Cl(-)}^{0} + (\xi_{1} - \xi_{6}), \, m_{NaCl(s)} = m_{NaCl(s)}^{0} - (\xi_{1} + \xi_{2}) \,, \\ m_{NaCl(aq)} &= m_{NaCl(aq)}^{0} + \xi_{2} \,, \\ m_{Ca(2+)} &= m_{Ca(2+)}^{0} + (\xi_{3} - \xi_{6} - \xi_{7} - \xi_{8}) \,, \\ m_{CO3(2-)} &= m_{CO3(2-)}^{0} + (\xi_{3} - \xi_{5} - \xi_{7} - \xi_{9} - \xi_{10} - \xi_{11}) \,, \\ m_{CaCO3(aq)} &= m_{CaCO3(aq)}^{0} + \xi_{4} \,, \\ m_{NaCO3(-)} &= m_{NaCO3(-)}^{0} + \xi_{5}, \, m_{CaHCO3(+)} = m_{CaHCO3(+)}^{0} + \xi_{7} \,, \\ m_{CaOH(+)} &= m_{CaOH(+)}^{0} + \xi_{8}, \, m_{H2CO3*} = m_{H2CO3*}^{0} + \xi_{9} \,, \\ m_{HCO3(-)} &= m_{HCO3(-)}^{0} + \xi_{10}, \, m_{NaHCO3(aq)} = m_{NaHCO3(aq)}^{0} + \xi_{11} \,, \\ m_{NaOH(aq)} &= m_{NaOH(aq)}^{0} + \xi_{12} \,, \\ m_{H(+)} &= m_{H(+)}^{0} + (-\xi_{7} - 2\xi_{9} - \xi_{10} - \xi_{11} + \xi_{13}), \, m_{OH(-)} = m_{OH(-)}^{0} + (-\xi_{8} - \xi_{12} + \xi_{13}) \,\, (5.10) \end{split}$$

Počáteční látková množství v mol.kg $^{-1}$

$$m^{0}_{CaCo3(s)} = 0.025, \ m^{0}_{Na(+)} = 1.00.10^{-11}, \ m^{0}_{Cl(-)} = 1.00.10^{-11}, \ m^{0}_{NaCl(s)} = 0.02,$$

$$\begin{split} m^{0}_{NaCl(aq)} &= 0.0, m^{0}_{Ca(2+)} = 0.0, m^{0}_{CO3(2-)} = 0.0, m^{0}_{CaCl(+)} = 0.0, m^{0}_{CaCO3(aq)} = 0.0, m^{0}_{NaCO3(-)} = 0.0, \\ m^{0}_{CaHCO3(+)} &= 0.0, m^{0}_{CaOH(+)} = 0.0, m^{0}_{H2CO3*(aq)} = 0.0, m^{0}_{HCO3(-)} = 0.0, m^{0}_{NaHCO3(aq)} = 0.0, \end{split}$$

$$m_{NaOH(aq)}^{0} = 0.0, \ m_{H2O}^{0} = 55.5, \ m_{H(+)}^{0} = 2.10^{-7}, \ m_{OH(-)}^{0} = 5.10^{-8}$$
 (5.11)

Z výstupu programu opět obdržíme hodnoty látkových množství v rovnováze. Vyřešíme soustavu rovnic látkových bilancí a dostaneme hodnoty $\xi_i^{(eq)}$.

vypočet	Semch_DH	Semch_DAV	Optimal_DH	Optimal_DAV
ξ_1	1,9846E-02	1,9843E-02	1,9866E-02	1,9860E-02
ξ_2	1,4575E-04	1,4873E-04	1,2733E-04	1,3254E-04
ξ_3	1,7881E-04	1,7379E-04	2,1737E-04	2,0496E-04
ξ_4	5,4942E-06	5,4942E-06	5,4905E-06	5,4898E-06
ξ_5	1,2871E-05	1,2722E-05	1,3857E-05	1,3571E-05
ξ_6	4,7334E-06	4,7875E-06	4,4060E-06	4,4973E-06
ξ7	1,2250E-07	1,2196E-07	1,2660E-07	1,2514E-07
ξ_8	1,8952E-07	1,8864E-07	1,9575E-07	1,9383E-07
ξ_9	2,2937E-08	2,2943E-08	2,2993E-08	2,2904E-08
ξ_{10}	1,0128E-04	9,9681E-05	1,1237E-04	1,0899E-04
ξ_{11}	7,4430E-07	7,4765E-07	7,2041E-07	7,2796E-07
ξ_{12}	1,8460E-06	1,8539E-06	1,7897E-06	1,8073E-06
ξ_{13}	1,0199E-04	1,0040E-04	1,1306E-04	1,0969E-04

Tabulka 5.5: Výsledky rozsahů reakcí v mol.kg $^{-1}$ odpovídající stavu chemické rovnováhy.

výpočet	Seme	ch_DH	Semc	h_DAV	Optimal_DH		Optimal_DAV	
Ĩ	t [s]	poč. iter.	t [s]	poč. iter	t [s]	poč. iter.	t [s]	poč. iter
0	166,038	150	$170,\!675$	150	0,701	2/65	0,651	2/94
0,05	67,392	62	60,599	61	0,641	100/72	0,661	100/175
0,1	$58,\!046$	58	$54,\!563$	57	0,691	100/263	0,701	100/423
0,2	$54,\!517$	57	$52,\!225$	56	0,641	100/32	0,711	100/315
0,4	$53,\!613$	56	49,706	53	0,661	100/29	0,631	100/120
0,8	$51,\!843$	54	49,445	52	0,651	100/83	0,691	100/222
0,95	46,341	48	44,755	47	0,631	100/58	0,651	100/218
1	9,727	8	6,010	4	0,610	1/11	0,580	1/5

Tabulka 5.6: Tabulka času výpočtu a počtu iterací reakce (5.3) pro proměnnost počátečních podmínek programů odlišných přístupů.

Z tabulky (5.6) je patrné, že pro výchozí počáteční podmínky je přístup nelineárních rovnic programu téměř 240 násobně časově náročnější oproti optimalizačnímu přístupu.

Z grafu (5.5) je patrný značný vliv nekonzistentních počátečních podmínek na rychlost výpočtu programu *Semchem*. Nekonzistentnost je zde myšlena ve smyslu toho, že v rovnici pro chemickou rovnováhu je nulová počáteční molalita výchozí látky, či zároveň nulové množství produktu. V případě, že je v rovnici zastoupeno pouze látkové množství produktu je nekonzistentnost odstraněna přesunutím molality produktu směrem k výchozí složce. V druhém případě nulovosti výchozích látek i produktů je problém ošetřen tak, že se numericky látka do systému rovnic nejprve dodá a následně po splnění konzistence zase odebere. Toto je v programu ošetřeno výpočtem za pomocí vnitřních cyklu, avšak odstranění nekonzistence je časově poměrně náročné. Tato numerická obtíž však z fyzikálního hlediska nastat může, či nastává. Látky které vznikají v jiných reakcích jsou následně vtaženy do reakcí dalších. Reakce tedy proběhne, i když na začátku nebylo pro její splnění "z čeho brát". U přístupu optimalizace se nekonzistence počátečních podmínek neprojevila.



Obrázek 5.5: Závislost časové náročnosti výpočtu programů v závislosti na konstantě posunutí počátečních podmínek testovací reakce (5.3)



Obrázek 5.6: Závislost počtu iterací programů na \tilde{K} testovací reakce (5.3)

I po malém posunutí ve směru rovnováhy u přístupu rovnovážných konstant zabírá výpočet v celém rozsahu mimo blízkost samotné rovnováhy zhruba osm
desáti násobek času

optimalizačního výpočtu. Výpočet programu tohoto přístupu je na počátečních podmínkách téměř časově nezávislý.

Ze závislosti počtu iterací na posunutí rozsahů reakcí (Obr.5.6) se u programu Semchem potvrzuje obdobný vliv jako u závislosti na časové náročnosti. Obecně však neplatí, že čas výpočtu je úměrný pouze počtu iterací. Ve skutečnosti je čas výpočtu závislý na počtu látek v systému a na počtu chemických reakcí. Tyto jsou určující pro velikost matice řešené pomocí Gaussovy eliminační metody s pivotací (GEMP), pro zjištění rozdílu mezi zadanou a vypočtenou hodnotou rovnovážné konstanty v iteračním kroku i pro velikost Jakobiho matice pro nalezení dalšího směru Newtonovy metody. U optimalizačního výpočtu je počet iterací pro různost počátečních podmínek velmi proměnný s vetší iterační náročností Daviesova aktivitního modelu. Průběh vykazuje prudký nárůst počtu iterací mimo výchozí (počáteční) podmínky, velké zvlnění na mezi-intervalu a oproti předchozím reakcím i výrazný pokles pro podmínky blízké rovnovážným. Na rychlost výpočtu (obdržitelnost výsledku) však tato skutečnost neměla prakticky vliv.

Závěr testování

U programu nelineární soustavy rovnovážných konstant se projevila časová náročnost maticového výpočtu nelineárních rovnic. Největší časová úspora výpočtu nastane po odstranění nekonzistentních počátečních podmínek. Nekonzistentnost je myšlena ve smyslu toho, že v rovnici pro chemickou rovnováhu je nulová počáteční molalita výchozí látky, či zároveň nulové množství produktu. Odstranění nekonzistence je z výpočetního hlediska poměrně náročné.

Pokud se posouváme mimo oblast (mnoha případech špatně nadefinovaných) počátečních podmínek, potom se již rychlost konvergence v dalším průběhu zvyšuje jen nepatrně a to až do té doby, kdy je výpočet blízko stavu chemické rovnováhy. Je to dáno tím, že Newtonova metoda pro řešení nelineárních rovnic je jen málo citlivá na změnu molality některé z látek. Téměř vždy se v n složkovém systému vyskytne látka mající tuto, z hlediska vypočtu nepříjemnou vlastnost. To vede k tomu, že rozdíl mezi levými a pravými stranami je i při větších posunech počátečních podmínek směrem k rovnováze stále výrazný a k jeho výraznému poklesu (zcitlivění Newtonovy metody) dojde až ve stavu jí velmi blízkém. Navíc se jedná se o problém nelineární, molalita látek, jež se v průběhu výpočtu mění, tak neustále mění i hledané *i*-té rovnovážné množství. V našich testech se výraznější zrychlení výpočtu projevilo až pro $\tilde{K} \geq 0.95$ stavu rovnováhy.

Testovací úlohy jsou přibližně rozdělitelné do tří kategorií. Méně náročné, středně náročné a náročné. Testovací úlohy sekce (5.1) a (5.2) jsou modelové, reakce sekce (5.3) pak již reálnou soustavou rozpouštění vápence ve vodném roztoku. Pro první úlohu byl čas výpočtu programu *Semchem* menší než u programu chemické optimalizace. U tohoto se však jedná o zmíněný čas vnějšího časování s obdržitelností výsledků. Ve skutečnosti výpočet probíhá za pomocí knihovny Ufow.lib - viz [3] a v ní je reálný výpočet zhruba o 600*ms* rychlejší. K obdržení relevantních výstupů programu i obsluhu časovače je však tato časová prodleva nezbytná. To, že je ve skutečnosti i optimalizační přístup závislý na složitosti úlohy je patrné z času výpočtu samotné knihovny. My jsme se však zajímali o rychlost, s jakou lze výsledky za pomocí této funkční knihovny obdržet, a proto je časová prodleva o tolik výraznější než výpočet samotné optimalizační knihovny, že se vliv náročnosti i

posunutí počátečních podmínek úlohy projevil jen nepatrně. I přes řešení vnějšího volání knihovny, nelze ani u této jednoduché testovací reakce zpochybnit rychlost optimalizačního výpočtu.

Pro náročnější testovací úlohy sekce (5.2) a (5.3) je již optimalizační přístup výrazně rychlejší. U reakce v sekci (5.2) a pro přímé počáteční podmínky je časová náročnost programu využívajícího přístupu soustav nelineárních rovnic přibližné 40x větší (u optimalizace se neprojevila nekonzistence počátečních podmínek). Pro počáteční podmínky mimo výchozí, pak přibližně 5x. U nejnáročnější reakce a výchozí podmínky došlo dokonce k téměř 240-ti násobné úspoře času a pro \tilde{K} různá od nuly k 80-ti násobné. K výraznému zlepšení tohoto nepoměru dochází až při blízkosti rovnováhy programu nelineárních rovnic.

Pro čas výpočtu optimalizačního přístupu, lze říci, že je jen málo závislý na volbě počátečních podmínek, které vyjadřují vzdálenost od rovnovážného cíle. U závislostí počtu iterací se u programu *Semchem* projevil obdobný trend tomu s časovou náročností.

Pro optimalizační výpočet je počet iterací v tabulkách uváděn dvojí, jelikož program využívá pro nalezení minima *Gibbsovy funkce* dvě optimalizační metody - Metodu s proměnnou metrikou (VMM viz [3]), jež patří mezi velmi robustní metody pro počet proměnných do řádu stovek. Ta slouží k přibližnému vyřešení úlohy. Ta je následně zpřesněna druhou z metod - metodou kvadratického programovaní SQP. Jak již bylo zmíněno, optimalizační výpočet je z hlediska časové náročnosti pro testované úlohy nenáročný a při zmíněném způsobu měření času, je tento jen málo závislý na proměnném počtu iterací.

Závěrem bych, z hlediska kriterií časové náročnosti a pro různost počátečních podmínek, i s přihlédnutím k robustnosti optimalizačních metod, doporučil pro modelování chemických reakcí alespoň trochu reálných soustav, právě tento přístup.

Kapitola 6

Testování kinetických úloh s proměnným časovým krokem

6.1 Úvod

V této kapitole bude na řádových kinetikách nastíněno, jaký je vliv diskretizace na přesnost nalezení numerického řešení. Testování je prováděno pro program *Semchem* a jeho metodu *implicitní* časové diskretizace "kinetika" a *Runge-Kuttovu* metodu "pomalá kinetika". Pro program chemické optimalizace je použita *lichoběžníková* metoda jako aproximace integrace kinetické reakce. První z metod je v programu implementována spolu s rovnovážnými reakcemi, je obdobné přesnosti jako explicitní *Eulerova metoda*. Její výhodou oproti ní však je stabilita, kdy řešení pomocné soustavy algebraických rovnic v každém časovém podkroku zajišťuje nezápornost molalit látek. Pro složitější případy simultánních kinetických reakcí se dá očekávat z důvodu řešení pomocné soustavy rovnic její zvýšená výpočetní náročnost.

Druhá Runge-Kuttova metoda je explicitní metodou čtvrtého řádu a je oddělena od výpočtu rovnovážných rovnic. Vysoký řád metody dává tušit její větší přesnost a z důvodu její samostatnosti od výpočtu rovnováhy i rychlejší výpočet pro řešení složitějších (simultánních) kinetik. Pro vstupní soubory programu se zadává klíčovým slovem "pomalá kinetika". Pojem "pomalé kinetické reakce" vystihuje možnost řešit kinetické rovnice s konstantní rychlostí v oblasti nedostatku některého z reaktantů, protože pro tento případ je simultánní řešení s rovnovážnými reakcemi implicitní metody výrazně zpomalováno a je snížena jeho přesnost.

Poslední z metod je součástí optimalizačního programu a odhadem numerické chyby je třetího řádu. Právě tyto tři rozličné metody budeme zkoumat pro proměnný krok diskretizace na jednoduchých kinetikách proměnných řádů a pro různé počáteční molality výchozích látek.

6.2 Vstupní teorie

Kinetická reakce se zavedenou stechiometrií

$$\sum_{i} \nu_i A_i = 0 \tag{6.1}$$

bude probíhat rychlostí

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (\forall i) , \qquad (6.2)$$

kde c_i je koncentrace (ve vodných roztocích většinou uváděna v molalitách) reagujících látek, ν_i stechiometrické koeficienty.

Rychlost reakce se u jednoduchých kinetik vyjadřuje jako mocninná funkce koncentrací všech látek účastnících se reakce,

$$r = \tilde{k} \prod_{i} c_i^{\alpha_i}, \tag{6.3}$$

nebo ekvivalentním popisem za pomocí molalit

$$r = \tilde{k}' \prod_{i} m_i^{\alpha_i} \tag{6.4}$$

 \vec{k} je rychlostní konstanta reakce, exponent
y α_i jsou řádem reakce vzhledem ke složc
e $A_i,$

$$n = \sum_{i} \alpha_i \tag{6.5}$$

je celkovým řádem reakce.

Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě popisuje Arrheniova rovnice

$$\tilde{k} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} , \qquad (6.6)$$

kdeA a E_a jsou konstanty nezávislé na teplotě. Konstanta A je frekvenční faktor, konstanta E_a aktivační energie.

6.3 Testování

Budeme přepokládat obecné látky A, B, C, D a jejich produkty Ve srovnáních se budeme zabývat výhradně látkou A. Budeme uvažovat následující reakční schémata :

(i)	$A {\rightarrow} \ produkty$	$(1.\check{r}\acute{a}d)$
(i)	$A \rightarrow \text{produkty}$	(1.rad)

- $(ii) \quad 2A \rightarrow \text{produkty} \qquad (2.\check{r}\acute{a}d)$
- (iii) A+B \rightarrow produkty $(2.\check{r}\acute{a}d)$
- (iv) 3A \rightarrow produkty (3.řád)
- (v) A+B+C \rightarrow produkty (3.řád)
- (vi) 4A \rightarrow produkty (4.řád)

Pro možnost porovnání vlivu časové diskretizace si kinetickou konstantu příslušné reakce určíme vždy tak, aby se poločas reakce ($\tau_{1/2}$) pro všechny reakční schémata rovnal. Pro výpočet jsme zvolili hodnotu $\tau_{1/2}=1000$ s.

Počáteční koncentrace A=0.005 mol.kg^{-1}, B=0.006 mol.kg^{-1}, C=0.007 mol.kg^{-1}, D=0.008 mol.kg^{-1}.

(i)

Diferenciální tvar první reakce

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A \tag{6.7}$$

Její integrální tvar

$$c_{\rm A}(\tau) = c_A^0 \cdot e^{-(k\tau)} \tag{6.8}$$

Stanovení velikosti kinetické konstanty pro poločas reakce

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_A} \ln \frac{2c_A^0}{c_A^0} = \frac{1}{k_A} \ln 2 \Rightarrow k_A = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1000} = 6.9315.10^{-4} \, [s^{-1}] \tag{6.9}$$

(ii), (iv), (vi)

Pro analytický výpočet reakcí (ii, iv, vi) využijeme diferenciální formu

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^n , \quad \text{kde } k_A = nk \tag{6.10}$$

Pro integrální formu potom

$$k_A \tau = \frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{(c_A)^{n-1}} - \frac{1}{(c_A^0)^{n-1}} \right)$$
(6.11)

$$c_A(\tau) = c_A^0 \left(1 + (n-1)(c_A^0)^{(n-1)} k_A \tau \right)^{\frac{1}{1-n}}$$
(6.12)

A pro poločas reakce

$$\tau_{1/2} = (c_A^0)^{1-n} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \tag{6.13}$$

Pro n=2,3,4 a zadanou hodnotu poločasu reakce stanovíme hodnotu kinetické konstanty

$$(ii) \ \tau_{1/2} = \frac{1}{k_A c_A^0} \Rightarrow k_A = \frac{1}{c_A^0 \tau_{1/2}} = \frac{1}{0.005.1000} = 0.2 \ [\text{mol}^{-1} \text{kg.s}^{-1}]$$
$$(iv) \ \tau_{1/2} = \frac{3}{2k_A (c_A^0)^2} \Rightarrow k_A = \frac{3}{2\tau_{1/2} (c_A^0)^2} = \frac{3}{2.1000.0,005^2} = 60 \ [\text{mol}^{-2} \text{kg}^2.\text{s}^{-1}]$$
$$(vi) \ \tau_{1/2} = \frac{7}{3k_A (c_A^0)^3} \Rightarrow k_A = \frac{7}{3\tau_{1/2} (c_A^0)^3} = \frac{7}{3.1000.0,005^3} = 1866.667 \ [\text{mol}^{-3} \text{kg}^3.\text{s}^{-1}]$$

(iii)

Pro diferenciální tvar tohoto případu využijeme pro získání integrálního řešení přepisu za pomocí rozsahu reakce

$$-\frac{dc_{\rm A}}{d\tau} = k_A c_A c_B , \text{ v tomto případě } k_A = k$$
(6.14)

$$\frac{d\xi}{d\tau} = k_A (c_A^0 - \xi) (c_B^0 - \xi) , \quad \xi_{(\tau=0)} = 0$$
(6.15)

Potom pro integrální tvar rozsahu kinetické rekce v čas
e $\tau,$ respektive pro součin $k\tau$ platí

$$\xi(\tau) = c_B^0 c_A^0 \frac{1 - \exp\left(k(c_A^0 - c_B^0)\tau\right)}{c_B^0 - c_A^0 \exp\left(k(c_A^0 - c_B^0)\tau\right)} k_A \tau = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \ln\left(\frac{c_B^0 c_A}{c_A^0 c_B}\right) = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \ln\left(\frac{c_B^0 (c_A^0 - \xi(\tau))}{c_A^0 (c_B^0 - \xi(\tau))}\right)$$
(6.16)

Koncentraci látky A v čase určíme z rovnice látkové bilance $c_A(\tau)=c_A^0-\xi(\tau),$

Je-li $c^0_A < c^0_B,$ potom pro kinetickou konstantu reakce

$$k_A = \frac{1}{\tau_{1/2}(c_A^0 - c_B^0)} \ln\left(\frac{c_B^0}{(2c_B^0 - c_A^0)}\right)$$
(6.17)

dosazením známého poločasu reakce dostaneme

$$k_A = \frac{1}{1000(0.005 - 0.006)} \ln\left(\frac{0.006}{(2.0.006 - 0.005)}\right) = 0.15415 \; [\text{mol}^{-1} \text{kg.s}^{-1}] \tag{6.18}$$

(v)

Diferenciální tvar kinetiky a přepis do tvaru odpovídajícímu rozsahu reakce

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A c_B c_C , \text{ kde } k_A = k$$
(6.19)

$$\frac{d\xi}{d\tau} = k_A (c_A^0 - \xi) (c_B^0 - \xi) (c_C^0 - \xi)$$
(6.20)

Časový průběh koncentrace složky A a její stechiometri
i $c_A(\tau)=c_A^0-\xi(\tau)$

Integrální tvar

$$k_{A}\tau = \frac{1}{(c_{A}^{0} - c_{B}^{0})(c_{A}^{0} - c_{C}^{0})} \ln\left(\frac{c_{A}^{0}}{c_{A}^{0} - \xi(\tau)}\right) + \frac{1}{(c_{B}^{0} - c_{A}^{0})(c_{B}^{0} - c_{C}^{0})} \ln\left(\frac{c_{B}^{0}}{c_{B}^{0} - \xi(\tau)}\right) \quad (6.21)$$
$$+ \frac{1}{(c_{C}^{0} - c_{A}^{0})(c_{C}^{0} - c_{B}^{0})} \ln\left(\frac{c_{C}^{0}}{c_{C}^{0} - \xi(\tau)}\right)$$

Poločas reakce je definován ke složce jejíž počáteční koncentrace je nejmenší. Je-li $c^0_A \leq c^0_B \leq c^0_C$, pak pro hodnotu kinetické konstanty

$$k_{A} = \frac{1}{\tau_{1/2}} \left(\frac{1}{(c_{A}^{0} - c_{B}^{0})(c_{A}^{0} - c_{C}^{0})} \ln (2) + \frac{1}{(c_{B}^{0} - c_{A}^{0})(c_{B}^{0} - c_{C}^{0})} \ln \left(\frac{2c_{B}^{0}}{2c_{B}^{0} - c_{A}^{0}} \right) + \frac{1}{(c_{C}^{0} - c_{A}^{0})(c_{C}^{0} - c_{B}^{0})} \ln \left(\frac{2c_{C}^{0}}{2c_{C}^{0} - c_{A}^{0}} \right) \right)$$
(6.22)

Po dosazení $k_A=375.06 \text{ [mol}^{-2}.\text{kg}^2.\text{s}^{-1}\text{]}$

Takto obdržené hodnoty kinetických konstant vzhledem ke zkoumané složce A jsou nezbytné pro zajištění stejného poločasu reakce schémat. Shoda analytického výpočtu s výsledky programů a vliv numerické diskretizace budou porovnávány právě v čase $\tau_{1/2}$.

Porovnávanou hodnotou odchylky mezi přesným a vypočteným řešením v poločasu reakce bude procentuální odchylka 100δ definovaná jako

$$100\delta(\tau_{1/2}) = 100 \frac{\left|c_i(\tau_{1/2}) - \tilde{c}_i(\tau_{1/2})\right|}{\tilde{c}_i(\tau_{1/2})} \,[\%] \,, \tag{6.23}$$

kde $c_i(\tau_{1/2})$ je vypočtenou koncentrací *i*-té látky v poločasu reakce a $\tilde{c}_i(\tau_{1/2})$ je přesné analytické řešení. K posouzení vlivu diskretizace časového intervalu do času $\tau_{1/2}$ zavedeme tyto parametry

Délka časového kroku dělící interval do poločasu reakce

$$h = \frac{1}{n}\tau_{1/2} = \frac{1}{n}1000 \,[s] \tag{6.24}$$

Dále bezrozměrné parametry počtu kroků $n(\tau_{1/2})$ a parametr $h/\tau_{1/2}$, který je podílem příslušné délky kroku od nulové do maximální, odpovídající $\tau_{1/2}$ a právě hodnoty poločasu reakce. Nabývá hodnot intervalu (0,1).

$$h/\tau_{1/2} = \frac{1}{\tau_{1/2}}h(\tau_{1/2}) = \frac{1}{n}$$
(6.25)

6.3.1 Postup testování

Pro zjištěné hodnoty konstant kinetických reakcí vytvoříme vstupní soubory obou programů. Ty lze nalézt na přiloženém CD jako součást diplomové práce. Měníme vstupní parametry programů délky kroku (h) a počtu kroků (n) a u příslušné se reakce zajímáme o hodnotu molality složky v poločasu reakce, tedy pro námi definovaný čas t=1000s. Předpokladem přesného řešení je poloviční hodnota koncentrace výchozí látky. V našem případě pro počáteční podmínku $c_A(0) = 0.005 \text{ mol.kg}^{-1}$ je přesné řešení $c_A(\tau_{1/2}) = 0.0025 \text{ mol.kg}^{-1}$. Délku kroku a počet kroků do poločasu reakce volíme pro hodnoty:

 $n(\tau_{1/2}) \in \{1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 50000, 100000\}$

a ze vztahu $\tau_{1/2} = n(\tau_{1/2})h$, získáme příslušnou délku kroku h. Pro proměnnou diskretizaci sledujeme jednak molalitu složky $c_A(\tau_{1/2})$, dále pak pro kontrolu správnosti definovaných vstupních souborů rozsah poločasu reakce $\xi(\tau_{1/2})$. Jsou-li na základě těchto hodnot splněny rovnice látkové bilance, je výstupem každé časové diskretizace odchylka 100 δ podle své definice.

Grafickým výstupem pak bude závislost této odchylky pro výše definované diskretizační parametry.



Ukázka reakce 4.řádu (vi)

Obrázek 6.1: Výsledný průběh analytického výpočtu kinetické reakce (vi)do času $\tau=5000$ sekund s poločasem reakce $\tau=1000$ s

$\tau = \tau_{1/2}$	(vi) kinetika			(vi) Optimalizace			
krok [n]	$c_A (\tau_{1/2})$	$\xi(\tau_{1/2})$	100δ [%]	$c_A (\tau_{1/2})$	$\xi(au_{1/2})$	$100\delta ~[\%]$	
1	3,2680E-03	1,7320E-03	30,720	5,0000E-10	5,0039E-03	100,000	
2	2,8883E-03	2,1117E-03	$15{,}532$	1,8742E-03	3,1258E-03	$25,\!034$	
5	2,6773E-03	2,3227E-03	7,094	2,4460E-03	2,5540E-03	2,161	
10	2,5938E-03	2,4062E-03	3,753	2,4880E-03	2,5120E-03	0,481	
20	2,5485E-03	2,4515E-03	1,941	2,4971E-03	2,5029E-03	0,117	
50	2,5199E-03	2,4801E-03	0,795	2,4995E-03	2,5005E-03	0,019	
100	2,5100E-03	2,4900E-03	0,401	2,4999E-03	2,5001E-03	0,005	
200	2,5050E-03	2,4950E-03	0,201	2,5000E-03	2,5000E-03	0,001	
500	2,5020E-03	2,4980E-03	0,081	2,5000E-03	2,5000E-03	9,6E-05	
:	:	•	•	:	•	:	
100000	2,5000E-03	2,5000E-03	0,000	2,5000E-03	2,5000E-03	0	

Tabulka 6.1: Tabulka výpočtu kinetické reakce (vi) s proměnným časovým krokem programů Semchem a jeho metody RK a programu Optimalizace. Jednotkou koncentrace jsou molality.

6.4 Porovnání kinetik proměnných řádu v závislosti na velikosti diskretizace numerického výpočtu



Obrázek 6.2: Závislosti odchylky 100
 δ na délce kroku h pro kinetické reakce proměnných řádů a různých po
čátečních podmínek (viz(i-vi)) programu
 Semchem

Komentáře $\delta = \delta(h)$

Z grafu (6.4) je patrné, že s rostoucí délkou kroku se chyba metody implicitní časové diskretizace zvětšuje lineárně. To je v souladu s předpokladem, že diskretizační chyba je u této metody úměrná h. Vliv diskretizační chyby pro Runge-Kuttovu metodu čtvrtého řádu, která je úměrná s $O(h^4)$ se do hodnoty $h{=}100{\rm s}$ projevil jen nepatrnou odchylkou. Kromě kinetiky prvního řádu a implicitní metodu se pro minimální zkoumanou hodnotu $h{=}0.01{\rm s}$ neprojevil vliv zaokrouhlovací chyby. Hodnoty odchylky 100 δ se pro obě metody nepatrně zvětšují vlivem řádu reakce.

Závislost lichoběžníkové metody programu Optimalizace grafu (6.4) vykazuje obdobnou závislost procentuální velikosti chyby jako u Runge-Kuttovy metody čtvrtého řádu. S tím rozdílem, že se při odhadu numerické chyby viz [15] podařilo zjistit, že velikost chyby je v případě použití této metody úměrná třetí mocnině velikosti diskretizačního kroku. Chyba je tím pádem v závislosti na zvoleném h o něco vyšší, ale i při relativně velkém kroku, je její velikost stále velmi příznivá. Hodnoty odchylky 100 δ se opět nepatrně zvětšují vlivem řádu reakce.



Obrázek 6.3: Závislosti odchylky 100
 δ na délce kroku h pro kinetické reakce proměnných řádů program
uOptimalizace

50

60

70

80

40

Komentáře $\delta = \delta(n)$

10

20

30

0,300

0,200

0,100

0,000 📩

Pro porovnání odchylky od analytického výpočtu v závislosti na počtu kroků je patrné, že zvyšováním počtu kroku se zmenšuje pro přesnost výpočtu určující chyba diskretizace. Pro implicitní metodu (implicitní metodu časové diskretizace) je podle předpokladů pokles této chyby úměrný s1/n, protože chyba diskretizace je úměrná s délkou časového kroku. Ten je ve vztahu kn pro poločas kinetické reakce $n=\tau_{1/2}/h$. Pro Runge-Kuttovu metodu lze předpokládat, že diskretizační chyba bude klesající s řádem úměrností

$$n = \tau_{1/2}/h; \varepsilon_D \approx O(h^4) \Rightarrow \varepsilon_D \approx O(\tau_{1/2}/n)^4$$
 (6.26)

h[s]

100

90

Z grafu (6.4) je patrné, že chceme-li pro pomalou kinetiku přesnost se zanedbatelnou odchylkou, mělo by nám na základě těchto testovacích výpočtů pro kinetiky 1-4 řádu stačit rozdělit zkoumaný časový interval kinetické reakce na deset kroků do poločasu reakce. Pro implicitní metodu (kinetika), nám chyba asymptoticky (1/n) klesá k nule a pro n=10 dostaneme opět v závislosti na řádu reakce přibližně 3-procentní odchylku od přesného výsledku. Pokud bychom ovšem požadovali od výpočtu 1-procentní nepřesnost, potřebovali bychom na základě testů těchto úloh kroků již 50. Opět platí, že přesnost se nepatrně zhoršuje s rostoucím řádem.



Obrázek 6.4: Závislosti odchylky 100
 δ na počtu kroků ndo poločasu reakce pro kinetické reakc
e(i-vi) pro programSemchem

Pro lichoběžníkovou metodu programu Optimaliazace grafu (6.5) s již zmíněnou třetí mocninou úměrnosti délky kroku s odchylkou od přesného řešení, bude chyba klesat s úměrností $O(1/n^3)$. Tato z hlediska přesnosti nalezeného řešení velmi přiznává skutečnost se v testech s proměnnou diskretizací projevila tak, že i přes proměnnost chyby vlivem řádu nám k dosažení jednoprocentní odchylky od přesného řešení postačí přibližně 5-10 kroků do poločasu dané reakce.

Komentáře $\delta = \delta(h/\tau_{1/2})$

Ze závislosti zmíněné odchylky grafu (6.6) od přesného řešení na parametru h/ $\tau_{1/2}$ lze pozorovat skutečnost, že pro metodu pomalé kinetiky (RK) je do poměru délky kroku k poločasu reakce $h/\tau_{1/2} = 0.2$ výpočet nezatížen chybou a to tak, že pro kinetiky 1-3.řádu zcela, pro kinetiku 4.řádu to platí kromě hodnoty samotné. Od této hodnoty dále se začíná výrazněji projevovat vliv řádu reakce. Naproti tomu u implicitní metody roste definovaná odchylka úměrně s tímto parametrem.

$$n=\tau_{1/2}/h$$
 pro $h(\tau_{1/2})=h/\tau_{1/2}$

dosazením za hdostaneme

$$h(\tau_{1/2}) = \tau_{1/2} / n(\tau_{1/2}) \tau_{1/2} \Rightarrow 1/n(\tau_{1/2})$$
(6.27)



Obrázek 6.5: Závislosti odchylky 100
 δ na počtu kroků n pro poločas kinetické reakc
e(i-vi) programuOptimalizace



Obrázek 6.6: Závislosti odchylky 100
 δ na parametru $h/\tau_{1/2}$ pro kinetické reakc
e(i-vi) programuSemchem



Obrázek 6.7: Závislosti odchylky 100
 δ na parametru $h/\tau_{1/2}$ pro kinetické reakce
 (i-vi) pro program Optimalizace.

Ze vztahů je patrné, že grafy jsou hodnotami na osách x převraceny k závislosti $\delta = \delta(n)$.

Ze závislosti odchylky obrázku (6.7) od přesného řešení na $h/\tau_{1/2}$ pro zkoumanou metodu programu optimalizačního přístupu je do hodnoty $h/\tau_{1/2} = 0.1$ výpočet nezatížen chybou. Pro hodnotu okolo $h/\tau_{1/2} = 0.2$ (to odpovídá n=5 do poločasu reakce) je chyba již znatelná, avšak i při řádu kinetiky s největší odchylkou (4.řád) je svojí hodnotou stále velmi přijatelná. V okolí hodnoty $h/\tau_{1/2} = 0.5$ se již výrazně začíná projevovat vliv řádu kinetiky.

Kapitola 7

Vybrané kinetické jednoduché a simultánní úlohy

7.1 Úvod

V předchozí kapitole bylo na řádových kinetikách nastíněno, jaký je vliv velikosti zvoleného časového kroku na přesnost nalezeného numerického řešení, jako odchylky od řešení analytického.

V této kapitole budou nastíněny konkrétní testovací kinetické úlohy. Testovacími úlohami budou jednak úlohy popisující kinetiku děje za pomocí reálně existujících chemických látek, či jiné modelové situace s obecnými látkami (A,B,R,S). Všechny úlohy, které jsou součástí CD přílohy jsou seřazeny vzestupně od jednoduchých (řádových), od nultého řádu po vyšší, následovány úlohami radioaktivního rozpadu, jež jsou obdobou úloh prvního řádu, až po kinetiky simultánní.

Podmínky testování

Testované kinetické reakce řádové i simultánní pro porovnání s analytickými předpoklady jsou testovány v programech s časovým krokem vždy tak, aby úsek, ve kterém proběhne podstatná část chemické kinetiky rozdělily na n dílů.

Velikost diskretizace v jednotlivých úlohách bude porovnávána jako počet kroku, které rozdělují interval mezi nulovým časem a poločasem kinetické reakce. K tomuto účelu bude nutné vždy analyticky či numerický vyjádřit poločas dané reakce (nejčastěji k té složce, která se vyskytuje na levé straně jejího diferenciálního tvaru) a pak vzít nejbližší celé číslo zaokrouhlené dolů (či číslo samotné), ve kterém je ještě výsledek analytického řešení pro zvolenou látku

$$c_i(\tau) \le c_i(\tau_{1/2}),$$
 (7.1)

které daný poločas přísluší. Další možností je hledat takový čas, kdy rozsah kinetické reakce postoupí o

$$\xi_i(\tau) = (\xi_i^0 + c_i/2) \tag{7.2}$$

a najít jemu odpovídající počet kroků. Na základě hodnoty počtu kroků do reakčního

poločasu můžeme též stanovit parametr $h/\tau_{1/2}$.¹

Za pomocí těchto ukazatelů pak bude diskutováno, zdali takto rozdělený interval hledaného řešení kinetické reakce je dostatečnou aproximaci řešení přesného. Kriterium pro program *Semchem*, na základě zjištěných přesností úloh s proměnným krokem, bude pro implicitní metodu "kinetika" taková přípustná hodnota koncentrace, aby

$$c_i(\tau) = \left(\tilde{c}_i(\tau) \pm (\Delta_i).\tilde{c}_i(\tau)\right),\tag{7.3}$$

kde \tilde{c}_i prohlásíme přesným analytickým či analyticko-numerickým řešením kinetické rovnice příslušné látky v čase τ . Hodnotu Δ_i si pro implicitní metodu položíme $\Delta_i = 0.03$. Pro Runge-Kuttovu metodu a lichoběžníkovou metodu pak budeme požadovat takovou přesnost, aby $\Delta_i = 0.001$.

Ve výpočtech budeme výhradně porovnávat hodnotu 100 δ

$$100\delta(\tau) = 100 \frac{|c_i(\tau) - \tilde{c}_i(\tau)|}{\tilde{c}_i(\tau)} [\%]$$
(7.4)

Potom pro takto zvolená Δ_i , dostaneme pro implicitní metodu hodnotu $100\delta(\tau) = 3\%$ a pro RK, a lichoběžníkovou metodu $100\delta(\tau) = 0.1\%$.

Pokud nějaký výsledek bude mimo stanovená kritéria, výpočet opakujeme pro větší počet kroků a posoudíme vliv většího numerického dělení hledaného intervalu, nebo výpočet neopakujeme a stane se předmětem diskuse o vlivu takto zvolené diskretizace na přesnost výpočtu. Druhý postup jde ve smyslu takových výpočtů, při kterých předem nevíme, jak velký krok a kolik časových kroků pro výpočet zvolíme. V mnoha výpočtech použitý počet kroků n=100 by byl v případě neznámého průběhu reakce, či složitější simultánní reakce v mnoha ohledech nevyhovující a v tomto případě se doporučuje volit n alespoň o řád větší (n=1000). Nižší počet je mnohdy stanoven pro možné grafické zpracovaní průběhu i na základě skutečnosti, že dané průběhy umíme přesně určit analytickým výpočtem, či s dostatečnou přesností numerickým dosazením do analyticko-integrálních tvarů, jinými slovy, že máme dobrou představu o průběhu reakce.

7.2 Jednoduché kinetiky

7.2.1 Kinetická úloha 1. řádu

Reakční schéma

$$CH2=CH-O-CH=CH2(g) (A) \rightarrow CH2=CH2(g) (B) + CH3CHO(g) (C)$$

Pro rychlostní konstantu rozkladu *divinyletheru* na *ethylen* a *acetaldehyd* byla při teplotě 530 °C zjištěna hodnota rychlostní konstanty 0,3289 s⁻¹. Úloha byla převzata z [8]. Analytický výpočet

$$-\frac{dc_{\rm A}}{d\tau} = k \, c_A \tag{7.5}$$

¹Další možností pro výpočet diskretizačních parametrů je vyjít z hodnoty zvolené délky kroku h a pro získanou hodnotu $\tau_{1/2}$.

$c_A(0)$ (i)	0.004
$c_A(0)$ (ii)	0.002
$c_B(0)$	0.000
$c_C(0)$	0.000
T [K]	803.15
k	0.3289

Tabulka 7.1: Počáteční podmínky testovací kinetické úlohy 1. řádu. Hodnoty c_i jsou uvedeny v mol.dm⁻³.

$\tau_{1/2}$	$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$
$2,\!1075$	0,0475	21,075

Tabulka 7.2: Tabulka diskretizačních parametrů testovací úlohy prvního řádu.

$$c_{\rm A}(\tau) = c_A^0 . e^{-(k\tau)}$$
(7.6)

$$\xi(\tau) = c_A^0 - c_A(\tau) \tag{7.7}$$

Z rovnice látkové bilance

$$c_B(\tau) = c_B^0 + \xi(\tau), \ c_C(\tau) = c_C^0 + \xi(\tau)$$
(7.8)

Pro poločas reakce

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{2c_A^0}{c_A^0} = \frac{1}{k} \ln 2 \tag{7.9}$$

a pro vypočet

$$h/\tau_{1/2} = \frac{\Delta t}{\tau_{1/2}} = \frac{h}{\tau_{1/2}} \tag{7.10}$$

Numerický výpočet pomocí programů byl prováděn s hodnotami h=0.1s v rozsahu $t \in \langle 0, 10 \rangle s$, s celkovým počtem kroků sledovaného intervalu n = 100.

Potom pro počet kroků diskretizace do času $\tau_{1/2}$:

$$h/\tau_{1/2} = \frac{\Delta t}{\tau_{1/2}} = \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/2}n(\tau_{1/2})} = \frac{1}{n_{\tau 0.5}} \Rightarrow n(\tau_{1/2}) = \left(\frac{1}{h/\tau_{1/2}}\right)_{r_0},$$
(7.11)

kde r_0 značí zaokrouhlení dolů na celé číslo, my budeme parametr $n(\tau_{1/2})$ uvádět pro čísla nezaokrouhlena.

Ukázka části vstupního souboru programů Optimalizace

ROZPUSTENE LATKY: *C4H6O -0.0D0 C2H2 -0.0D0 C2H4O -0.0D0*

KINETICKE REAKCE: (C4H6O,dt) =-0.3289D0*(C4H6O,1)

výpočet	t [s]	c_A (i)	$c_A(\mathrm{ii})$	ξ_1	ξ_2	$100\delta i [\%]$	$100\delta ii [\%]$
poč.podm.	0	4,0000E-03	2,0000E-03	0,0000E+00	0,0000E+00	-	-
Analytický	1.0	2,8789E-03	1,4394E-03	1,1211E-03	5,6057E-04	0,000	0,000
Sem_kinet	1.0	2,9195E-03	1,4598E-03	1,0805E-03	5,4025E-04	1,412	1,412
Sem_Pkinet	1.0	2,8789E-03	1,4394E-03	1,1211E-03	5,6057E-04	0,000	0,000
Optimal.	1.0	2,8788E-03	1,4394E-03	1,1212E-03	5,6061E-04	0,003	0,003

Tabulka 7.3: Výsledky analytického výpočtu a výpočtů programů v čase t=1.0 s. Výsledky koncentrací mají rozměr molarit.

Vstupní potenciály látek $\mu_i=0.0~(\forall i)$ v souboru jsou z důvodu dosažení pouze kinetické reakce.

Tvar kinetické reakce pro program Semchem a metodu "kinetika":

[REAKCE_1] Typ_reakce = Kinetika Stechiometrie = -1 1 1 0 Kinet_konst = 0.3289 Kinet_mocniny = 1 0 0 Stechiometrie odpovídá látkám (CH2=CH-O-CH=CH2, CH2=CH2, CH3CHO, H2O)

Pro zvolenou délku kroku časové diskretizace splňuje výpočet programu Semchem ve zvoleném čase a vzhledem ke zkoumané složce zadané kriterium přesnosti pro implicitní metodu "kinetika" i pro Runge-Kuttovu metodu "pomalá kinetika". Pro výpočet za pomocí metody optimalizačního programu je hodnota $100\delta = 0.1\%$ pro takto zvolenou diskretizaci kinetické úlohy také bohatě splněna. To, že je zadaná hladina přesnosti splněna pro jeden čas a jedinou složku, ještě ovšem neznamená, že je splněna v celém rozsahu a ve všech složkách výchozích látek i produktů.

K účelu posouzení, zdali je tomu tak i v celém rozsahu a pro všechny v reakci zastoupené látky, bychom museli vyjádřit námi definovanou procentuální odchylku, či odchylku absolutní (pokud bychom si jí zvolili jako vstupní kriterium přesnosti) ve všech i = 1...nčasech a zároveň přes všechny látky ve zkoumané kinetické reakci.

My se pro další hodnocení zaměříme vždy na jednu složku, nejčastěji složku výchozí (A) a na procentuální odchylku v jedné, či více bodových hodnotách času. Na jejím základě pak budeme vyhodnocovat splnění, či nesplnění kriteria a případně možnost zlepšení výsledku pro jiný časový krok. Z tabulky výsledných hodnot numerických výpočtů je patrné, že pro různé počáteční podmínky sledované látky A je diskutovaná procentuální numerická odchylka příslušné metody totožná.

7.2.2 Kinetická úloha 2.řádu

Schéma reakce

$\rm NO2C6H4COOC2H5 + OH(-) \rightarrow \rm NO2C6H4COO(-) + C2H5OH$

Hydrolýza *ethylnitrobenzoátu* hydroxylovými i
onty při teplotě 15°C pro *i*) stejné počáteční koncentrace obou výcho
zích složek (0,005 mol.dm⁻³) a pro *ii*) proměnné počáteční



Obrázek 7.1: Porovnání analytického průběhu kinetické reakce 1. řádu výchozích látek a produktů s výpočtem programů.

koncentrace výchozích složek (0,005 a 0,0025 mol.dm⁻³) pro zjištěnou rychlostní konstantu reakce 2.řádu $k = 0.0815 \text{ mol}^{-1} \text{kg.s}^{-1}$. Úloha byla převzata z [8].

Analytické řešení

(i)

$$c_A^0 = c_B^0$$
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^2 \Rightarrow \frac{1}{c_A(\tau)} = \frac{1}{c_A^0} + k\tau c_A(\tau) = \frac{c_A^0}{1 + c_A^0 k\tau}$$
(7.12)

Potom

$$\xi(\tau) = c_A^0 - c_A(\tau), \ c_B(\tau) = c_A(\tau), \ c_C(\tau) = c_C^0 + \xi(\tau), \ c_D(\tau) = c_D^0 + \xi(\tau)$$
(7.13)

(ii)

$$c_A^0 <> c_B^0$$
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B \tag{7.14}$$

$$k\tau = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \ln\left(\frac{c_B^0 c_A}{c_A^0 c_B}\right) = \frac{1}{(c_A^0 - c_B^0)} \ln\left(\frac{c_B^0 (c_A^0 - \xi(\tau))}{c_A^0 (c_B^0 - \xi(\tau))}\right) = k\tau$$
(7.15)

poč_pod.	i	ii
$c_A(0)$	0.005	0.005
$c_B(0)$	0.005	0.0025
$c_C(0)$	0.000	0.000
$c_D(0)$	0.000	0.000
k	0.0815	0.0815

Tabulka 7.4: Počáteční podmínky testovací kinetické úlohy 2. řádu. Hodnoty látkového množství složek jsou v tabulce uvedeny v jednotkách mol.kg⁻¹.

$$\xi(\tau) = c_B^0 c_A^0 \frac{1 - \exp\left(k(c_A^0 - c_B^0)\tau\right)}{c_B^0 - c_A^0 \exp\left(k(c_A^0 - c_B^0)\tau\right)}$$
(7.16)

Potom stejně jako v případě rovnice (7.13)

$$c_A(\tau) = c_A^0 - \xi(\tau), \ c_B(\tau) = c_B^0 - \xi(\tau), \ c_C(\tau) = c_c^0 + \xi(\tau), \ c_D(\tau) = c_D^0 + \xi(\tau)$$
(7.17)

Pro poločas reakce počátečních podmínek (i)

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_A^0} \tag{7.18}$$

Pro poločas reakce počátečních podmínek (ii),je-li $c^0_A>c^0_B$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(c_B^0 - c_A^0)} \ln\left(\frac{c_A^0}{(2c_A^0 - c_B^0)}\right)$$
(7.19)

Pro velikost diskretizačního kroku h = 100 s a pro celkové n = 100 rozdělující zkoumaný interval dostaneme hodnoty parametrů:

poč.p.	$ au_{1/2}$	$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$
i	$2453,\!99$	0,0408	$24,\!54$
ii	1990,01	$0,\!0503$	$19,\!90$

Tabulka 7.5: Tabulka diskretizačních parametrů testovací úlohy druhého řádu pro počáteční podmínky i. a ii.

Parametr celkového počtu kroků má povětšinou informativní charakter a vypovídá o tom, jak velký časový úsek byl sledován. Pro výpočet parametrů tabulky (7.5) i těchto parametrů pro úlohy další, vycházíme většinou z hodnoty délky kroku h.

Při sestavování vstupního souboru programu Optimalizace se vyskytla potíž v tom, že v případě tvaru kinetické reakce:

KINETICKE REAKCE: (NO2C6H4COOC2H,dt) = -0.0815D0*(NO2C6H4COOC2H,1)*(OH-1,1)

program nedává správné výsledky a je nutno vstupní látky (komponenty) substituovat

výpočet	t[s]	$c_{A,B}$	ξ_1	c_A	c_B	ξ_2	$100\delta_i$	$100\delta_{ii}$
poč.pod.	0.0	5,0000E-03	0,0000E+00	5,0000E-03	2,5000E-03	0,0000E+00	-	-
Analyt	1000	3,5524E-03	1,4476E-03	4,2218E-03	1,7218E-03	7,7822E-04	0,00	0,00
Sem_kin	1000	3,5863E-03	1,4137E-03	4,2373E-03	1,7373E-03	7,6268E-04	0,96	0,37
Sem_Pkin	1000	3,5524E-03	1,4476E-03	4,2218E-03	1,7218E-03	7,7822E-04	0,00	0,00
Optimal.	1000	3,5518E-03	1,4482E-03	4,2216E-03	1,7216E-03	7,7843E-04	0,02	0,00

Tabulka 7.6: Výsledky analytického výpočtu a výpočtů programů v čase t =1000 s. Výsledky koncentrací mají rozměr molarit.

Substituce

AB=NO2C6H4COOC2H5, C-1=OH-1, A-1=NO2C6H4COO-1, BC=C2H5OH

Potom tvar kinetické reakce uvozený klíčovým slovem programu již vede na očekávané hodnoty blízké analytickým předpokladům.

KINETICKE REAKCE:

 $(AB,dt) = -0.0815D0^{*}(C-1,1)^{*}(AB,1)$

Pro zvolenou délku kroku časové diskretizace splňuje výpočet programů ve zvoleném čase a vzhledem ke zkoumané složce pro počáteční podmínky (i) a (ii) zadanou hladinu přesnosti.

Z výsledků výpočtu programů je patrné, že různé počáteční podmínky ovlivňují narozdíl od předchozí reakce velikost zkoumané odchylky složky A. Je to vlivem pozměněného diferenciálního předpisu, který v sobě zahrnuje dvě látky od sebe různých koncentrací. Vlivem toho je pokles výchozí složky i nárůst produktu méně dynamický a konec reakce nastane v okamžiku limitního vymizení složky menší koncentrace. Pozvolnější pokles zkoumané látky, spolu s omezením nezápornosti druhé z výchozích látek vede na menší hodnoty gradientu reakce a tím i nutně k menší numerické odchylce od přesného řešení.

7.2.3 Kinetická úloha 3.řádu

Reakce

$$2$$
FeCl3(A) + SnCl2(B) \rightarrow 2FeCl2 (C) + SnCl4 (D)

Pro reakci probíhající ve vodném roztoku při 25 °C byla určena rychlostní konstanta třetího řádu vzhledem ke složce A. Ta byla experimentálně stanovena na hodnotu $k_A = 28,38 \text{ [mol}^{-2} \text{ dm}^{3/2} \text{ min}^{-1}]$. Počáteční koncentrace FeCl3 je 0,05 mol.dm⁻³ a SnCl2 0,06 mol.dm⁻³. Úloha je obdobou úlohy převzaté z [9].

Analytické diferenciální tvary kinetické rovnice

$$-\frac{dc_{\rm A}}{d\tau} = k_A c_A^2 c_B \tag{7.20}$$

$$2\frac{d\xi}{d\tau} = k_A (c_A^0 - 2\xi)^2 (c_B^0 - \xi)$$
(7.21)



Obrázek 7.2: Porovnání analytického průběhu kinetické reakce 2. řádu vstupních látek a produktů s výsledky metod programů.

$$c_A(\tau) = c_A^0 - 2\xi(\tau), \ c_B(\tau) = c_B^0 - \xi(\tau), \ c_C(\tau) = c_C^0 + 2\xi(\tau), \ c_D(\tau) = c_D^0 - \xi(\tau)$$
(7.22)

Analytické integrální tvary řešení

$$k_A \tau = \frac{1}{(2c_B^0 - c_A^0)} \left(\frac{1}{c_A^0 - 2\xi(\tau)} - \frac{1}{c_A^0} \right) + \frac{1}{(2c_B^0 - c_A^0)^2} \ln \left(\frac{c_B^0(c_A^0 - 2\xi(\tau))}{c_A^0(c_B^0 - \xi(\tau))} \right)$$
(7.23)

Řešíme numericky, kdy hledáme takové $\xi(\tau)$, aby platilo

$$\left(k_{A}\tau - \frac{1}{(2c_{B}^{0} - c_{A}^{0})}\left(\frac{1}{c_{A}^{0} - 2\xi(\tau)} - \frac{1}{c_{A}^{0}}\right) + \frac{1}{(2c_{B}^{0} - c_{A}^{0})^{2}}\ln\left(\frac{c_{B}^{0}(c_{A}^{0} - 2\xi(\tau))}{c_{A}^{0}(c_{B}^{0} - \xi(\tau))}\right)\right) \leq \varepsilon(\tau)$$
(7.24)

Pro poločas reakce, hledáme numericky takové $\xi(\tau)$, aby

$$c_A(\tau) = c_A^0 + \nu_A \xi(\tau) = c_A^0 - 2\xi(\tau) = \frac{1}{2}c_A^0 \Rightarrow \xi(\tau) = \frac{1}{4}c_A^0$$
(7.25)

Po dosazení do (7.23) dostaneme

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_A} \left(\frac{1}{(2c_B^0 - c_A^0)} \left(\frac{1}{c_A^0 - 2\frac{1}{4}c_A^0} - \frac{1}{c_{a0}} \right) + \frac{1}{(2c_B^0 - c_A^0)^2} \ln \left(\frac{c_B^0(c_B^0 - 2\frac{1}{4}c_A^0)}{c_A^0(c_B^0 - \frac{1}{4}c_A^0)} \right) \right)$$
(7.26)

$c_A(0)$	0,05
$c_B(0)$	0,06
$c_C(0)$	0,00
$c_D(0)$	0,00
k_A	$28,\!38$

Tabulka 7.7: Počáteční podmínky testovací kinetické úlohy 3. řádu. Hodnoty látkových množství mají rozměr molarit (mol.dm $^{-3})$

Po vyřešení dostane hodnotu $\tau_{1/2}=6.763$ min.

Pro posouzení přesnosti výpočtu se budeme zajímat například o čas $t=10~{\rm min}.$

t [min]	c_A	c_B	ξ_1	$ \varepsilon $	c_C	c_D
0.0	5.000E-02	6.000E-02	0.000E + 00	0.000E + 00	0.000E + 00	0.000E + 00
10.0	2.479E-02	4.740E-02	1.260 E-02	7.000E-06	2.521E-02	1.260E-02

Tabulka 7.8: Výsledky analytických výpočtů v čase t =10.0 min. Hodnota ε představuje odchylku numerického řešení analytického integrálního tvaru (7.23) pro stanovení rozsahu reakce. Veličiny c_i a ξ_1 jsou uvedeny v jednotkách mol.dm⁻³

$ au_{1/2}$	$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$
6,7629	$0,\!14786$	6,7629

Tabulka 7.9: Tabulka diskretizačních parametrů testovací úlohy třetího řádu. Pro výpočet se vyšlo z délky délku kroku h = 1 min a hodnoty n=1000 pro zkoumání intervalu kinetické reakce.

Program Semchem viz (tab.7.10) nesplňuje v čase 10 min pro délku kroku h = 1 min zadané 3-procentní kritérium pro metodu "kinetika". Pro takto zvolenou velikost kroku není ani splněno kriterium přesnosti programu chemické optimalizace. Chceme-li zlepšit přesnost výsledku pro výpočet za pomocí obou metod, potom musíme zkrátit délku kroku.

Pro délku kroku $h{=}0.5$ min odpovídají hodnoty

$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$
0,07393	$13,\!5259$

A po výpočtu dostaneme zpřesněná numerická řešení tabulky (7.11).

Pro poloviční diskretizační krok (h = 0.5 min) jsou již vzhledem ke složce A v zkoumaném čase slněna kritéria zadané odchylky obou programů.

výpočet	t [min]	c_A	c_B	ξ_1	c_C	c_D	$100\delta[\%]$
poč.podm.	0.0	5,0000E-02	6,0000E-02	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	-
Analyt	10,0	2,0614E-02	4,5307E-02	1,4693E-02	2,9386E-02	1,4693E-02	0,00
Sem_kin	10,0	2,1674E-02	4,5837E-02	1,4163E-02	2,8326E-02	1,4163E-02	5,14
Sem_Pkin	10,0	2,0614E-02	4,5307E-02	1,4693E-02	2,9386E-02	1,4693E-02	0,00
Optimal.	10,0	2,0543E-02	4,5271E-02	1,4729E-02	2,9457E-02	1,4729E-02	0,34

Tabulka 7.10: Výsledky analytického výpočtu a výpočtů programů testovací kinetické úlohy 3.řádu v časet =10 min, s krokem $h{=}1.0$ min

výpočet	t [min]	c_A	c_B	ξ_1	c_C	c_D	$100\delta[\%]$
poč.podm.	0.0	5,0000E-02	6,0000E-02	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	-
Analyt	10,0	2,0614E-02	4,5307E-02	1,4693E-02	2,9386E-02	1,4693E-02	0,00
Sem_kin	10,0	2,1158E-02	4,5579E-02	1,4421E-02	2,8842E-02	1,4421E-02	2,64
Sem_Pkin	10,0	2,0614E-02	4,5307E-02	1,4693E-02	2,9386E-02	1,4693E-02	0,00
Optimal.	10,0	2,0596E-02	4,5298E-02	1,4702E-02	2,9404E-02	1,4702E-02	0,09

Tabulka 7.11: Výsledky analytického výpočtu a výpočtů programů v čase t =10 min s polovičním krokem.



Obrázek 7.3: Analyticko-numerický výpočet průběhu látek pro kinetickou reakci 3. řádu v porovnání s výsledky programů pro délku kroku h = 1min.

7.2.4 Závěry jednoduchých reakcí

V této kapitole se při testování řádových kinetik prokázaly závěry vyplývající z testování s proměnným krokem kapitoly 6. Tedy, že numerická přesnost testovaných kinetik, pokud zvolíme pro metody vyšší úměrnosti diskretizační chyby než O(h) dostatečný a v porovnání s implicitní metodou zanedbatelný počet kroků, je jen nepatrně ovlivněna svým řádem. Mnohem významněji je přesnost ovlivněna hodnotami počátečních podmínek. Pro stejné počáteční podmínky všech v diferenciální rovnici zastoupených látek je numerická odchylka v podstatě totožná. Naproti tomu, různé počáteční koncentrace látek vedou na změnu dynamiky reakce i na hodnotu, na které se zkoumaná látka limitně ustaluje. To vede na změnu rychlosti poklesu či nárůstu (gradientu) zkoumané složky reakce a tím je i ovlivněna numerická přesnost. To podtrhuje i z testování vyplývající skutečnost, že numerická odchylka je významně ovlivněna časovou diskretizace největšího gradientu reakce. Tedy pro reakce stejných řádu a stejných počátečních podmínek a při stejně zvolené časově škále, jež bude numericky dělena, lze pro dvě navzájem odlišné hodnoty rychlostních konstant očekávat i výrazně odlišné hodnoty numerické chyby. Odlišnost je v tomto případě mnohem větší, než kdybychom sledovali dvě podobně rychle se ustalující kinetické reakce proměnných řádů.

Z testování kinetik s proměnným řádem, jež jsou součástí CD přílohy, bylo při pozorování maxima procentuální odchylky numerického výpočtu zjištěno, že není ve shodě s odchylkou absolutní. Ta klesá vlivem postupného "přimykání" numerického řešení k analytickému vlivem klesajícího gradientu (rychlosti změny) reakce. Tato odchylka je však pro stanovení procentuální odchylky dělena stále menšími hodnotami. To vede na její v mnoha případech stálý nárůst. My se však většinou zajímáme o přesnost v průběhu kinetické reakce. Při takových změnách, jež jsou z hlediska proběhnutí kinetické reakce již minimální, lze tyto reakce z důvodu jejich zanedbatelného pokroku nahradit reakcemi rovnovážnými.

7.3 Simultánní kinetické reakce

O simultánních reakcích mluvíme tehdy, běží-li v systému více reakcí, které mají společnou alespoň jednu látku. V případě simultánních chemických reakcí předpokládáme, že v systému probíhají minimálně dvě chemické reakce, či jediná reakce vratná.

7.3.1 Simultánní kinetická reakce následná

Reakční schéma

Cl-C2H4-S-C2H4Cl (A) $\rightarrow k_1$ Cl-C2H4-S-C2H4-OH (B) $\rightarrow k_2$ HO-C2H4-S-C2H4-OH (C)

Hydrolýza 2,2'- dichlordiethylsulfidu (yperit) ve vodě při pH od 2 do 10 hydrolyzuje pseudomonomolekulárními reakcemi I. řádu na neškodný dihydroxyderivát. Při teplotě 20°C byly zjištěny rychlostní konstanty $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.26 \text{ min}^{-1}$. Úloha byla převzata z [9].

Zápis kinetických reakcí (obě reakce prvého řádu)

$$A \to^{k_1} B \to^{k_2} \tag{7.27}$$

$c_A(0)$	0.05
$c_B(0)$	0
$c_C(0)$	0
k_1	0.16
k_2	0.26

Tabulka 7.12: Počáteční podmínky následné kinetické rekce. Látková množství jsou uvedena v molalitách (mol.kg⁻¹)

Tvary rovnic

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A, \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B, \frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B$$
(7.28)

Analytické integrální řešení

$$c_A = c_A^0 \exp(-k_1 \tau)$$
 (7.29)

$$c_B = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau) \right]$$
(7.30)

$$c_C = c_A^0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \tau) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \tau) \right], \text{ nebo } c_C = c_A^0 - (c_A + c_B)$$
(7.31)

Pro poločas reakce vhledem ke složce A z diferenciálního tvaru vyplývá, že

$$\tau_{1/2(A)} = \frac{\ln(2)}{k_A} = \frac{\ln(2)}{k_1} \tag{7.32}$$

$ au_{1/2}$	$h/ au_{1/2}$	$n(au_{1/2})$
$4,\!33$	0,02	$43,\!32$

Tabulka 7.13: Tabulka diskretizačních parametrů simultánní následné testovací úlohy pro velikost kroku h = 0.1 min a celkový počet kroků n = 100

U tohoto typu kinetických reakcí si pro správný výpočet optimalizačního přístupu musíme uvědomit, jak pro modelovaní chemických reakcí pracuje.

Program chemické optimalizace neřeší soustavy diferenciálních rovnic, ale optimalizační úlohu s vazbami, proto pokud bychom využili zadání pouze ve formě :

ROZPUSTENE LATKY: A -0.0D0 B -0.0D0 C -0.0D0KINETICKE REAKCE: $(A,dt) = -0.16D0^*(A,1)$ $(B,dt) = +0.16D0^*(A,1) - 0.26D0^*(B,1)$ $(C,dt) = +0.26D0^*(B,1)$

výpočet	t [min]	c_A	c_B	c_C	δ	$100\delta[\%]$
Analytický	1	4,2607E-02	6,4874E-03	9,0543E-04	0,0000E+00	0,00
kinetika	1	4,2660E-02	6,3853E-03	9,5492E-04	5,2611E-05	0,12
Pkinetika	1	4,2607E-02	6,4874E-03	9,0543E-04	5,5169E-10	0,00
Optimaliz	1	4,2607E-02	6,4880E-03	9,0491E-04	1,4545E-07	0,00

Tabulka 7.14: Shrnutí výsledků následné reakce analytického řešení, metod programu Semchem a výstup relevantních proměnných programu Optimalizace v čase 1 minuta. Koncentrace látek mají rozměr mol.kg⁻¹.

Pak by takto definovaný vstupní soubor nevedl na správnost obdržených výsledků, protože zákony zachování, které jsou v něm implementovány by nutily systém, aby zůstal v počátečním stavu, zatímco diferenciální rovnice by ho naopak nutili, aby se v něm něco začalo dít. S takto definované vstupy, bychom měli 3 lineární podmínky a tři diferenciální podmínky pro pouhé 3 proměnné, čímž by vzniknul systém, který nemá řešení.

Proto, jsme museli zadání vstupního soboru přeformulovat a pomocným látkám přiřadit takovou počáteční molalitu, která při splnění rovnic látkové bilance zajišťuje nezápornost látkového množství.

ROZPUSTENE LATKY:

A -0.0D0 B -0.0D0 C -0.0D0 AD -0.0D0 BE -0.0D0 CF -0.0D0 D -0.0D0 F -0.0D0

Přeformulované zadání vstupního souboru nemá vliv na diferenciální rovnice a zároveň umožňuje splnění příslušných zákonů zachování. Výsledky pro relevantní proměnné optimalizačního programu jsou pak již odpovídající analytickému řešení.

Kompletní vstupy kinetických reakcí programůOptimalizace a Semchem, lze nalézt naCD.

Výsledky programů a jejich metod jsou vzhledem k velkému počtu kroků $n(\tau_{1/2})$ v testovaném čase velmi přesné. V tabulce (7.14) je pro porovnání uvedena i hodnota absolutní odchylky

$$\bar{\delta}(\tau) = |c_i(\tau) - \tilde{c}_i(\tau)| \tag{7.33}$$

Vysvětlení absolutního rozdílu δ :

Diskretizací přesného řešení se na počátku reakce absolutní odchylka kumuluje vlivem velké změny koncentrace v čase odpovídající levé straně předpisu diferenciální rovnice. Postupným průběhem reakce doprovázenou jejím poklesem se absolutní odchylka snižuje a

hledané numerické řešení se postupně "přimyká" přesnému. Minimální bude stejně jako při diskretizaci analytického řešení v nulové derivaci tedy ve chvíli kdy je produkt A v počátečních podmínkách, či ve chvíli kdy zcela vymizí. Maximum absolutní numerické odchylky je těžko odhadnutelné a mění se s řádem reakce.

Vysvětlení procentuálního rozdílu 100 δ :

Tato hodnota je vlivem času reakce rostoucí, protože pokles absolutního rozdílu je pomalejší než pokles látky A (pokles látky klesá vždy z mocninou kinetické rekce naproti tomu pokles absolutního rozdílu je odvislý od poklesu její derivace. U produktů půjde procentuální odchylka od přesného řešení v čase opačným směrem, tedy klesající z maximálních hodnot (chyba ač zpočátku malá je dělena hodnotami blízkými nule). Vyjadřování procentuální odchylky je tedy výhodnější používat jen v *i*-tém čase pro porovnání vlivu velikosti diskretizace na přesnost řešení. Z tabulky (7.14) je patrná očekávaná skutečnost, že největší absolutní odchylka je pro implicitní metodu.



Obrázek 7.4: Průběh analytického výpočtu následné testovací kinetické reakce a výpočtu za pomocí obou programů.

7.3.2 Simultánní kinetická reakce následná (2)

Uvažujme modelovou kinetiku čtyř následných reakcí obecných látek se stejnými hodnotami kinetických konstant. Kinetická konstanta k má hodnotu $k = 7,7 \text{ min}^{-1}$. Úloha je alternací úlohy převzaté z [9].

Pro čtyři obecné následné reakce různých kinetických konstant

$$A \rightarrow_{k_1} B \rightarrow_{k_2} C \rightarrow_{k_3} D \rightarrow_{k_4} E$$
,

jsou tvary diferenciálních rovnic

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A, \ \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B, \ \frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_B - k_3 c_C, \ \frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_C - k_4 c_D, \ \frac{dc_E}{d\tau} = k_4 c_D$$
(7.34)

Je-li $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = k$, potom

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A, \frac{dc_B}{d\tau} = k (c_A - c_B), \frac{dc_C}{d\tau} = k (c_B - c_C), \frac{dc_D}{d\tau} = k (c_C - c_D), \frac{dc_E}{d\tau} = k c_D \quad (7.35)$$

$c_A(0)$	0.002
$c_B(0)$	0.000
$c_C(0)$	0.000
$c_D(0)$	0.000
$c_E(0)$	0.000
k	7.7

Tabulka 7.15: Počáteční podmínky následné kinetické reakce (2). Hodnoty c_i jsou vyjádřeny v molalitách.

Analytické řešení soustavy kinetických rovnic (integrální tvary)

$$c_A(\tau) = c_A^0 \exp(-k\tau) \tag{7.36}$$

$$c_B(\tau) = c_A^0 k\tau \exp(-k\tau) \tag{7.37}$$

$$c_C(\tau) = (1/2) c_A^0(k\tau)^2 \exp(-k\tau)$$
(7.38)

$$c_D(\tau) = (1/6) c_A^0(k\tau)^3 \exp(-k\tau)$$
(7.39)

$$c_E(\tau) = c_A^0 - c_A(\tau) - c_B(\tau) - c_C(\tau) - c_D(\tau)$$
(7.40)

Pro poločas reakce vhledem ke složce A z diferenciálního tvaru opět vyplývá, že poločas reakce složky je prvního řádu.

h	$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$
0.01	$0,\!12$	$9,\!00$
0.005	0,06	18,00

Tabulka 7.16: Tabulka diskretizačních parametrů následné simultánní testovací reakce (2), s poločasem reakce složky A $\tau_{1/2}{=}0{,}09$ min



Obrázek 7.5: Analytické řešení průběhu následné kinetické reakce.

výpočet	t [min]	c_A	c_B	c_C	c_D	c_E	$100\delta[\%]$
poč.pod.	0	2,0000E-03	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,0000E+00	0,00
Analyt.	0,2	4,2876E-04	6,6029E-04	5,0843E-04	2,6099E-04	1,4153E-04	0,00
kinetika	0,2	4,5367E-04	6,5116E-04	4,8840E-04	2,5460E-04	1,5217E-04	5,81
Pkinetika	0,2	4,2876E-04	6,6029E-04	5,0843E-04	2,6099E-04	1,4153E-04	0,00
Optimal.	0,2	4,2844E-04	6,6077E-04	5,0857E-04	2,6077E-04	1,4145E-04	0,08

Tabulka 7.17: Shrnutí výsledků molalit látek a procentuální odchylky ve zvoleném čase s $h{=}0.01~{\rm min}$

Pro metodu "kinetika" není v testovaném čase (t=0.2min) s $h{=}0.01$ min splněno kriterium přesnosti. Návrh na zlepšení je alespoň dvakráte zvednout počet kroků pro tuto metodu.

výpočet	t [min]	c_A	c_B	c_C	c_D	c_E	$100\delta[\%]$
kinetika	0,2	4,4077E-04	6,5552E-04	4,9792E-04	2,5795E-04	1,4785E-04	2,80
Optimal.	0,2	4,2868E-04	6,6041E-04	5,0846E-04	2,6094E-04	1,4151E-04	0,02

Potom pro poloviční délku kroku :

Tabulka 7.18: Zpřesnění metod pro výsledky molalit látek a procentuální odchylky ve vybraném čase s $h{=}0.005$

Pro porovnání je v tabulce (7.18) uvedena hodnota výpočtu optimalizačního programu pro poloviční délku kroku. Zlepšení, jež nastalo u implicitní metody v hledaném čase t = 0.2 min, nezaručuje ovšem zadanou přesnost v celém rozsahu.

Pro výpočet například v čase blízkému vymizení výchozí složky.

výpočet	t [min]	c_A	c_B	c_C	c_D	c_E	$100\delta[\%]$
Analytický	1,0	9,0565E-07	6,9735E-06	2,6848E-05	6,8910E-05	1,8964E-03	-
kinetika	1,0	1,0381E-06	7,7161E-06	2,8805E-05	7,2010E-05	1,8904E-03	14,619
Optimal.	1,0	9,0479E-07	6,9695E-06	2,6840E-05	6,8902E-05	1,8964E-03	0,095

Tabulka 7.19: Výsledky metod programů v čase blízkém vymizení s $h{=}0.005$

V tomto případě je těsně splněna zadaná přesnost u lichoběžníkové metody programu optimalizačního přístupu. U implicitní metody "kinetika" není ani při zvýšeném n splněna požadovaná přesnost z důvodu nízkých koncentrací v definici procentuální odchylky 100δ .

Ta vede na vysokou procentuální odchylku a nesplnění zadané přesnosti. Většinou nás ovšem při kinetických reakcích zajímá koncentrace látky v jejím průběhu a nikoliv blízko svého ustálení. Kinetické reakce, ve kterých se na sledované škále zanedbatelně mění koncentrace látek, lze velmi dobře modelovat reakcemi rovnovážnými.

Při konfrontaci hodnoty obdržené odchylky z průběhem odchylky pro proměnný krok diskretizace v grafu závislosti $\delta = \delta(n)$ kapitoly 6 je patrné, že tato následná kinetika jeví horší přesnost než přesnost největšího zkoumaného řádu jednoduché kinetiky. Pokud budeme dále sledovat tuto reakci pro různě velký časový krok, dostaneme pro *implicitní* metodu hodnoty:

$n(\tau_{1/2})$	$100\delta[\%]$
4,50	$11,\!400$
9,00	$5,\!810$
18,00	2,800
45,00	$1,\!195$
90,00	0,525

Tabulka 7.20: Hodnoty počtu kroků do poločasu simultánní reakce a velikost procentuální odchylky pro $h \in \{0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001\}.$



Obrázek 7.6: Numerická procentuální odchylka řešení průběhu následné kinetické reakce pro proměnný počet kroků v porovnání s řádovými kinetikami 1-4. řádu implicitní metody.

Pokud tyto hodnoty pro porovnání vyneseme se závislostí $\delta = \delta(n)$ pro proměnnou diskretizaci vybraných řádových kinetik, dostaneme se nad křivku nejméně z hlediska procentuální odchylky přesné kinetiky 4.řádu.

7.3.3 Simultánní kinetická reakce bočná

Kyselina octová se za vysoké teploty rozkládá současně podle rovnic:

CH3COOH (A)
$$\rightarrow_{k_1}$$
 CH4 (B) + CO2 (C)
CH3COOH (A) \rightarrow_{k_2} CH2CO (D) + H2O (E)

Rychlostní konstanty uvedených reakcí při 1189 K jsou
 $k_1=3.74~{\rm s}^{-1}$ a $k_2=4.65~{\rm s}^{-1}.$ Úloha je alternací úlohy uvedené v
 [10] .

Zápis kinetických reakcí

$$A \to^{k_1} R A \to^{k_2} S \tag{7.41}$$

Kde z počátečních podmínek a z rovnic lákové bilance: $\mathbf{B} = \mathbf{C} = \mathbf{R}, \, \mathbf{D} = \mathbf{E} = \mathbf{S}$.
$c_A(0)$	0.01
$c_B(0)$	0.00
$c_C(0)$	0.00
$c_D(0)$	0.00
$c_E(0)$	0.00
k_1	3.74
k_2	4.65

Tabulka 7.21: Počáteční podmínky bočné kinetické reakce. Hodnoty počátečních koncentrací jsou uvedeny v jednotkách mol.kg⁻¹.

Tvary rovnic

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = (k_1 + k_1)c_A, \frac{dc_R}{d\tau} = k_1c_A, \frac{dc_S}{d\tau} = k_2c_A$$
(7.42)

Analytické řešení integrálních forem

$$c_A(\tau) = c_A^0 \exp\left[-(k_1 + k_2)\tau\right]$$
(7.43)

$$c_R(\tau) = c_R^0 + c_A^0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - \exp\left[-(k_1 + k_2)\tau\right] \right\}$$
(7.44)

$$c_S(\tau) = c_S^0 + c_A^0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} \left\{ 1 - \exp\left[-(k_1 + k_2)\tau \right] \right\}$$
(7.45)

Pro poločas následné reakce vzhledem k výchozí složce CH3COOH

$$\frac{1}{2}c_A^0 = c_A^0 \exp\left[-(k_1 + k_2)\tau_{1/2}\right]$$
(7.46)

$$\tau_{1/2} = -\frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln\left(\frac{1}{2}\right) \tag{7.47}$$

$ au_{1/2}$	$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$	$ \varepsilon $
0,08262	$0,\!121$	8,262	5,398E-12

Tabulka 7.22: Tabulka diskretizačních parametrů bočné simultánní reakce a pro velikost kroku $h=0.05~{\rm s}$ a celkový počet kroků n=200

výpočet	t [s]	c_A	$c_{B,C}$	$c_{D,E}$	$100\delta[\%]$
Analytický	0.08	5,1109E-03	2,1794E-03	2,7097E-03	-
kinetika	0.08	5,1983E-03	2,1405E-03	2,1405E-03	1,71
Pkinetika	0.08	5,1109E-03	2,1794E-03	2,7097E-03	0,00
Optimal	0.08	5,1104E-03	2,1796E-03	2,7099E-03	0,01

Tabulka 7.23: Shrnutí výsledků analytického řešení a výpočtů programů simultánní kinetické reakce bočné. Rozměry koncentrací jsou opět v mol.kg $^{-1}$



Obrázek 7.7: Průběh analytického řešení v porovnání s výsledky obou programů pro bočnou simultánní testovací kinetiku.

Pro metodu implicitní časové diskretizace "kinetika" programu Semchem je v čase t = 0.08 s splněna zadaná přesnost, při parametru $h/\tau_{1/2} = 0.121$ a jemu odpovídajícímu počtu kroků do poločasu reakce $n(\tau_{1/2}) = 8.26$. I pro relativně nízké $n(\tau_{1/2})$ jsou výsledky RK metody a lichoběžníkové metody bočné reakce v hledaném čase velmi přesné.

7.3.4 Vratná reakce, esterifikace

Esterifikace 48%
ního vodného roztoku ethanolu (C2H5OH) mravenčí kyselinou.

Reakční schéma

C2H5OH + HCOOH(A)
$$k_2 \leftrightarrow k_1$$
 HCOOC2H5(R) + H2O

Při teplotě 24,2 °C byla stanovena hodnota rychlostní konstanty přímé reakce, $k_1 = 1,85.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, a pro opačný směr reakce při stejné teplotě $k_2 = 1,78.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Reakce probíhá v nadbytku 48-mi procentního ethanolu. Množství ethanolu a vody je proti množství mravenčí kyseliny tak velké, že relativní změny jejich koncentrací v průběhu reakce jsou téměř zanedbatelné. Počáteční koncentrace kyseliny mravenčí je 0,074 mol.kg⁻¹. Úloha byla převzata z [11] .

Diferenciální tvary kinetických rovnic

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dc_R}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_R \tag{7.48}$$

$c_A(0)$	0.074
$c_R(0)$	0.000
k_1	0.00185
k_2	0.00178

Tabulka 7.24: Počáteční hodnoty molalit vstupních látek a hodnoty kinetických konstant vratné esterifikační reakce.

Integrální tvary

$$c_A(\tau) = \left(\frac{c_A^0}{k_1 + k_2}\right) k_1 \exp[-(k_1 + k_2)\tau] + k_2$$
(7.49)

S využitím

$$c_A(\tau) = c_A^0 + \xi(\tau) , \ c_R(\tau) = c_R^0 + \xi(\tau)$$
 (7.50)

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{d\xi}{d\tau} = k_1(c_A^0 - \xi) - k_2(c_R^0 + \xi)$$
(7.51)

Rozsah kinetické reakce lze určit ze vztahu

$$\xi(\tau) = \left(\frac{k_1 c_A^0 - k_2 c_R^0}{k_1 + k_2}\right) \left(1 - \exp[-\tau (k_1 + k_2)]\right), \tag{7.52}$$

nebo výpočtem

$$\xi(\tau) = c_A(\tau) - c_A^0 \tag{7.53}$$

Pro limitní (rovnovážný) případ

$$c_A(\infty) = \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) c_A^0 \ \lim(\tau \to \infty) \tag{7.54}$$

$$\xi(\infty)_{c_R^0 = 0} = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right) c_A^0 \, \lim(\tau \to \infty) \tag{7.55}$$

$$\frac{c_R(\infty)}{c_A(\infty)} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\xi(\infty)}{c_A^0 - \xi(\infty)} = K$$
(7.56)

Řešením

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,00185}{0,00178} = 1,03933 \tag{7.57}$$

$$\xi(\infty)_{c_R^0 = 0} = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2}\right) c_A^0 = \frac{0,00185}{0,00185 + 0,00178} 0,074 = 3,771.10^{-2}$$
(7.58)

Ze vztahů je patrné, že je vratná reakce v čase ustálení je ekvivalentní chemické rovnováze. Pro určení Gibbsovy reakční energie

$$\Delta G_r = -RT \ln K = -8,314(273,15+24,2) \ln(1,03933) = -95,36 J$$
(7.59)

K	1,0393		
$\xi(\infty)$	3,771E-02		
ΔG_r	-95,36		
$c_2 (\infty)$	3,629E-02		

Tabulka 7.25: Shrnutí výsledků limitních (rovnovážných) případů.

A pro koncentraci složky A v rovnovážném ustálení

$$c_A(\infty) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_A^0 = \frac{0,00178}{0,00185 + 0,00178} 0,074 = 3,629.10^{-2}$$
(7.60)

Ve výpočtech numerických metod této úlohy se budeme zajímat jednak o čas, kdy se výchozí látka i produkty rovnají, i o některý čas na intervalu mezi tímto časem rovnosti a počátečními podmínkami.

K určení času rovnosti výchozí látky a produktu vyjdeme z

$$c_R = c_A \Rightarrow c_A^0 - \xi(\tau) = c_R^0 + \xi(\tau) \Rightarrow \xi(\tau) = \frac{1}{2}c_A^0$$
 (7.61)

Dosadíme do rovnice (7.49). Potom

$$\tau_{(c_A=c_R)} = -\frac{1}{(k_1+k_2)} \ln\left(1 - \frac{1}{2}c_A^0\left(\frac{k_1+k_2}{k_1c_A^0 - k_2c_R^0}\right)\right)$$
(7.62)

$$\tau_{(c_A=c_R)} = -\frac{1}{(0,00185+0,00178)} \ln\left(1-3,700.10^{-2}\left(\frac{0,00185+0,00178}{0,00185.0,074-0,00178.0}\right)\right) = 1093,001^{*2}$$
(7.63)

 \mathbf{a}

$$\tau_{(c_A=c_R)} \approx 1093 \text{ min}$$
, kde $\xi(\tau) = \frac{1}{2}c_A^0 = 3,700.10^{-2} \text{mol.kg}^{-1}$. (7.64)

Pro poločas vratné reakce vyjdeme z

$$c_A(\tau_{1/2}) = c_A^0 - \xi(\tau_{1/2}) = c_A^0 - \frac{1}{2}\xi(\infty), \text{ kde } \xi(\infty) = 3.771.10^{-3}$$
(7.65)

a po numerickém dosazení $L{=}P$ s využitím (7.52)

$$c_A^0 - \frac{1}{2}\xi(\infty) = \left(\frac{c_A^0}{k_1 + k_2}\right) k_1 \exp[-(k_1 + k_2)\tau_{1/2}] + k_2, \tag{7.66}$$

Pro nalezení látkového množství v čase rovnosti výchozí látky a produktu, jsme zvolili takové numerické dělení intervalu kinetické reakce, že porovnávané diskretizační parametry nabývají hodnot $h/\tau_{1/2} = 0.059$, $n(\tau_{1/2}) = 16.98$.

²pro K=1 je $\tau_{(c_A=c_R)} = \infty$

$ au_{1/2}$	$h/ au_{1/2}$	$n(\tau_{1/2})$	$ \varepsilon $
$185,\!581$	$0,\!054$	$18,\!56$	3,71E-04

Tabulka 7.26: Tabulka diskretizačních parametrů vratné esterifikační reakce pro h = 10min a celkový počet kroků n = 100, ε je hodnota odchylky numerického dosazení pro získání hodnoty $\tau_{1/2}$.

výpočet	t [min]	c_A	c_R	ξ	$100\delta[\%]$
poč.podm.	0.0	7,4000E-02	0,0000E+00	0,0000E+00	-
Analytický	240.0	5,2068E-02	2,1932E-02	2,1932E-02	0,00
kinetika	240.0	5,2303E-02	2,1697E-02	2,1697E-02	0,45
Pkinetika	240.0	5,2068E-02	2,1932E-02	2,1932E-02	0,00
Optimal	240.0	5,2066E-02	2,1934E-02	2,1934E-02	0,00

Tabulka 7.27: Shrnutí výsledků vratné kinetické reakce v uvažovaném čase t=240.0min. Výsledky koncentrací mají rozměr molalit.



Obrázek 7.8: Výpočty programů a jejich metod v porovnání s analytickým řešením průběhu esterifikační kinetické reakce.

Výsledky programů esterifikační reakce prohlásíme vzhledem k možnostem numerických metod za přesné.

výpočet	t [min]	c_A	c_R	ξ	$100\delta[\%]$
poč.podm.	0.0	7,4000E-02	0,0000E+00	0,0000E+00	-
Analytický	1093.0	3,7000E-02	3,7000E-02	3,7000E-02	0,00
kinetika	1093.0	3,7058E-02	$3,\!6942\text{E-}02$	3,6942E-02	0,16
P_kinetika	1093.0	3,7000E-02	3,7000E-02	3,7000E-02	0,00
Optimal.	1093.0	3,7000E-02	3,7000E-02	3,7000E-02	0,00

Tabulka 7.28: V	Výsledky vratné	esterifikační kinetické	reakce v čase $c_A = c_R$
-----------------	-----------------	-------------------------	---------------------------

7.3.5 Závěry simultánních reakcí

O numerické přesnosti simultánních kinetik vyjma následných lze říci, že nevykazují horší přesnost než jednoduchá kinetika čtvrtému řádu, jež byla testována v kapitole 6 pro proměnný krok diskretizace.

Následná simultánní reakce čtvrtého stupně pro zvolený diskretizační krok vykazovala o poznání větší odchylku od přesného výpočtu než tato jednoduchá kinetika. U druhé z následných testovaných kinetik nebyla vzhledem k vysokému počtu kroků do poločasu reakce výraznější odchylka pozorovatelná.

7.4 Časová náročnost vybraných testovacích úloh

úloha	řád	$delta_T$	n_kroků	$\operatorname{\check{c}asvyp}(i)$	${ m \check{c}as_vyp}({\it ii})$	$\check{\mathrm{cas}}_{-}\mathrm{vyp}(\mathit{iii})$
		0.01	10000	-	14,759	16,630
2.I	0.	0.1	1000	-	$1,\!473$	$1,\!671$
		1	100	-	$0,\!150$	0,167
		0.001	10000	13,016	13,984	16,861
2.II.	I.	0.01	1000	1,265	$1,\!387$	$1,\!654$
		0.1	100	$0,\!147$	0,164	0,166
		1	10000	$12,\!965$	$14,\!271$	$17,\!593$
2.III	II.	10	1000	$1,\!479$	$1,\!459$	1,739
		100	100	$0,\!172$	$0,\!16$	$0,\!176$
		0.01	10000	15,730	14,541	17,864
2.IV	III.	0.1	1000	$1,\!662$	$1,\!458$	1,783
		1	100	0,232	$0,\!175$	$0,\!182$
1.vi		0.1	10000	19,737	14,911	17,982
	IV.	1	1000	2,048	$1,\!471$	1,819
		10	100	$0,\!248$	$0,\!175$	$0,\!186$

7.4.1 Řádové kinetiky

Tabulka 7.29: Tabulka časové náročnosti výpočtu kinetických reakcí testovaných programů na vybraných řádových úlohách.

V tabulce jsou uvedeny názvy úloh, jak je lze nalézt na přiloženém CD. Označení ($i\!)$ a

(ii)odpovídá metodám programu Semchem "kinetika" a "pomalá kinetika" a (iii) je výpočet za pomocí programu Optimalizace. Čas je v tabulce uveden v sekundách.

Pro úlohu 2. II kinetiky druhého řádu se stejnými počátečními podmínkami výchozích látek, jež je i součásti vybraných úloh této kapitoly, je výsledek "pomalé kinetiky" v čase 100 s a pro složku NO2C6H4COOC2H5 s počtem kroků n=100 pro celý hledaný interval (10000s) naprosto shodný s analytickým řešením 4.804228e-03 na platném počtu číslic výstupního formátu čísla. Naproti tomu je výsledek metody kinetika i pro stonásobný počet kroků (10000) stále na platném počtu číslic rozdílný (4.804220e-03). Tedy potřebujemeli k získání takto přesného výsledku pro RK metodu ~0.160 sekund, tak pro implicitní metodu ani po ~13 sekundách nedosáhneme absolutní shody. Je to dáno již diskutovanou asymptotickou přesností této metody. Pro program optimalizace pak pro n=100 dosáhneme minimální 0.003% odchylky od přesného řešení. Tuto hodnotu lze nazvat přesným řešením.

S tabulky (7.29) je vidět nepatrný nárůst časové náročnosti pro RK metodu programu *Semchem* i pro metodu lichoběžníkového pravidla optimalizačního programu s rostoucím řádem kinetické reakce. U metody implicitní časové diskretizace je tato závislost již patrnější. Vzhledem k malému nárůstu výpočetní náročnosti i k přesnosti řešení, bych zvolil pro čistě kinetické reakce RK metodu, či pro připuštění minimální a jistě zanedbatelné odchylky metodu programu *Optimalizace*. Výhodnou implicitní metody je její zmíněná spojená implementace s výpočtem chemické rovnováhy. Pro tuto metodu se nepodařilo obdržet relevantní výsledky kinetické reakce nultého řádu. Z grafu (Obr.7.9) lze závislost času výpočtu na počtu kroků prohlásit za lineární.

úloha	typ	delta_T	n_kroků	$\check{\mathrm{cas}}_{-}\mathrm{vyp}(\mathit{i})$	$\check{\mathrm{cas}}_{-}\mathrm{vyp}(\mathit{ii})$	$\check{\mathrm{cas}}_{-}\mathrm{vyp}(\mathit{iii})$
		0.001	10000	$13,\!697$	14,314	20,167
3.I	následná	0.01	1000	1,507	$1,\!450$	1,978
		0.1	100	$0,\!201$	$0,\!158$	$0,\!199$
		0.0001	10000	29,523	15,415	25,706
3.II	násled. (2)	0.001	1000	$4,\!234$	1,562	2,563
		0.01	100	0,714	$0,\!180$	0,264
		0.001	10000	13,728	14,218	17,864
3.III	bočná	0.01	1000	$1,\!360$	$1,\!499$	1,799
		0.1	100	$0,\!225$	0,201	$0,\!185$
		0.001	10000	12,793	$14,\!455$	17,286
3.IV	vratná(2r)	0.01	1000	$1,\!401$	$1,\!485$	$1,\!669$
		0.1	100	$0,\!185$	$0,\!172$	0,169
3.V		0.1	10000	12,870	14,104	17,191
	esterif.	1	1000	$1,\!398$	$1,\!433$	$1,\!689$
		10	100	0,165	0,166	0,165

7.4.2 Simultánní kinetiky

Tabulka 7.30: Tabulka časové náročnosti výpočtu kinetických reakcí testovaných programů na vybraných simultánních úlohách



Obrázek 7.9: Průběh časové náročnosti řádových kinetik RK a lichoběžníkové metody programů.

Z tabulky (7.30) je patrné, že ač je "pomalá kinetika" o mnoho přesnější metodou, je rychlost výpočtu v případě následných reakcí rychlejší implicitní metody "kinetika". Rozdíl výpočetní náročnosti obou metod je pro tento druh simultánních reakcí již znatelný, největší pak u nejnáročnější testované následné reakce čtvrtého stupně. Pro ostatní testované simultánní reakce je čas vypočtu dané metody velmi blízký a srovnatelný s řádovými kinetikami.

U tohoto druhu kinetik je stejně jako v případě kinetik jednoduchých velice dobře splněn lineární předpoklad časové závislosti výpočtu na počtu kroků diskretizace (obr.7.10).

7.5 Závěry kinetických reakcí

Kinetické reakce byly testovány pro proměnnou délku kroku a pro pevnou hodnotu poločasu reakce. Při tomto testování se na vybraných kinetikách ukázal vliv proměnné diskretizace i vliv řádu zkoumané reakce. Při testování konkrétních jednoduchých kinetik se potvrdilo, že je jejich numerická přesnost jen nepatrně ovlivněna řádem reakce. Mnohem významněji je přesnost ovlivněna hodnotami počátečních koncentrací látek, vedoucích na odlišné diferenciální tvary kinetik. Numerická přesnost je dále významně ovlivněna časovou diskretizací největšího gradientu reakce.

 ${\bf Z}$ testovaní simultánních reakcí vyplynulo, že tyto reakce vyjma následných nevykazují



Obrázek 7.10: Průběh časové náročnosti simultánních kinetik RK metody a lichoběžníkové metody.

horší numerickou přesnost, než jednoduchá kinetika čtvrtého řádu. U tohoto typu reakcí je nutné odchylku minimalizovat větším počtem kroků pro dělení zkoumaného intervalu.

Závěry pro implicitní metodu "kinetika"

Metoda je výhodná pro svojí implementaci zahrnující rovnovážné případy i lineární (předem odhadnutelnou) závislost numerické diskretizační chyby na velikosti zvoleného kroku. Úměrnost sh je pro větší hodnoty h výhodnější, avšak přesného řešení se u této metody dosahuje jen stěží a limitně s počtem diskretizačních kroků. U testování vybraných úloh pro časovou náročnost se projevila závislost rychlosti výpočtu na řádu jednoduchých kinetik, u simultánních reakcí pak byla pozorována největší spotřeba výpočetního času u reakcí následných. Je to dáno tím, že je tato metoda v programu implementovaná právě s rovnovážnými reakcemi metodou dělení operátoru [4]. Implicitnost metody spojená s řešením soustavy nelineárních algebraických rovnic v každém časovém podkroku pak zvyšuje složitost úlohy.

Vzhledem k uvedeným skutečnostem lze metodu využít v případě nižších řádu a pro nenásledné simultánní reakce nižšího stupně, nebo tam, kde je předem znám, či očekáván průběh kinetické reakce.

Závěry pro Runge-Kuttovu metodu "pomalá kinetika"

Tato RK metoda je čtvrtého řádu, kde chyba diskretizace je úměrná s řádem čtvrté mocniny délky kroku. Metoda se pro námi testované kinetiky jeví natolik přesná, že i při malém počtu kroků, či v případě, že krok nezvolíme příliš nevhodně, lze od ní téměř s jistotou očekávat přesné, či velmi přesné řešení.

Výhodnou metody je též její výpočetní rychlost a malá závislost na řádu jednoduchých kinetik. U simultánních je pak téměř nezávislá na druhu a stupni reakce. Stupeň simultánní reakce se vztahuje na konkrétní typ a například u reakce následné znamená velikost řetězce následných reakcí, u bočných pak do kolika směru se výchozí látka, či látky dělí. Tuto metodu dávající přesné a rychlé výsledky lze doporučit pro reakce u níž nevíme jak velký je poločas reakce, či neznáme dobu za kterou proběhne její podstatná část, či u složitějších simultánních reakcí, kdy není ani možné odhadnout výsledný průběh reakce. V těchto případech se zmíněné přednosti metody projeví naplno.

Tato metoda je v programu *Semchem* implementována pro řešení čistě kinetických reakcí a je oddělena od vypočtu rovnováhy. To jí naopak od implicitní metody znevýhodňuje v případě, že požadujeme naráz splnění rovnovážných i kinetických rovnic.

Závěry pro lichoběžníkovou metodu optimalizačního programu

Metoda je něčím mezi implicitní metodou a RK metodou čtvrtého řádu. Blíže má svojí přesností k RK metodě čtvrtého řádu. U této metody byla prokázána úměrnost chyby diskretizace^{*3} s O(h^3). Při testování řádových kinetik s proměnným krokem se ukázalo, že s touto metodou lze dosáhnou uspokojivé jednoprocentní odchylky od přesného řešení v závislosti na řádu reakce pro přibližně 5-10 diskretizačních kroků do poločasu reakce.

Tato skutečnost tuto metodu řádí z hlediska testovaných kinetik mezi velmi přesné i pro simultánní reakce. Absolutní shody s přesným analytickým řešením se dosahuje při relativně větším počtu kroků, i přesto převažuje klad minimální odchylky pro malé hodnoty n. U metody lze naopak pozorovat větší časovou náročnost pro zvyšující se řád reakce, u simultánních pak při reakcích následných. Rychlost výpočtu je však i přesto srovnatelná s oběma předešlými metodami. Celkově lze říci, že i navzdory tomu, že je metoda implementována tak, že je volána za pomocí vnější *dll* funkce, jedná se o řešení poměrně efektivní i přesné.

 $^{^{3*}}$ V testovacích úlohách se až na kinetiku 1.
řádu implicitní metody neprojevil pro zvolenou velikos
thvliv zaokrouhlovací chyby}

Závěr

Záměrem diplomové práce bylo srovnání dvou přístupů pro modelování chemických reakcí ve vodných roztocích elektrolytů. Při zkoumání rovnovážných případů jimi byly minimalizace *Gibbsovy energie* při splnění omezujících podmínek a přístup vedoucí na soustavy nelineárních rovnic rovnovážných konstant. Postupy první části jsme odhalovali příčiny, jež vedou k jejich vzájemné neekvivalenci.

Výsledkem srovnání přístupů je skutečnost, že minimalizace Gibbsovy energie systému pro potenciály látek mimo standardní stavy a korekci dodatkové Gibbsovy energie s využitím zvolených modelů aktivitních koeficientů představuje narušení platnosti *Gibbs-Duhemových* termodynamických vztahů. Systém byl pro jednoduchost uzavřený, izotermický a izobarický.

Právě koeficienty semi-empirických vztahů, které mají účel nezbytné korekce aktivity funkčně propojují látkové množství s potenciály látek prostřednictvím iontové síly roztoku. Jakoukoliv matematickou operací derivace či integrování narušujeme platnost Gibbs-Duhemových vztahů.

Při minimalizaci Gibbsovy energie bylo prokázáno, že takto zavedená aktivitní korekce, kdy pro nalezení rovnováhy hledáme minimum přes všechny sumy látek a potenciálů, vede k nerovnosti přístupů a nesplnění zmíněných vztahů. U nelineárních rovnic rovnovážných konstant je korekce provedena až na úrovni samotných potenciálů po slnění termodynamických předpokladů. Tento přístup je tedy z termodynamického hlediska pro stanovení rovnováhy nenarušen.

I přes prokázanou nerovnost obou přístupů jsou si hodnoty rovnováhy pro odlišné koncentrační podmínky a modely aktivitních koeficientů různě blízké, či vzdálené. Z testovaní vyplynulo, že téměř úplné shody se dosahuje pro jednotkové koeficienty, tedy v případě, že předpokládáme ideální roztok. To však ve vodných roztocích elektrolytů, ve kterých se i při minimální iontové koncentraci projevují elektrostatické síly nepřestavuje dostatečnou aproximaci chemické reality. Předpoklad zavedení jednotkových aktivitních koeficientů je u rozpouštěných látek ekvivalentní standardnímu stavu nekonečného zředění a je tedy možné ho použít pro zanedbatelné molality látek. V tomto případě je pak skutečně dosaženo minimální odchylky mezi přístupy.

Pro vyšší molality iontů je k dosažení lepší shody přístupů výhodnější použít *Daviesův* vztah. Ten má vlivem korekčního členu v průběhu iontové koncentrace proměnnou hodnotu totálního diferenciálu přirozeného logaritmu aktivitního koeficientu podle iontové síly. Přitom pro jejich vyšší hodnoty má tato derivace opačnou tendenci a směřuje postupně k nulové hodnotě.

To má za následek přibližování hodnot látkového množství rovnováhy obou přístupů, protože obecným odvozením bylo zjištěno, že odchylky mezi nimi jsou dány součinem velikosti iontové síly a právě této derivace. Nulovosti hodnoty zmíněné derivace však Daviesův model dosahuje až mimo doporučený rozsah použitelnosti, i tak jsou výsledky odchylek pro vyšší iontové síly roztoku výražně příznivější než u *Debye-Hűckelova* vztahu. Ten dosahuje nulovosti derivace pro limitně nekonečně velkou iontovou sílu a tato postupně klesající hodnota je násobena stále větší hodnotou iontové síly samotné. Odchylka je tedy v případě vyšších molalit iontů výraznější. Pro nižší molality iontové síly dosahují oba zmíněné modely obdobných výsledků a rozdíl mezi nimi je pozorovatelný zhruba od I = 0.05 mol.kg⁻¹. Zkoumaný Debye-Hűckelův model bychom měli používat k zaručení konvergence řešení v oblasti přípustných látkových množství výhradně pro přístup rovnovážných konstant a zároveň pak i pro nižší molality iontů.

K této části dodejme, že se nám podařilo splnit její podstatu. Přístupy byly porovnány, nerovnost prokázána, výsledky interpretovány. Též byly posouzeny vlivy aktivitních modelů i v souvislosti s různými hodnotami molalit iontové síly.

Druhou částí bylo testování programů, které v sobě pro simulování chemických reakcí zahrnují odlišné přístupy zkoumané v první části. Program "Optimalizace" založený na nestechiometrické chemické optimalizaci a program "Semchem" stechiometrického principu soustav nelineárních rovnic. Pro oba programy nyní vyslovíme závěry.

Program nestechiometrické chemické optimalizace

Tento program má v sobě implementován minimalizační přístup spolu s omezujícími podmínkami zobecněných zákonů zachování chemických soustav. Je u něj v jistém a výše popsaném smyslu narušená fyzikální obecnost termodynamických vztahů. Tato skutečnost omezuje jeho použitelnost na nízké molality, kdy se velikost odchylek mezi přístupy dá považovat za minimální a z důvodu jejich potlačení je výhodné pro jakékoliv nezanedbatelné hodnoty molalit iontové síly u něj používat Daviesův vztah. Pokud bychom k tomuto nepřistoupili, hrozí nám pro vyšší molality, že minimum Gibbsovy energie, odpovídající pro zkoumaný izotermicky-izobarický systém rovnováze, nemusí nastat uvnitř přípustné množiny nezáporných molalit. To povede například k tomu, že u výchozí látky, která se ve skutečnosti rozpouští málo, či ekvivalentně je reakce posunuta směrem k této výchozí složce, dojde naproti jakýmkoliv očekáváním k jejímu úplnému vymizí ze systému.

Program je založen na nestechiometrických algoritmech a není tedy nutné vyjmenovávat z hlediska rovnováhy význačné reakce a koeficienty látkové bilance. Postačí nám znalost látek a jejich komponent. To programu umožňuje řešení skutečně reálných chemických soustav. Řešení chemické rovnováhy je navíc ve své implementaci velmi robustní a efektivní, využívající moderních optimalizačních přístupů. Výsledkem je malá časová náročnost výpočtu i přes proměnný počet iterací a výpočet je jen velmi málo závislý na složitosti námi zkoumaných úloh. Optimalizační výpočet sdružující dvě metody VMM a SQP, z nich první je robustní a použitelná do řádu stovek neznámých, což je přesně případ chemických soustav, a slouží k přiblížení řešení. Problém je pak následně zpřesněn druhou z metod metodou kvadratického programování. Pro řešení diferenciálních rovnic kinetických reakcí předepisující kinetiku soustav jednoduchých, či simultánních reakcí se využívá zobecněného lichoběžníkového pravidla s řádem přesnosti O(h^3). To vede na poměrně přesná řešení s minimálními odchylkami od analytických předpokladů již při nízkém počtu kroků, který jsme vztahovali výhradně k poločasu dané reakce, či ekvivalentně při relativně velké délce kroku.

Jedním z problémů kinetických reakcí spojených s nestechiometrickou minimalizací je nejednoznačnost v řešení chemických soustav pro simultánní kinetické reakce. Mějme v sytému dvě rovnice a předpokládáme v něm látky AB, A, B se stejnou počáteční molalitou a rovnice stejných hodnot rychlostních konstant. První rovnice bude jednoduchou a v ní se rozpustí veškerá látka AB na A a B druhá bude obdobou první a v ní se rozpustí veškerá látka A. V druhém případě bude rozpouštěna v první rovnici látka A, v druhé budeme požadovat rozpuštění AB. Tato soustava rovnic by měla vést na stejné výsledky, přesto druhá z rovnic nemůže být za předpokladu bilanční rovnice A+B=AB z důvodu nedostatku výchozí látky AB splněna. Pro hledání rovnováhy těchto dvou případů nedostaneme stejné hodnoty výsledných molalit. Tento problém bude muset být pro zajištění jednoznačnosti kinetických a potažmo rovnovážných reakcí nestechiometrického přístupu nějakým způsobem ošetřen. Dalším nedostatkem je skutečnost, že pro správné sestavení matice látkové bilance a k získání relevantních výsledků, je nutné složitější zápisy chemických látek vstupního souboru substituovat. K zajištění proměnné délky kroku u kinetických reakcí se využívá vnější dll funkce. I přes tento způsob implementace vnějšího volání, byla zjištěna dobrá výpočetní efektivnost kinetik.

Program na stechiometrickém principu soustav nelineárních rovnic

Program je z hlediska modelování chemických reakcí v souladu s termodynamickými předpoklady. I přesto, že jsou modely aktivitních koeficientů na tento přístup kalibrovány, je jejich uplatnitelnost omezena iontovou silou roztoku a nezahrnují v sobě korekci zohledňující mezimolekulární síly krátkých dosahů pro vyšší látkové koncentrace. Principem je program stechiometrický, což vyžaduje značnou znalost chemických reakcí a pro sestavení reálných úloh pak nesmíme zapomenou uvést jakoukoliv pro rovnováhu zásadní reakci, což je v mnoha případech při velkém množství zastoupených látek velmi složitým úkolem. Přístup nelineárních rovnic nutně vede na soustavu, která je řešena maticovými výpočty Gaussovy eliminace s pivotací pro porovnání levé strany odpovídající proměnnosti látek a pravé pro zadané, či ze slučovacích energii vypočtené hodnoty rovnovážných konstant. Maticové výpočty jsou náročné úměrnosti $O(n^3)$. Tato náročnost znevýhodňuje tento přístup oproti optimalizačním metodám.

Pro hledání rovnováhy iteračního výpočtu je použito Newtonovy metody. Newtonova metoda ovšem není žádným způsobem přiblížena rovnovážnému stavu a je počítána přímo z počátečních podmínek úlohy. To má za následek numerické obtíže, které jsou odstraněny heuristickými postupy viz [4], mající negativní vliv na rychlost výpočtu. Zavedeme-li do výpočtu simulace chemické rovnováhy takové počáteční podmínky, na intervalu mezi výchozím a téměř rovnovážným stavem, snižuje se výpočetní náročnost s postupným přibližováním se rovnovážnému stavu jen nepatrně. Výraznější pokles výpočetní náročnosti, měřené časem a počtem iterací, bylo možné pozorovat až při dostatečné blízkosti samotné rovnováhy. Řešením, kterým se tato práce nezabývá, by bylo najít takový způsob, abychom se v před-iteračním výpočtu dostali velice blízko rovnováze a přitom neporušili rovnice lát-

kové bilance. Tím bychom naplno využili, i přes nelinearitu mnohasložkového systému, rychlou konvergenci Newtonovy metody při blízkosti hledaného řešení.

Výhodou programu je jeho univerzálnost s možnostmi počítat chemickou lineární či nelineární sorpci, radioaktivní rozpad, či přepočet rovnovážných konstant mimo referenční teplotu. Pro výpočet kinetických reakcí pak pracuje se dvěma metodami. Jednou z nich je metoda implicitní časové diskretizace, která je v programu implementována tak, že je v algoritmu spojena s řešením chemické rovnováhy. Tato metoda však kvůli řádu úměrnosti odchylky s délkou diskretizačního kroku vykazuje pomalou asymptotickou přesnost i pro zvyšující se počtem kroků. Lze ji tedy použit především pro nižší řády jednoduchých kinetik a předem odhadnutelné průběhy, či v případě výrazně vyššího počtu kroků. To však nutně povede k celkovému zpomalení výpočtu.

Druhá metoda je čistě kinetickou a je oddělena od výpočtu rovnovážných rovnic. Je jí Runge-Kuttova metoda čtvrtého řádu. V testováních měla velmi vysokou přesnost pro minimální počet kroků do poločasu reakce a na rozdíl od první metody jen minimální nárůst výpočetní náročnosti se vzrůstajícím řádem jednoduchých kinetik včetně nejnáročnějších ze simultánních reakcí, tedy následných. Kinetické reakce vykazují o něco málo rychlejší výpočet oproti prvnímu programu. Program je univerzální též v možnosti řízení ε přesnosti pravé a levé strany chemické rovnováhy, velikosti kroku Newtonovy metody ω , v možnosti zadávat model aktivitních koeficientů, teploty mimo referenční, také umožňuje volit počet podkroků Runge-Kuttovy metody atd.

Celkovým plusem je snadné zadávání všech možných úloh kinetických, rovnovážných, sorbovaných, radioaktivních. Výstupy jsou na rozdíl od prvého programu vypisovány tak, že jsou použitelné k okamžité editaci. I přes zmíněné a v mnoha případech limitující nevýhody přestavuje velmi komplexní řešení.

Praktické výsledky práce

Testování programů bylo podnětem k jejich nezbytným modifikacím. Program stechiometrického přístupu byl mnou rozšířen o Daviesův a jednotkový aktivitní model. Optimalizační program byl jeho autorem Dr. Václavem Fiňkem doplněn o Daviesův model a byla v něm zároveň změněna hladina přesnosti na uživatelem měněnou hodnotu. S tímto je spojena i proměnnost výpočetní náročnosti. Tato modifikace byla vynucena tím, že se u testovacích úloh při konfrontaci s programy jako například *vminteq* viz [12] ukázalo, že původní omezující hodnota látkových množství 1E-12 byla v mnoha případech nedostačující. Také se podařilo zajistit proměnnost délky kroků u optimalizačního přístupu k zpřesnění kinetických reakcí.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému školiteli panu Doc.Ing.Janu Šemberovi, Ph.D. za věnovaný čas a citlivý přístup i kriticky věcné usměrňování.

Chtěl bych poděkovat RNDr. Václavu Fiňkovi, Ph.D za pomoc při problémech spojených s optimalizačním přístupem a za poskytnuté rady i za e-mailovou korespondenci.

Literatura

Chemická rovnováha

- Holub, R.; Voňka, K.: Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav.
 vyd.Praha : Academia, 1984. 139 s.
- [2] Malijevský, A.; Novák, J.; Labík, S.; Malijevská, I.: Breviář fyzikální chemie. 2001, 519s.
- [3] Lukšan, L.: Numerické optimalizační metody, Technical report No. 930, Institute of Computer Science Academy of Sciences of the Czech Republic prosinec 2005, 269 s.
- [4] Šembera, J.; Ehlerová, J.; Šedlbauer, J.: Zpráva VC Pokročilé sanační technologie aprocesy o modulu chemických reakcí a jeho propojení s transportním modulem 2005.
- [5] Šedlbauer, J.: Fyzikální chemie, dostupné na http://www.fp.tul.cz/kch/sedlbauer/
- [6] Finěk, V.: Výpočet chemické rovnováhy, zpráva VC Pokročilé sanační technologie a procesy 2006.
- [7] Gmehling J., Li J., Schiller M.: Ind. Eng. Chem. Res., 32, 178, 1993.

Chemická kinetika

- [8] Kolektiv ústavu fyzikální chemie.: Úlohy z fyzikální chemie Bakalářský kurz
- [9] Labík, S.; Bureš, M.; Chuchvalec, P.; Kolafa, J.; a spol.: Příklady z fyzikální chemie online, odkaz: http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.html
- [10] Kolektiv ústavu fyzikální chemie: Chemická kinetika VŠCHT, odkaz: www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/Kin_pri.pdf
- [11] Rohovec, J.: Anorganická chemie, Katedra anorganické chemie, UK Praha

Reference

[12] Databáze vminteq, odkaz: www.allisongeoscience.com/minteq.htm

- [13]Databáze slop
98.dat Sequential access thermodynamic datafile, odkaz: geopig.asu.edu/supcrt
92_data/slop98.dat
- [14] Šedlbauer, J.: Osobní komunikace.
- [15] Finěk, V.: Osobní komunikace
- [16] Dolina, J.: Testovací úlohy chemické rovnováhy, 2008, příloh
a $CD({\rm soubor Test_ulohy_rovnovaha.}pdf)$
- [17] Dolina, J.: Testovací úlohy kinetických reakcí, 2008, příloh
a $CD({\rm soubor\ Test_ulohy_kinetika.}pdf)$