

数值积分耦合非线性最小二乘法一步确定反应动力学参数

李佳庚*, 普卓玛

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 通过对反应速率方程进行数值积分获得浓度随时间变化的计算值, 采用非线性最小二乘法将计算值与实验值进行拟合, 形成准确快捷地获取反应动力学参数的方法。分别以简单反应和复杂反应为例, 说明该方法的具体实施步骤。该方法可用于动力学相关内容的教学及动力学实验的数据处理, 培养学生采用数学方法处理化学问题的能力。

关键词: 动力学参数; 常微分方程; 数值积分; 最小二乘法

中图分类号: G64; O6

One-Step Determination of Kinetic Parameters via Numerical Integration Coupling Nonlinear Least-Square Method

Jiageng Li*, Putrama

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: We developed a methodology that constructs an optimization function through numerical integration of reaction rate equations, employing nonlinear least-square fitting to reconcile computational predictions with experimental kinetic data. This integrated approach enables simultaneous determination of kinetic parameters with enhanced accuracy and efficiency. Implementation procedures are systematically demonstrated through case studies of both simple and complex reaction systems. The proposed method serves as an effective instructional tool for kinetic theory education and experimental data processing, while cultivating students' competencies in applying mathematical modeling to solve chemical kinetic challenges.

Key Words: Kinetic parameters; Ordinary differential equation; Numerical integration; Least-square method

反应速率常数和反应级数等动力学参数是化学反应最重要的基础数据之一, 可以辅助解析反应机理、指导反应器设计, 对科学研究和工程设计具有重要的意义^[1]。从本科物理化学教学角度来说, 目前获取动力学数据的方法主要有积分法、微分法和半衰期法等, 这些处理方法起源于动力学发展的早期, 存在诸多局限性。例如, 需要人为地假设反应级数进行尝试或采用图解法获得反应速率等, 导致这些方法步骤繁琐、误差较大、且需要较多的实验工作量^[2]。尽管文献中介绍了一些动力学参数获取的新方法^[3], 但仍依赖于图解、尝试及目测等精度不高且工作量较大的步骤。

鉴于目前大多数高校的化学及化工专业的本科生在学习反应动力学之前已开设“程序设计”相关的课程, 并在高等数学中学习了微分方程的基础知识。因此, 从知识储备角度来讲, 学生已有条件使用数学和编程的方法, 并结合实验数据, 更准确、高效地获取反应动力学数据。然而, 部分学生在心理上对数学和编程存在畏难情绪, 且不明确其在化学专业中的实际应用价值。

收稿: 2024-07-24; 录用: 2024-09-18; 网络发表: 2025-03-31

*通讯作者, Email: jiagengli@snnu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22108167)

本文介绍一种采用数值积分耦合非线性最小二乘法一步获得反应级数和反应速率常数的方法，该方法可以避免传统动力学参数估计过程中的人为因素，具有精度高、需要实验数据少、方便快捷等优势。本文将详细说明该方法的原理和实施步骤，并给出原始程序，使学生容易复现。将该方法融入到本科生反应动力学相关内容的教学中，可以培养学生学以致用能力、学科交叉思维以及采用数学和编程的方法解决化学问题的综合能力。

1 方法简介

采用Matlab软件实现数值积分耦合非线性最小二乘法一步获得反应动力学参数的流程如图1所示。采用该方法获取动力学参数之前，首先需根据化学反应的特点选择关键组分。关键组分的选取应遵循以下原则：关键组分的数量应与反应体系包含的反应数相同；关键组分的浓度测定应具有准确性和便捷性；关键组分间应互相独立；每一个关键组分尽可能只在一个反应中出现，此时其消耗或生成速率除以其计量系数则可代表该反应的速率。选定关键组分后，进而根据动力学参数特点设计实验，确定不同工况下关键组分的初始浓度 c_{k0} ，进而在不同工况下进行实验，获得不同时刻关键组分的浓度 $c_{k,t}^{\text{exp}}$ 。

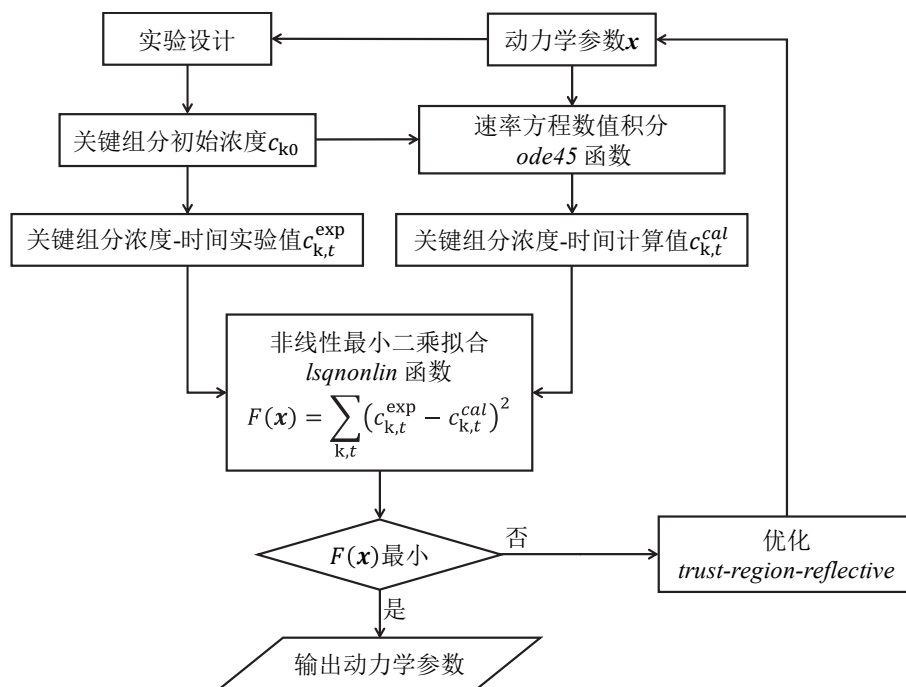


图1 一步法确定动力学参数流程图

具备上述实验数据后，即可采用数值积分耦合非线性最小二乘法一步获得反应动力学参数。首先在某一组特定的动力学参数(x 值)下，以关键组分初始浓度 c_{k0} 为初值，在Matlab中采用基于龙格-库塔法的“*ode45*”函数对反应速率方程进行积分^[4]，计算得到所有实验工况下关键组分浓度 $c_{k,t}^{\text{cal}}$ 随时间的变化。进而采用非线性最小二乘拟合函数“*lsqnonlin*”对关键组分浓度的计算值和实验值进行拟合^[5]。拟合时需构造优化函数 $F(x)$ ，其中自变量 x 为所有待确定动力学参数构成的向量，因变量 $F(x)$ 为在某一组确定的动力学参数(x 值)及所有实验工况下 $c_{k,t}^{\text{cal}}$ 与 $c_{k,t}^{\text{exp}}$ 之差的平方和，即函数 $F(x)$ 可以衡量计算值与实验值的拟合误差。因此，确定动力学参数的过程实际上可以看作寻找一组最优的 x ，使 $F(x)$ 最小的过程，即 $F(x)$ 的非线性最优化过程。采用与“*lsqnonlin*”函数耦合的“*trust-region-reflective*”优化算法实现该最优化过程，最终可得相应的动力学参数。

2 方法举例

下面分别以简单反应和复杂反应为例, 给出数值积分及非线性最小二乘法一步获得动力学参数的详细步骤。

2.1 简单反应

2.1.1 反应方程

采用与文献^[3]中相同的反应体系, A和B在催化剂C的作用下生成P的简单不可逆反应, 其中产物P的初始浓度为0, 反应方程为:



该反应的反应速率与反应物A和B的浓度以及催化剂C的浓度有关, 反应动力学方程为:

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \quad (2)$$

式中, r ——反应速率, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; k ——反应速率常数, $\text{mol}^{1-\alpha-\beta-\gamma}\cdot\text{L}^{-1+\alpha+\beta+\gamma}\cdot\text{min}^{-1}$; c_i ——组分*i*的摩尔浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; α 、 β 、 γ ——反应物A、B及催化剂C的反应级数。其中未知的反应动力学参数(k 、 α 、 β 、 γ)需通过设计实验并对实验数据进行处理获得。以下以简单反应为例介绍采用数值积分及最小二乘法获得动力学参数的详细过程。

2.1.2 基本原理及实验设计

对于简单反应, 可选择任一容易测定的组分作为关键组分, 如组分A为关键组分。当反应过程中组分A的浓度为 c_A 时, 单位体积内的反应进度为 $c_{A0} - c_A$ 。根据化学计量关系, 反应过程中组分B和P的浓度可用 c_A 分别表示为:

$$c_B = c_{B0} - c_{A0} + c_A \quad (3)$$

$$c_P = c_{A0} - c_A \quad (4)$$

催化剂的浓度在反应过程中保持不变, 则:

$$c_C = c_{C0} \quad (5)$$

根据反应速率的定义, 采用关键组分A表示的反应速率为:

$$-\frac{dc_A}{dt} = r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \quad (6)$$

将公式(3)–(5)带入公式(6)可得:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^\alpha (c_{B0} - c_{A0} + c_A)^\beta c_{C0}^\gamma \quad (7)$$

若动力学参数已知, 则上式为关于 c_A 的一阶常微分方程, 由于该方程右边形式较为复杂, 因此难以对该式进行积分获得 c_A 的解析解。为了获得反应速率对不同组分的反应级数, 传统方法需在参考实验工况下, 改变组分A、B、C初始浓度, 测定各组分浓度随时间的变化, 共需要4种实验工况下的浓度-时间实验数据。然而, 在反应进行过程中, 当反应物A的初始浓度变化时, 组分B的浓度随时间的分布规律也会发生变化。因此本方法中, 无需再改变组分B的初始浓度进行实验即可得到动力学数据。最终, 设计实验如表1所示, 即在参考实验工况下(Exp 1), 分别改变组分A(Exp 2)和组分C(Exp 3)的初始浓度, 即可确定所有反应动力学参数。可以看出, 采用本方法进行动力学参数的确定时可减少实验工作量。

表1 实验设计

Exp	$c_{A0}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{B0}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{C0}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
1	1.0	1.0	0.01
2	0.7	1.0	0.01
3	1.0	1.0	0.05

分别在表1所示的三种实验工况下测定反应物A的浓度随时间的变化, 实验数据如表2所示。表2中组分A的浓度变化为通过假定反应动力学参数 $k = 0.6 \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\alpha = \beta = 1$ 以及 $\gamma = 0.5$, 并结合表1中的初始条件, 对反应动力学方程(7)积分得到的未加入误差的计算结果^[5]。进一步采用该实验结果确定动力学参数, 并与假定值对比, 可说明该方法的准确性。

表2 简单反应体系在不同实验工况下得到的组分A的浓度-时间数据^[5]

t/min	$c_A/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		
	Exp 1	Exp 2	Exp 3
0	1	0.7	1
2	0.892	0.623	0.788
6	0.735	0.507	0.554
12	0.581	0.388	0.383
20	0.454	0.286	0.271
30	0.357	0.206	0.199
42	0.284	0.146	0.150
56	0.229	0.102	0.117
72	0.187	0.071	0.093
90	0.156	0.048	0.076

2.1.3 程序设计

采用Matlab软件设计数值积分(*ode45*)和非线性最小二乘法(*lsqnonlin*)耦合的程序, 根据实验测得的不同工况下的 c_A-t 数据, 一步直接拟合得到所有动力学参数, 具体程序代码及说明如表3所示。在执行该程序前, 需将表1中的三列数据分别保存为txt文件并分别命名为c_A0.txt、c_B0.txt和c_C0.txt, 同样将表2中的所有数据保存为txt文件并命名为exp_data.txt, 然后将所有文件放置在Matlab当前工作目录下。通过该程序的运行, 可实现实验数据读入、最小二乘拟合、龙格-库塔法积分、拟合结果输出等功能。

表3 动力学参数拟合程序(Matlab)及说明

程序	说明
function fitting	定义拟合程序fitting
c_A0 = load('c_A0.txt'); c_B0 = load('c_B0.txt'); c_C0 = load('c_C0.txt');	读取表1中各组分的初值, 并分别赋给c_A0、c_B0和c_C0
exp_data = load('exp_data.txt');	读取表2中的实验数据, 赋给exp_data
t = exp_data(:,1); c_A_exp = exp_data(:,2:4);	将表2中的第1列赋给t, 将表2中的2-4列赋给c_A_exp
para = lsqnonlin(@kinetics,ones(1,4),[],[],t,c_A_exp,c_A0,c_B0,c_C0);	采用lsqnonlin函数耦合kinetics函数进行拟合, 动力学参数的初值均为1
fprintf('The kinetic parameters are: \n')	输出The kinetic parameters are:
fprintf('k = %.4f, alpha = %.4f, beta = %.4f, gamma = %.4f \n',para(1:4))	输出四个动力学参数, 保留4位小数
function F = kinetics(para,t,c_A_exp,c_A0,c_B0,c_C0)	定义kinetics函数, 函数值为F
F = [];	定义F的类型为矩阵
for i = 1:3	循环三种实验条件Exp1-Exp3
[t_fit,c_A_fit] = ode45(@(t,c) -para(1)*c^para(2)*(c_B0(i)-c_A0(i)+c)^para(3)*c_C0(i)^para(4),t,c_A0(i);	采用ode45函数对公式(7)进行数值积分, 得到组分A的拟合值c_A_fit
F = [F, c_A_fit-c_A_exp(:,i)];	计算当前实验条件下拟合值与实验值之差, 并添加至矩阵F中
end	循环结束

2.1.4 拟合结果与讨论

在Matlab命令框中运行上述程序(fitting), 输出结果如表4所示, 即采用该方法最终得到的反应动力学方程为

$$r = 0.6004c_A^{0.9988}c_B^{0.9991}c_C^{0.4998} \quad (8)$$

这表明该反应对于组分A和B均为1级反应, 对催化剂C为0.5级反应, 反应动力学常数为 $0.6004 \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以上结果与动力学参数的假定值一致, 也与文献中采用的图形化方法得到的结果一致^[3,6]。

表4 程序输出结果

The kinetic parameters are:
$k = 0.6004, \alpha = 0.9988, \beta = 0.9991, \gamma = 0.4998$

将得到的动力学参数带入公式(7)并对其进行积分, 可计算得到组分A的浓度随时间的变化关系, 并将计算结果与表2中的实验数据进行比较, 结果如图2所示。可以看出, 计算值与实验数据几乎完全吻合。以上结果表明该动力学数据处理方法的准确性, 该方法仅需对反应速率方程做简单处理, 并运行程序即可一步获得所有动力学参数, 更为便捷, 同时所需的实验数据也更少。

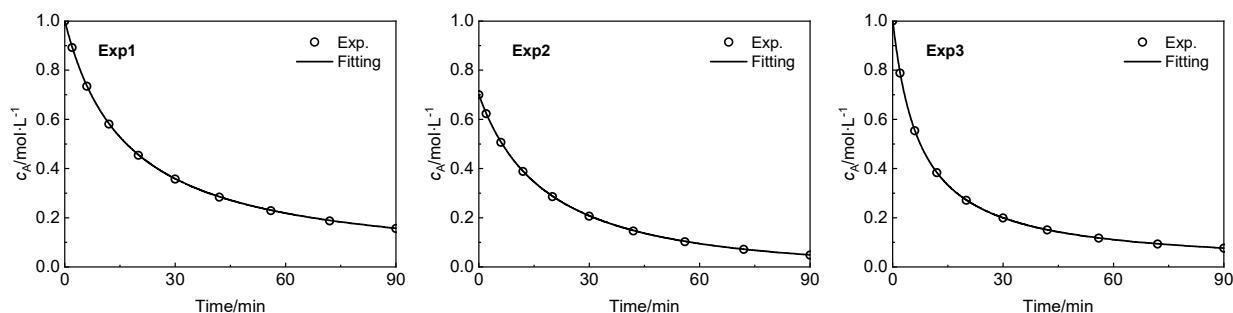
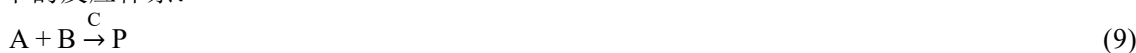


图2 实验和拟合得到的组分A的浓度-时间数据对比

2.2 复杂反应

实际反应体系中的化学反应往往不是单一存在的, 而是存在副反应, 现考虑反应物A和B在催化剂C作用下的反应体系:



该反应体系中的第一步反应与2.1节中的简单反应一致, 第二步反应则是反应物A进一步与第一步反应的产物P在催化剂C的作用下生成D的反应, 其中主产物P和副产物D的初始浓度均为0。该反应体系为一个包含串联、平行反应的复杂反应体系。假设两个反应的反应动力学可分别表示为:

$$r_1 = k_1 c_A^{\alpha_1} c_B^{\beta_1} c_C^{\gamma_1} \quad (11)$$

$$r_2 = k_2 c_A^{\alpha_2} c_P^{\beta_2} c_C^{\gamma_2} \quad (12)$$

由于组分B和组分D仅在一个反应中出现, 因此在组分B和D的浓度易于测定的前提下选择组分B和D为关键组分。当反应过程中组分B和D的浓度分别为 c_B 和 c_D 时, 反应(9)和(10)在单位体积内的反应进度分别为 $c_{B0} - c_B$ 和 c_D , 根据化学计量关系, 其余各组分的浓度为:

$$c_A = c_{A0} - c_{B0} + c_B - c_D \quad (13)$$

$$c_C = c_{C0} \quad (14)$$

$$c_P = c_{B0} - c_B - c_D \quad (15)$$

将各组分浓度带入反应动力学方程中经整理最终可得到如下常微分方程组:

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_1(c_{A0} - c_{B0} + c_B - c_D)^{\alpha_1} c_B^{\beta_1} c_{C0}^{\gamma_1} \quad (16)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2(c_{A0} - c_{B0} + c_B - c_D)^{\alpha_2} (c_{B0} - c_B - c_D)^{\beta_2} c_{C0}^{\gamma_2} \quad (17)$$

为了通过实验测定动力学参数(k_1 、 α_1 、 β_1 、 γ_1 、 k_2 、 α_2 、 β_2 、 γ_2), 传统方法需在实验中分别改变组分A、B、C和P的初始浓度, 因此需要在5种实验工况下进行实验。考虑到当A的初始浓度变化时, 会改变组分B和P的浓度随时间的分布规律, 因此采用本方法时无需再改变B和P的初始浓度进行实验, 即仅需要在3种实验工况下进行实验。因此, 对复杂反应, 其实验设计仍与表1所示的简单反应的实验设计相同。即在参考实验工况(Exp 1)下, 分别改变组分A的初始浓度(Exp 2)和催化剂初始浓度(Exp 3)进行实验。

假定实验测得在不同工况下, 关键组分B和D的浓度随时间的变化如表5所示。表5中的数据为假定动力学参数 $k_1 = 0.6 \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\alpha_1 = \beta_1 = 1$ 、 $\gamma_1 = 0.5$ 、 $k_2 = 0.08 \text{ mol}^{-0.7} \cdot \text{L}^{0.7} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\alpha_2 = 0.8$ 、 $\beta_2 = 0.6$ 、 $\gamma_2 = 0.3$ 时, 并结合表1中的初始条件, 对微分方程组(16)和(17)进行积分得到的未加入误差的结果。

表5 复杂反应体系在不同实验工况下得到的组分B和D的浓度-时间数据

t/min	$c_B/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			$c_D/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 1	Exp 2	Exp 3
0	1	1	1	0	0	0
2	0.893	0.924	0.790	0.006	0.004	0.014
6	0.738	0.809	0.564	0.029	0.018	0.057
12	0.593	0.696	0.412	0.068	0.042	0.113
20	0.480	0.606	0.325	0.114	0.071	0.164
30	0.401	0.542	0.279	0.160	0.098	0.202
42	0.349	0.501	0.257	0.199	0.121	0.226
56	0.317	0.477	0.248	0.230	0.137	0.239
72	0.298	0.465	0.246	0.252	0.147	0.244
90	0.288	0.459	0.245	0.267	0.153	0.245

采用与2.1节类似的方法最终可拟合得到反应动力学方程为公式(18)和(19), 可以看出反应动力学参数与预设值相符。

$$r_1 = 0.5978 c_A^{1.0052} c_B^{1.0097} c_C^{0.4969} \quad (18)$$

$$r_2 = 0.0787 c_A^{0.8003} c_P^{0.5974} c_C^{0.2981} \quad (19)$$

将得到的动力学参数带入方程(16)和(17)中进行积分, 得到关键组分B和D的浓度随时间变化的计算值, 与表5中的实验数据进行比较, 结果如图3所示。可以看出计算值与实验数据完全吻合, 说明拟合方法的准确性。以上结果表明本文采用的动力学参数获取方法可准确获得复杂反应体系的动力学参数, 且适用于非整数级数的反应。

3 教学建议

在基于本文介绍的动力学参数获取方法的教学过程中, 教师可根据课程的学时安排情况, 以正式授课或辅导课的形式开展教学, 计划总学时为2个学时。

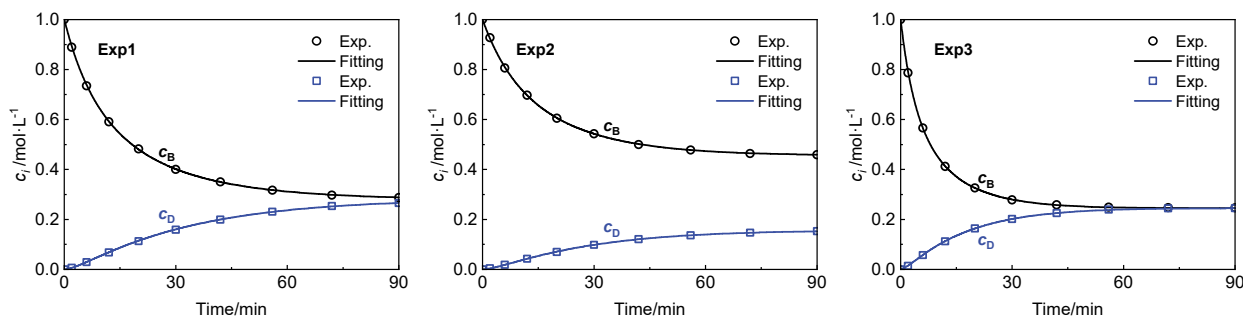


图3 实验和计算得到的组分B和D的浓度-时间数据对比

课前要求学生自学数值积分和非线性最小二乘法的基本概念,了解数值积分中所采用的龙格-库塔法。安装Matlab软件,并通过简单实例^[4,5]学习并掌握“ode45”函数及“lsqnonlin”函数的调用方法,明确函数输入和输出值的物理意义。

课堂上以提问的方式了解学生对自学内容的掌握情况(10 min),按照图1介绍数值积分耦合非线性最小二乘法确定反应动力学参数的基本原理和流程(20 min),以简单反应为例进行关键组分的选取以及关键组分反应速率方程的推导(20 min),程序的讲解和演示(30 min),总结讨论及问题的解答(20 min)。

课后要求学生采用该方法,根据本文给出的复杂反应体系的实验数据,进行关键组分反应动力学方程的推导及程序的编写,最终确定复杂反应体系的动力学参数,与假定值进行比较,并形成书面报告。教师根据报告情况评价学生对该方法的掌握程度,并进行总结反思。

此外,教师可根据实际情况灵活选用其他教学方式,如学生自学或与动力学实验教学结合等。

4 结语

反应速率常数和反应级数等动力学参数具有重要的理论和工程价值,本文结合简单反应体系和复杂反应体系介绍了动力学实验的设计方法,并详细阐述了采用Matlab软件通过数值积分及非线性最小二乘法一步获得动力学参数的具体步骤。与传统方法相比,该方法在实验数据需求较少的情况下,能够快速、准确地获得反应动力学参数,且具有普遍性,对反应动力学教学及动力学实验的数据处理具有重要意义。此外,该方法获取动力学数据时需结合数学推导、编程等技能,将该方法融入到化学化工专业本科生教学中,能够培养学生学科交叉的能力以及采用数学方法解决化学问题的能力,促进学生对化学知识的理解。进一步,该方法还可拓展至更复杂的反应动力学研究领域,供该领域的科研人员参考。

参 考 文 献

- [1] 朱文涛. 物理化学(下册). 北京: 清华大学出版社, 1995, 183-211.
- [2] 张启磊, 查申龙, 马宏亮, 李伶俐, 占生保. 广州化工, 2023, 51 (13), 218.
- [3] 张恒. 大学化学, 2021, 36 (4), 2005032.
- [4] ode45-求解非刚性微分方程-中阶方法. [2024-06-15]. <https://ww2.mathworks.cn/help/matlab/ref/ode45.html>
- [5] lsqnonlin-求解非线性最小二乘(非线性数据拟合)问题. [2024-06-15]. <https://ww2.mathworks.cn/help/optim/ug/lsqnonlin.html>
- [6] Burés, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 2028.