

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по выполнению практических работ
по дисциплине**

Компьютерное моделирование неорганических материалов

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Химия современных материалов и технологий

Ставрополь
2026

Введение

Компьютерная химия — сравнительно молодая область химии, возникшая на стыке химии и компьютерных технологий, основанная на применении теории графов к химическим задачам фундаментального и прикладного характера. Исходя из общего определения химии как науки о веществах и превращениях их друг в друга, можно сказать, что вещества (молекулы) моделируются в компьютерной химии молекулярными графами, а превращения веществ (химические реакции) — формальными операциями с графами. Такой формально-логический подход в ряде случаев заметно упрощает алгоритмизацию химических задач, сводя их к типовым задачам комбинаторики и дискретной математики, и позволяет искать решения с помощью компьютерных программ.

В качестве примера типовых задач компьютерной химии можно назвать следующие: поиск зависимостей типа «структура — свойство»; генерацию наборов химических структур, отвечающих заданным параметрам (составу, наличию функциональных групп и т. д.); перечисление всевозможных химических реакций между заданными реагентами (так называемый «компьютерный синтез») и т. д. Наряду с общими химическими задачами в компьютерной химии существует также большая группа узкоспециальных задач, тесно связанных с задачами химической информатики, например задачи распознавания химических структур при обращении к химическим и физико-химическим базам данных. Эта группа задач, в свою очередь, тесно связана с проблемой изоморфизма графов.

При решении задач компьютерной химии широко используются различные вычислительные методы и операции с топологическими индексами (инвариантами графов). В ряде случаев формально-логический подход расширяется химическими подходами, например в дополнение к топологическим индексам, отражающим строение молекулы, используются электроотрицательности атомов в молекуле, отражающие состав вещества. Методы компьютерной химии часто используются в сочетании с методами квантовой химии, молекулярной механики и др. Для об-

работки результатов вычислительного эксперимента широко применяются методы математической статистики. В некоторых случаях для поиска решений применяются методы искусственного интеллекта.

Особую роль методы компьютерной химии играют в органической химии, что объясняется трудной формализуемостью последней как по сравнению с другими естественными науками, например с физикой, так и по сравнению с другими областями химии, например с неорганической химией. Компьютерная химия имеет большое значение и для многих важнейших областей биохимических исследований, например при решении задач типа «структура — фармакологическая активность», часто в таких исследованиях методы компьютерной химии дополняются методами моделирования, специфическими для молекулярно-биологических систем.

Данные методические указания предназначены для студентов-химиков, изучающих дисциплины «Компьютерная химия», «Компьютерное обеспечение химического анализа». Они направлены в первую очередь на ознакомление обучающихся общедоступным программам ChemOffice и HyperChem как необходимым для написания химических соединений, их редактирования, компьютерного моделирования основных физико-химических свойств, состоят из материалов для выполнения практических и лабораторных работ по дисциплине.

Практическая работа 1 «Введение в теорию
моделирования. Построение модели. Этапы
моделирования.»

Знакомство с программным пакетом ChemOffice. Химический редактор ChemDraw

Программа ChemDraw является компонентом пакета ChemOffice и предназначена для двухмерного рисования, редактирования молекулярных систем. Она позволяет отображать отдельные молекулы и формировать целые многокомпонентные реакции, сложные химические схемы.

Рассмотрим структуру и основные элементы данного химического редактора на примере ChemDraw Ultra 8.0.

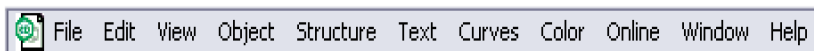
1. Запуск программы

Чтобы запустить программу, зайдите в меню Пуск → Все программы → ChemOffice 2004 → ChemDraw Ultra 8.0

2. Открывается окно программы. Интерфейс и рабочая область программы ChemDraw Ultra 8.0 представлены на рисунках. Важно отметить, что интерфейс программы представлен на английском языке, поэтому для работы понадобится владение элементарными навыками английского языка.

Все представленные на экране элементы пользовательского интерфейса мы разделим следующим образом:

А. Главное меню



Б. Главная панель



На главной панели содержатся средства для редактирования текста, изменения шрифта, размера и цвета шрифта, выравнивания текста. Также здесь расположены кнопки для создания новой страницы, открытия документов ChemDraw, сохранения, печати и изменения масштаба.

Обзор элементов главной панели

Times New Roman 12 **B** *I* U — Элементы управления текстом.

(Formula) — Запись в режиме «формулы» (автоматическая подстановка регистра под цифры (буквы)).

(Subscript, Superscript) — Подстрочный и надстрочный текст.

(Color) — Установка цвета (шрифта, структуры).

(Create New Document) — Создать новый документ.

(Open) — Открыть документ.

(Save) — Сохранить документ.

(Print) — Печать документа.

(Help) — Помощь.

(Undo) — Шаг назад.

(Redo) — Шаг вперёд.

(Cut) — Вырезать.

(Copy) — Копировать.

(Paste) — Вставить.

(Magnify) — Масштаб документа.

(Magnify) — Увеличить масштаб.

(Reduce) — Уменьшить масштаб.

(Clean Up Structure) — Проверка соответствия молекул обычным длинам связей и углам.

(Check Structure) — Проверка выделенной молекулярной структуры на наличие ошибок.

В. Контрольная панель



С помощью контрольной панели осуществляется процесс рисования большинства молекулярных структур.

Обзор элементов контрольной панели

Контрольная панель содержит в себе элементы для создания и редактирования структурных формул.

А. Кнопки  (selection) осуществляют выделение нарисованных молекул или их фрагментов с помощью лассо (lasso) или прямоугольника (marquee).

В. Кнопка  (eraser) удаляет атомы/связи.

С. Кнопки  (bonds) предназначены для добавления связей (названия приведены не по химическому типу, а по виду отображения).

Д. Кнопка  (text) предназначена для ввода текста. Параметры шрифта и индексация настраиваются с помощью главной панели.

Е. Кнопка  (pen) включает режим рисования векторной графики. Сглаженной ломаной линии.

Ф. Добавление всевозможных стрелок производится кнопкой  (arrow).

Г. Кнопка  (orbital) позволяет нарисовать различные электронные орбитали.

Н. Кнопка  (drawing elements) добавляет различные элементы рисования: скобки, плоские фигуры, линии и др.

И. Кнопка  (chemical symbols) позволяет нарисовать особые химические символы (заряды ионов, значки радикалов и прочее)

Ж. Кнопка  (atom-to-atom mapping) отображает соответствие реакционных центров молекул. Поддерживаются только одностадийные реакции.

К. Кнопка  (templates) вызывает конкретное меню заготовок: аминокислот, ароматический циклов, бициклов, конформеров и т. д. Все они могут быть вставлены в вашу работу для экономии времени.

Л. Кнопка  (acyclic chain) создает цепь с указанным числом звеньев.

М. Серия кнопок  (rings) позволяет быстро добавить в вашу работу различные кольца циклоалканов и ароматические кольца.

2. Работа в программе ChemDraw

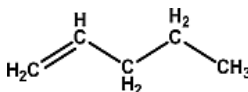
Для изображения необходимой молекулы, например структуры пентена-1, нужно нажать кнопку одинарной связи  и нарисовать «скелет» молекулы. «Скелет» по умолчанию будет содержать атомы углерода в узлах и одинарные связи между ними. На этом этапе молекула пентена будет выглядеть так:



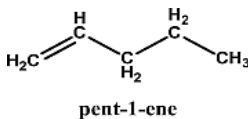
Далее, для изображения двойной связи, нужно щёлкнуть левой кнопкой мыши на изменяемую одинарную связь, и она станет двойной. Молекула пентена будет выглядеть так:



Для отображения атомов в молекуле используется инструмент создания текста . Щёлкаем на узле между связями и вводим обозначение нужного атома. В результате получаем структурную формулу нужной молекулы. Молекула пентена будет выглядеть таким образом:



Можно дать название молекуле, зайдя во вкладку **Structure** главного меню, далее выбираем **Convert Structure to Name**. При этом будет отображаться название молекулы.



Программа позволяет выполнять обратную операцию, по названию молекулы изображать её структурную формулу. Для этого нужно в главном меню выбрать **Structure** → **Convert Name to Structure**.

Для того чтобы в требуемой схеме указать буквы греческого алфавита (α , β , γ и т. д.), единицы измерения длины связей Å, температурные условия протекания реакции в градусах и т. п., можно воспользоваться панелью **Character Map**, которая выводится из вкладки главного меню **View**.

Практическая работа 2 «Алгоритмы геометрического моделирования.»

ChemDraw. Запись схемы реакции с указанием реакционных центров

Указание реакционных центров позволяет прояснить в необходимых случаях механизм химической реакции. При хранении схем химических реакций в базе данных с использованием программы ChemFinder может быть произведен поиск реакции по типу реакционного центра. Рассмотрим процедуру создания карты реакций на примере реакции гидрохлорирования 2-метилбутена-2. Эта реакция может протекать как по правилу Марковникова (А), так и против (В).

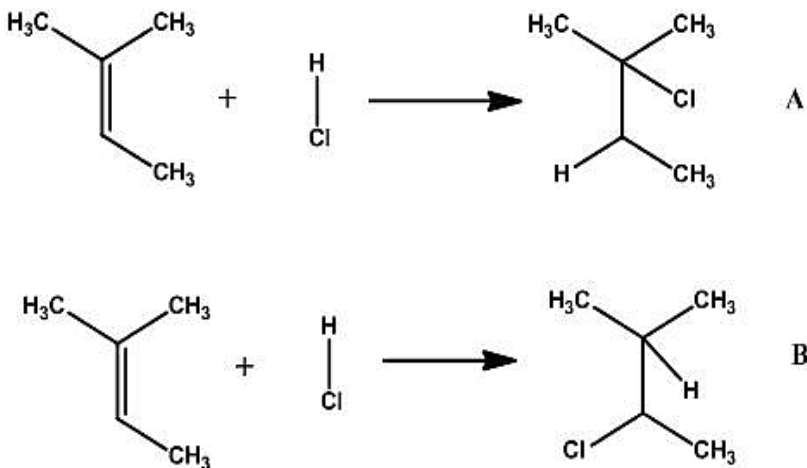


Рис. 1. Гидрохлорирование 2-метилбутена-2: присоединение атома водорода в соответствии (А) и противоположно (В) правилу Марковникова

Создадим карты первой и второй реакции. Нарисуйте схемы обеих реакций. Для указания реакционных центров в первой реакции нажмите кнопку  и проведите стрелку от атома хлора ко второму атому углерода, при этом автоматически около атомов и связей будут созданы символы реакционных центров. Затем

проведите стрелку от атома водорода к третьему атому углерода. Во второй реакции нужно провести обратные действия, стрелку

необходимо провести от атома хлора к третьему атому углерода. Символ Rxn обозначает реакционный центр. Лишние реакционные центры удалите. Оставьте символ Rxn только у двойной связи и у связи H-Cl.

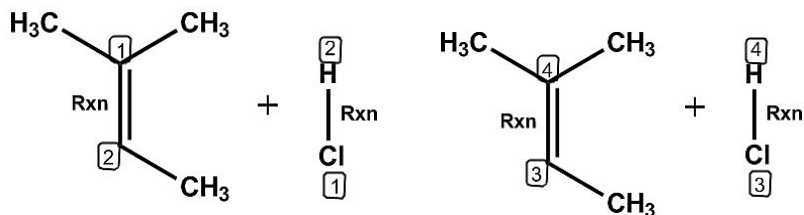


Рис. 2 Указание реакционных центров на схеме реакции

Таким образом, создана карта реакции. Теперь при включенной кнопке  указать мышью на один из атомов реакционно-го центра первой молекулы, на второй молекуле автоматически выделится другой атом, участвующий в реакции. В дальнейшем помеченные таким образом реакции могут быть сохранены в базе данных.

В целях закрепления навыков пользования программой дальше практическое занятие продолжается в виде самостоятельной работы студентов. Преподаватель каждому студенту выдает схемы реакций, которые необходимо перерисовать в химическом редакторе ChemDraw.

Практическая работа 3
«Методы стохастического
и имитационного
моделирования.»

**Знакомство с интерфейсом
программы HyperChem**

Методы квантовой химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано-) размеров. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения. Сейчас в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики, однако для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов обеспечивается известной квантово-химической и молекулярно-динамической программой HyperChem.

Программный комплекс HyperChem (<http://www.hyper.com/>) довольно популярен среди начинающих химиков-исследователей, в основном благодаря интуитивно понятному и дружелюбному графическому интерфейсу. Он совмещает в себе как функции визуализатора 3D-структуры соединений, так и возможности выполнения квантово-химических расчетов.

Наряду с молекулярной динамикой и полуэмпирическими методами реализован учет электронной корреляции методами теории возмущений второго порядка и функционала плотности.

К несомненным достоинствам данной программы можно отнести обширный каталог молекулярных фрагментов, облегчающих задание исходной геометрии, а также возможность ее контроля по мере выполнения расчета (все изменения в ходе оптимизации незамедлительно отражаются на экране).

Однако ряд недостатков не позволяет рекомендовать данную программу в качестве основного инструмента исследователя. А именно:

1. Неэффективное использование ресурсов компьютера, в том числе организация процедуры оптимизации геометрии, приводящая к значительным временным потерям.
2. Ограниченный выбор базисных наборов и методов учета

электронной корреляции.

3. Учет симметрии возможен только при задании исходной геометрии в виде Z-матрицы, что значительно снижает ценность интерактивного построения молекулярной структуры.

Основной интерес HyperChem может представлять для биохимиков, т. к. особенности реализации программы (легкость построения самых сложных молекул и кластеров, использование методов молекулярной механики и т. д.) позволяют в наглядной форме исследовать свойства биомолекул и их систем.

1. Запуск программы: **Пуск → Все программы → HyperChem Release 8.0. → HyperChem Professional.**

Откроется окно программы HyperChem, которое выглядит следующим образом. Интерфейс программы HyperChem, как и в программе ChemOffice, на английском языке:

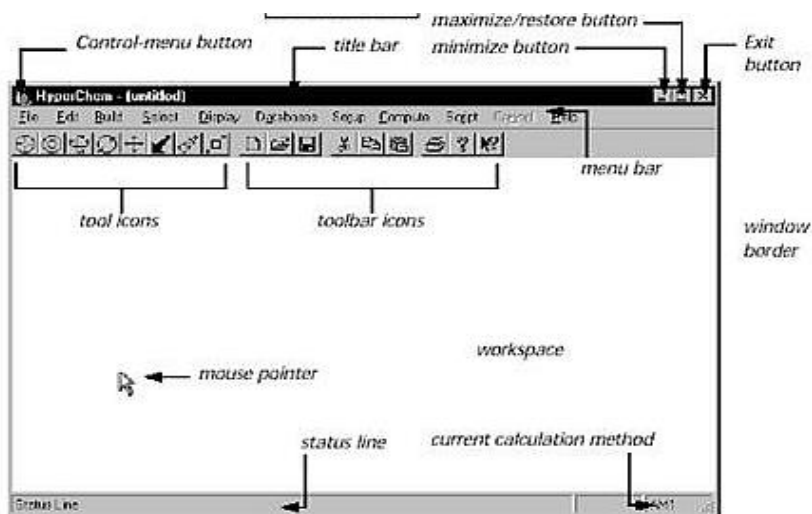


Рис. 3. Интерфейс программы Hyperchem

Title bar — показывает название файла.

Menu bar — содержит названия различных меню HyperChem: File (Файл), Edit (Редактирование), Build (Построение объектов), Select (Выделение), Display (Отображение), Databases (Базы данных), Setup (Установки), Compute (Расчет), Script (Сценарий), Cancel (Отмена) и Help (Подсказка).

Toolbar — панель инструментов

Левая сторона панели содержит изображения кнопок, которые используются, чтобы выводить, выбирать, показывать и перемещать атомы и молекулы. В правой — изображение кнопок инструментов, чтения и записи файлов, копирования и вставки структур и использования диалоговой помощи.

Workspace — рабочее пространство, где отображается текущая молекулярная система.

Status line — строка состояния, показывает информацию типа числа атомов в молекуле, статус вычисления или значение градиента или энергии. При выборе любого пункта меню в строке состояния появляется краткое описание пункта.

Help — помощь, доступ к диалоговому окну справки.

Minimize/Restore — кнопка меню контроля, содержит команды для изменения размера, перемещения, увеличения и закрытия окна.

Maximize — увеличить — кнопка разворачивает окно до максимального размера.

Работа в HyperChem осуществляется главным образом с использованием компьютерной мыши. Термины, описывающие использование мыши в HyperChem:

L-щелчок — нажать и отпустить левую кнопку мыши.

R-щелчок — нажать и отпустить правую кнопку мыши.

Обычно R-щелчок имеет противоположный результат, чем у L-щелчка.

Двойной щелчок — быстро нажать и отпустить левую кнопку дважды.

L-перемещение/R-перемещение — удерживают нажатой левую или правую кнопку мыши, двигают курсор к новой позиции в рабочем пространстве. Затем кнопку мыши отпускают.

LR-перемещение (RL-перемещение) — нажимают и удерживают нажатой левую кнопку мыши, затем нажимают правую кнопку мыши и перемещает курсор в новую позицию в рабочем пространстве. Затем кнопки мыши отпускают.

Курсор мыши изменяет свою форму в зависимости от того, где он находится в окне и на какой форме был задействован.

Проверьте, как изменяется форма курсора в HyperChem:

1. Установите курсор на инструмент **Draw** — рисование, сделайте L-щелчок.
2. Переместите курсор в рабочее пространство. Курсор изменяет форму .
3. Установите курсор на инструмент **Selection** — выбор, сделайте L-щелчок.
4. Переместите курсор в рабочее пространство. Он изменяет форму .
5. Переместите курсор на меню **Select** — на панели меню. Курсор обратно превращается в стрелку.

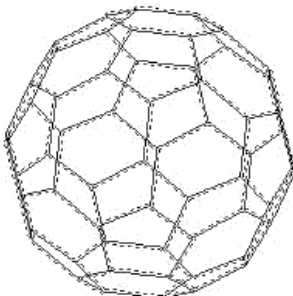
Способы вывода структур в программе HyperChem:

- используя инструменты рисования, создайте двумерный эскиз молекулы, затем преобразуйте его, используя опцию Model Builder, в трехмерное (3-D) изображение;
- последовательно выберите остатки аминокислот и нуклеотидов из библиотек, чтобы построить структуру белков и нуклеиновых кислот;
- откройте сохраненные файлы в формате (HIN) или (ENT).

В следующем упражнении мы откроем уже готовый HIN-файл из базы данных программы.

1. Переместить указатель на панель меню File. Сделайте L-щелчок на File, и тогда откроется меню File. В списке файлов и папок перейдите в директорию Samples/Aromatic и сделайте L-щелчок на C60. hin. → Сделайте L-щелчок на Open.

Появляется молекула:



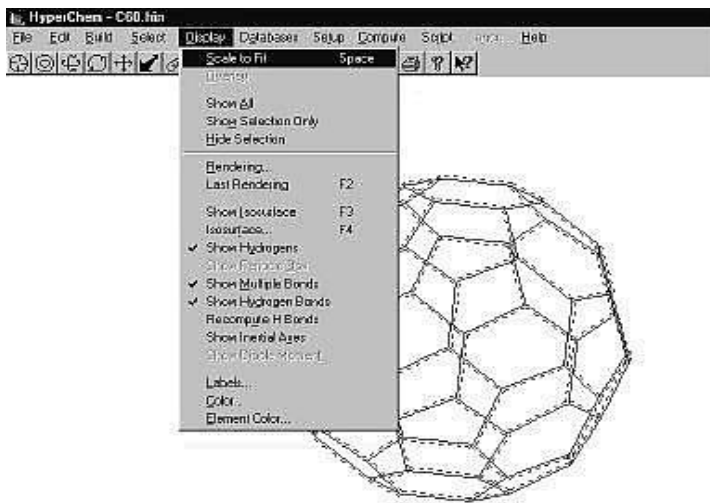


Рис. 4. Процедура появления модели молекулы в поле программы

Использование меню Display

Вы можете выбрать параметры настройки экрана, используя опции в меню **Display**.

Использование обозначений

1. Сделайте L-щелчок на **Labels**. Появляется диалоговое окно обозначений.
2. Выберите тип обозначения атома **Symbol** и нажмите **OK**.
Окно закрывается, и на атомах молекулы будут отображены их символы.
3. Выберите **Labels** в меню **Display**.
Выберите тип обозначений **None** для атомов и для остаточных типов (residues).
4. Сделайте L-щелчок на **OK**.
Окно диалога закроется, и отображение обозначений будет снято.

Использование различного представления молекул

Вы можете использовать различные способы отображения молекул.

1. Выберите **Rendering** в меню **Display**.

Открывается диалоговое окно **Rendering**.

2. Выберите в списке **Balls** и щелкните сверху вкладку **Balls**, появится окно настройки.

3. Во вкладке **Rendering Method** выберите **Sticks** и установите флажок на **Add Dots**. Затем щелкните **OK** для закрытия окна.

Появится молекула с таким видом. Такое представление хорошо демонстрирует форму молекулы.

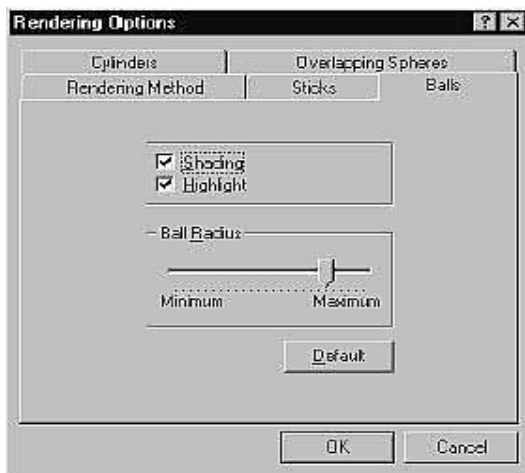
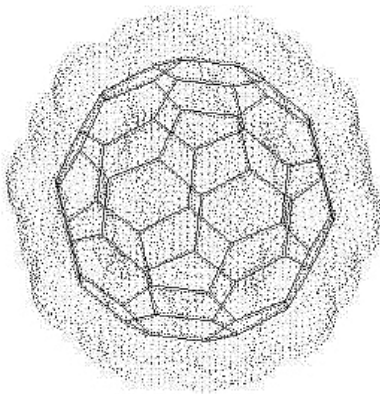


Рис. 5. Режимы настройки визуализации молекул

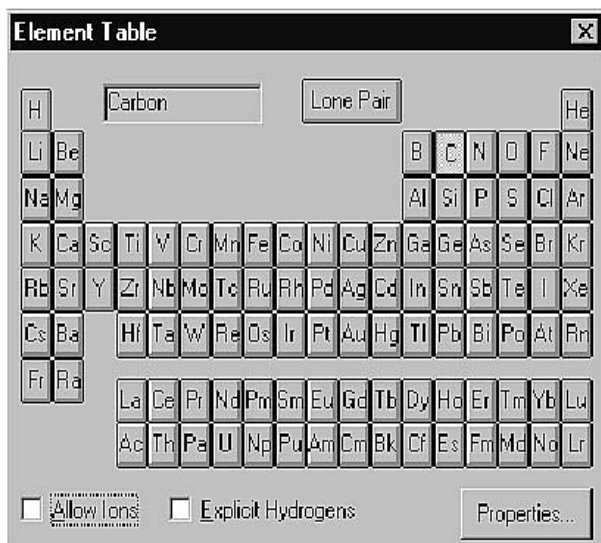
Выход из программы HyperChem:

Выберите **Exit** в меню **File**.

Практическая работа 4
Статистические характеристики
стохастических и имитационных моделей

Рисование отдельных атомов и связей

1. Откройте в меню **Build** пункт **Default element**. В нем содержится диалоговое меню **Element Table** — периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева.



2. Для выбора элемента курсор мыши наведите на желаемый элемент и щелкните левой клавишей.

3. Если нажать на кнопку **Properties**, откроется окно, содержащее информацию о физических свойствах выбранного элемента.

4. Можно также отметить **Allow Arbitrary Valence** (Разрешить произвольные валентности) или **Explicit hydrogens** (Исключить водороды).

5. После выбора элемента закройте **Element Table**.

6. Переместите курсор в рабочую область. При этом он приобретает форму прицела.

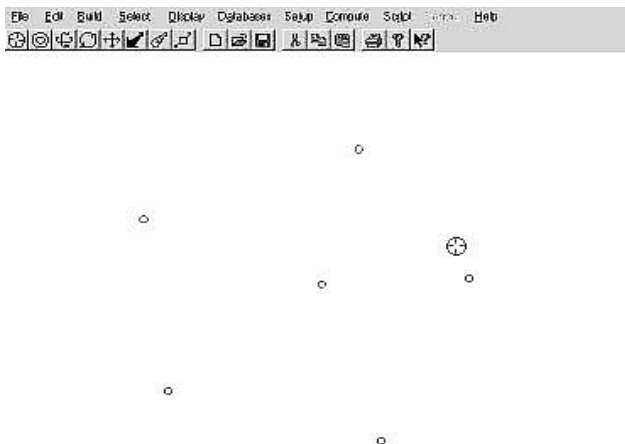


Рис. 6. Диалоговое окно *Element Table*

7. Разместите в поле построения выбранный атом, нажав однократно на левую кнопку мыши. Так можно разместить на любом расстоянии друг от друга неограниченное число атомов одного элемента.

8. Для смены элемента вновь необходимо открыть **Default Element** и щелкнуть по нему левой кнопкой мыши.

9. Для соединения двух атомов между собой «прицел» мыши (**Draw**) наведите на атом и, не отпуская левой клавиши (L-протяжка), проведите линию до другого атома. Таким образом все размещенные в пространстве атомы можно соединить в одну молекулу посредством химических связей.

10. Существует другой способ построения молекулы. После того как вы разместили один атом в поле построения, не отпуская левой клавиши (L-протяжка), проведите от него линию до места, где должен находиться второй атом, и, не отпуская кнопки мыши, однократно щелкните. Это позиция второго атома.

11. При построении молекул необходимо учитывать, что не все они имеют плоскую структуру, поэтому для размещения отдельных атомов в пространстве под определенным углом относительно друг друга молекулу можно разворачивать, выбрав инструмент **Rotate out of plane**.

12. Чтобы химическую связь сделать кратной (двойной, тройной, полуторной), прицел режима рисования необходимо

разместить рядом с линией, изображающей одинарную связь и однократно (двукратно) нажать на левую клавишу мыши.

13. Для удаления связей или атомов пользуются правой клавишей мыши (R-щелчок).

Создание ароматического кольца

Рисуем эскиз шестичленного кольца — кольцо циклогексана со всеми одинарными связями. Для постройки необходимой структуры вы должны превратить его в бензольное ядро, то есть указать, что кольцо ароматическое.

Для этого нужно сделать двойной щелчок на любой связи кольца. Пунктирные линии указывают, что кольцо ароматическое.

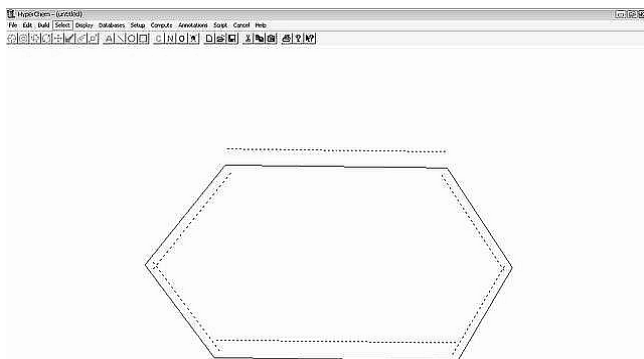


Рис. 7. Создание бензольного кольца

Выделение атомов, редактирование молекул

Удалить или копировать сразу несколько атомов или всю молекулу можно после их выделения. Для этой цели служит кнопка Select

1. Вначале необходимо выбрать параметры выделения в меню Select. Можно выделять как отдельные атомы, остатки (residues), так и целые молекулы, по отдельности или вместе.

2. После того как вы настроили параметры выделения (например, O атом), нужно привести курсор на выделяемый объект в рабочем поле и сделать L-щелчок кнопкой мыши.

3. Таким же образом можно выделить связь между двумя атомами. В этом случае в параметрах выделения должен быть обязательно отмечен **Atoms**.

Выделенные фрагменты можно отдельно перемещать или вращать на рабочем поле, выбрав соответствующие инструменты и «схватив» их правой кнопкой мыши (только для этого необходимо в меню **File/Preferences** на вкладке **Tool** отменить **Whole molecular translation**).

Для отмены выделения поместите курсор в пустой области экрана и щелкните левой кнопкой мыши. Чтобы отменить выделение отдельного атома, фрагмента или связи, курсор наводят на выделенный объект и однократно щелкают правой клавишей мыши.

Выбор группы атомов

При выборе группы атомов они заключаются в прямоугольник.

1. В меню **Select** *не должно* быть помечено **Select Sphere**.

2. Выберите точку в пустой части рабочей области, проведите от нее линию, одновременно удерживая левую и правую клавиши мыши (LR - протяжка) к выделяемым атомам. При этом будет рисоваться прямоугольник, отображающий границу области выбора.

3. Отпустите кнопки мыши, и все атомы области выбора окажутся выделенными.

В этом же окне можно выделить вторую группу атомов. Для этого в меню **Select** необходимо отметить **Multiple Selections**, после чего таким же образом в прямоугольник заключить другую группу атомов. При этом новые выделенные атомы добавятся к предыдущим.

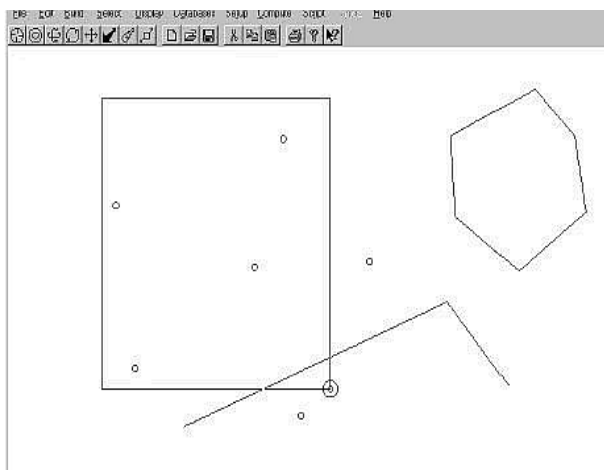


Рис. 8. Выделение атомов

Удаление атомов

Для удаления одного атома или связи:

1. Произведите однократный щелчок на инструмент  (**Draw**) панели инструментов.
2. Наведите курсор на удаляемый объект и произведите R-щелчок. Атом или связь исчезнут.

Для удаления нескольких атомов или связей:

Посредством LR-протяжки заключите в пространство внутри прямоугольника атомы и связи, которые подлежат удалению.

В меню **Edit** (Редактирование) выберите **Clear** (Очистить). Появится окно предупреждения, где будет задан вопрос: «Do you really want to delete the selected atoms?» (Хотите ли вы удалить выбранные атомы?). Нужно нажать «**Yes**».

Копирование атома в буфер обмена

1. В меню **Select** отметьте **Atoms**.
2. Щелчком левой клавиши в рабочем поле выделить атом или связь.
3. В меню **Edit** (Редактирование) выбрать **Copy** (Копирование). Копия атома или связи сохраняется в буфере.
4. Для вставки объектов из буфера в рабочую область можно выбрать в меню редактирования команду **Past** (Вставить).

Очистка рабочей области HyperChem

Выберите в меню **File** (Файл) пункт **New** (Новый). Появляется всплывающее окно, в котором содержится вопрос: «Save current changes?» (Хотите ли вы сохранить текущие изменения в данном файле?).

Нужно выбрать «**No**». HyperChem очищает рабочую область.

Практическая работа 5

Метод Монте-Карло.

Теперь, когда вы научились строить атомы и связи между ними, можно приступать к построению молекулы. Хотя HyperChem позволяет вам делать молекулы любого размера, по практическим соображениям мы рекомендуем ограничиться построением небольших и средних молекул.

В этом упражнении вы будете строить молекулу 1-гидрокси-3-фенил-2 пропена.

1. Откройте в меню **Build** в **Default elements** периодическую таблицу элементов.

2. Отметьте **Allow ions** (Допустимы ионы) и **Explicit hydrogens** (Исключить водороды). Если **Explicit hydrogens** не выключить, то они в процессе рисования не будут автоматически добавляться к углеродному остову.

3. Выберите углерод (C) и закройте диалоговое окно. Углерод устанавливается как встроенный элемент для построения.

4. Теперь нарисуйте следующую структуру:

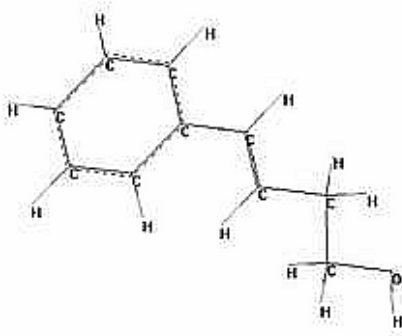


Рис. 9. Построение молекулы 1-гидрокси-3-фенил-2 пропена

У вас при построении могла получиться неверная геометрия, но прежде чем модифицировать эту структуру, сохраните работу. Этот путь позволит вам не рисовать все заново, а лишь вносить необходимые исправления в первоначальный вариант построенной молекулы.

Чтобы сохранить вашу работу:

1. Выберите в файловом меню **Save ...** (Сохранить).
2. Появляется диалоговое окно сохранения файла. Убедитесь, что файл будет сохранен в нужную папку. В **File name** введите желаемое имя файла (лучше, чтобы оно наиболее полно отражало содержание файла и параметры расчета).
3. Убедитесь, что **Save as type** (Тип файла) это **HIN**.
4. L-щелчком выберите **OK**.
5. Диалоговое окно закрывается, и в верхнем левом углу экрана над панелью инструментов появляется название файла.

Теперь вы можете модифицировать структуру, и все изменения будут сохранены в этом файле (для сохранения можно выбрать **Save** в меню **File** или использовать соответствующий значок на панели инструментов). Вы всегда сможете вернуться к последнему сохраненному варианту. Добавьте, где это необходимо, двойные связи L-щелчком. Полуторные связи ароматического кольца обозначаются пунктирной линией. Их можно нарисовать при помощи двойного L-щелчка вблизи одной из внутренних сторон кольца.

Маркировка атомов

1. В меню **Display** нужно выбрать **Labels** (Этикетки).

В появившемся блоке опции **Атом** автоматически отмечено **None**. Можно выбрать **Symbol**, **Name**, **Number** и пр., отметив нужное L-щелчком, и нажать на **OK**.

3. Блок закрывается и все атомы помечаются.



Рис. 10. Выбор маркировки атомов в диалоговом окне Labels

Редактирование отдельных атомов

Вся структура в рабочем окне построена из атомов углерода, но, чтобы структура была верной, необходимо заменить один из углеродов на атом кислорода.

Для этого:

1. Откройте таблицу элементов и одним L-щелчком выберите кислород и закройте ящик. Кислород устанавливается как встроенный элемент.

2. Наведите курсор на атом углерода в конце алифатической цепи и щелкните по нему однократно левой кнопкой мыши. Углерод С (атом голубого цвета) заменится на кислород О (атом красного цвета). Теперь основная углеродная цепь выстроена.

3. Для того чтобы построенная схема приобрела правильную геометрию, сделайте L-щелчок на инструмент **Selection**. Схема 2D (двумерная) преобразуется в трехмерную структуру 3D.

4. Если в процессе преобразования геометрии молекула была повернута или смещена на периферию экрана, то ее можно вернуть в первоначальное положение, используя соответствующие кнопки панели инструментов (**Rotate out-of plane, Translate**).

5. Для того чтобы автоматически добавить необходимое количество атомов водорода, необходимо в меню **Build** выбрать пункт **Add Hydrogens** (Добавить водороды).

6. Если водороды не отображаются, то в меню **Display** отметьте **Show Hydrogens** (Показать водороды) и повторите команду **Add Hydrogens**.

7. Построенную таким образом структуру сохраните.

Практическая работа 6

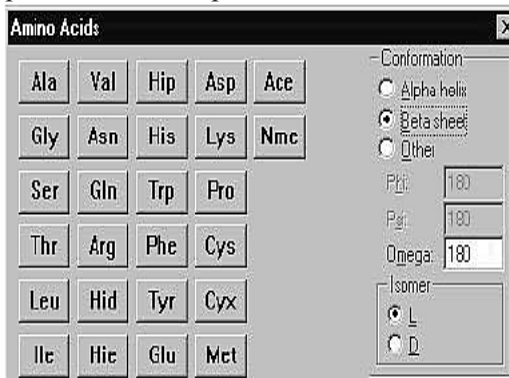
«Алгоритмизация задач с помощью метода Монте-Карло.»

HyperChem. Формирование полипептида

Ранее вы учились строить отдельные молекулы и отображать их, читая координаты из файла HIN. В этом разделе изложены принципы построения полипептидных цепей посредством последовательного выбора остатков аминокислот из библиотеки HyperChem.

Чтобы открыть диалоговое меню библиотеки аминокислот, выберите меню **Databases** (База Данных) пункт **Amino Acids** (Аминокислоты).

Это диалоговое меню является устойчивым и остается открытым все время, пока вы строите полипептид.



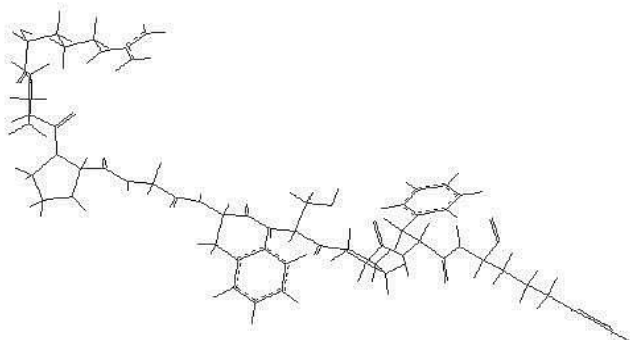


Рис. 11. Построение полипептидной цепи

Последовательно выбирая остатки, вы строите вторичную структуру полипептида. Но для этого нужно в диалоговом окне отметить, что тип этой структуры: альфа-спираль (**Alpha helix**), бета-лист (складчатость) (**Beta sheet**) или другие варианты.

Автоматически устанавливаются как ϕ , так и угол ψ . Угол омега (**Omega**) можно изменить, но обычно это 180° для транс-пептидной связи. Начинайте построение с N-конца полипептидной цепи.

Чтобы построить цепь, L-щелчком последовательно выбирайте аминокислоты, начиная с N-концевого остатка. Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg. HyperChem строит цепь, располагая аминокислоты под соответствующими углами относительно друг друга.

Создание цвиттериона

В построенной вами полипептидной цепи N-конец содержит HN- , а C-конец $-\text{CO}$ группу. Создание цвиттериона модифицирует N- и C-концевые остатки аминокислот.

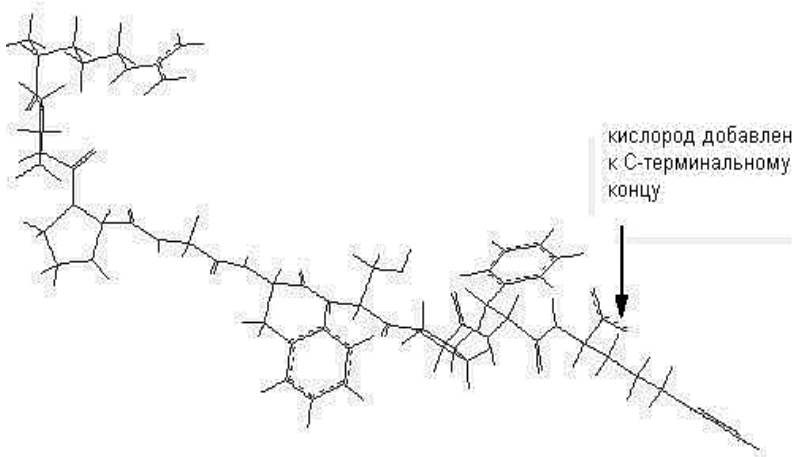


Рис. 12. Формирование CO -группы при углеродном фрагменте молекулы

Чтобы создать цвиттерион, в меню **Databases** выберите пункт **Make zwitterion** (Создать цвиттерион). HyperChem добавит атом кислорода на C-конец полипептида (получится COO-) и два протона к N-концу (до NH_3).

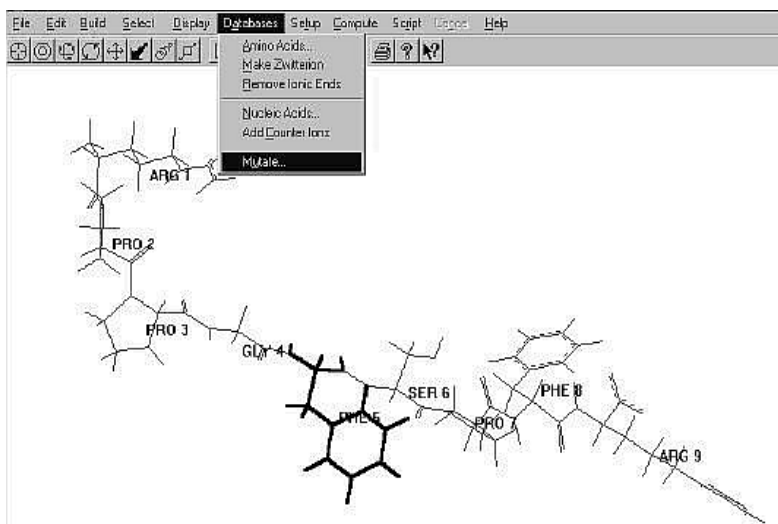


Рис. 13. Создание цвиттериона на основе полипептидной цепи

Мутагенез

Специфический мутагенез играет важную роль в белковой инженерии. Замена конкретной аминокислоты на критическом месте может изменить структуру и свойства белка, а следовательно, и функцию.

Чтобы заменить остаток аминокислоты, сначала выберите аминокислоту, которую нужно заменить. Для этого в меню **Display** в пункте **Labels** отметьте **Name+Seq** как опции для маркирования остатков и нажмите **OK**. Можно также в меню **Select** (Выбор) отметить **Residues** (Остатки).

Сделать L-щелчок на инструменте **Selection**. Сделать R-щелчок в пустой области рабочего пространства, чтобы удостовериться, что ничего не выбрано.

Сделать L-щелчок на **PHE 5**. Происходит выделение остатка (рис. 13).

Выберите **Mutate** в меню **Databases**. Обратите внимание: пункт меню **Mutate** неактивный (серый) в меню **Databases**, пока вы не выберете остаток. В диалоговом окне **Mutate** из списка остатков выбирают **Thr**, затем нажимают **OK**. Выбранный фенилаланин заменен треонином. Сохраните полученную структуру.

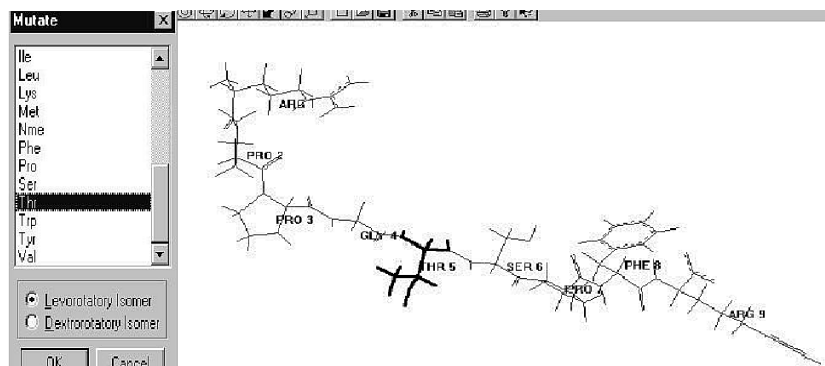


Рис. 14. Процедура мутагенеза

Практическая работа 7 «Моделирование в химии.»

Измерение параметров структур

Данный раздел описывает технику измерения структурных связей. Дается описание способов измерения углов, а также дисплейных характеристик атомов, как, например, заряды и пространственные координаты.

Характеристики атомов

Для того чтобы получить информацию об основных характеристиках атома, его нужно выделить. В строке состояния появляются номер атома, тип и заряд для выбранного силового поля молекулярной механики. Она также показывает x-, y- и z-координаты этого атома.

Пункты меню **Build** позволяют установить необходимый вам **Set Atom Type** (тип атома), **Set Charge** (заряд) и **Constrain Geometry** (ограниченную геометрию), отличные от тех, которые устанавливаются программой по умолчанию.

Измерение длины связи

Если вы выбираете связь, а не атом, информация о ней появляется внизу, в строке состояния. HyperChem имеет библиотеку длин связей между атомами конкретного типа и гибридизации, что устанавливается по умолчанию.

Когда информация о длине связи в библиотеке отсутствует, то HyperChem использует среднее значение ковалентных радиусов двух атомов.

Для измерения расстояния нужно изменить форму курсора на (**Select**) и выделить эту связь. В строке состояния появляется значение длины связи между двумя атомами, выраженное в ангстремах (Å).

При этом в меню **Build** становится активным пункт **Constrain bond length**, который позволяет вам установить желаемую длину связи, отличную от той, которую устанавливает разработчик моделей программы по умолчанию.

Измерение валентных углов связей

Для того чтобы измерить угол между двумя связями, нужно последовательно выделить первый, второй и третий атомы, связи между которыми и образуют угол. При этом второй атом должен находиться в вершине этого угла. Величина угла появится в строке состояния.

В меню **Build** становится активным пункт **Constrain Bond Angle**, что позволяет Вам изменить величину данного угла.

Измерение торсионных углов

Последовательно выделите первый, второй (вершина угла) атомы и третий атом, который расположен вне плоскости молекулы. В строке состояния появится величина торсионного угла между плоскостями, в которых лежат два первых атома, и плоскостью третьего атома.

Пункт **Constrain Bond Torsion** в меню **Build** становится активным, что позволяет вам изменить по желанию эту величину.

Измерение расстояния между двумя несвязанными атомами

Прежде чем вы приступите к измерению, нужно в меню **Select** отметить пункт **Multiple Selections** (Множественные выборы). Это позволяет выделить более одного атома в рабочем окне. Л-щелчком выделите два любых атома, при этом строка состояния показывает расстояние между ними.

Водородные связи

Чтобы подтвердить благоприятные условия для образования водородных связей, HyperChem вычисляет их и выводит на дисплей.

Водородные связи формируются, если расстояние до водородного донора менее чем $3.2\text{\AA}$ и угол ковалентной связи донора и акцептора менее чем 120° градусов.

Чтобы подтвердить условия для водородной связи:

1. В меню **Display** отметьте пункт **Show Hydrogen Bonds** (Показать водородные связи).

2. Там же выберите **Recompute H Bonds** (Вычислить заново водородные связи). HyperChem отображает водородные связи пунктирной линией.

Водородные связи не вычисляются автоматически в каждой конфигурации, поэтому, когда вы изменяете геометрию молекулы, водородные связи приходится вычислять заново.

Практическая работа 8
«Информационное
моделирование.»
Создание и редактирование
полипептидной цепи

На этом занятии вы научитесь, как выбрать и показать различные подмножества на конформации α -спирали полипептидной цепи (PHE)₆.

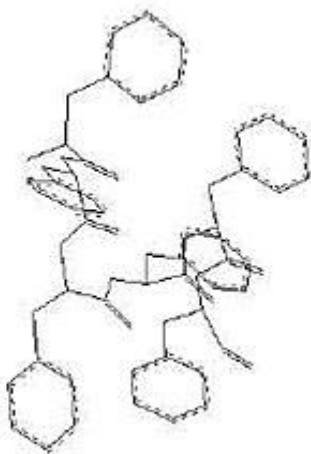


Рис. 15. Создание α – конформа- ции полипептидной цепи $(Phe)_6$.

Создание α -спирали

Очистите рабочее пространство или выберите **New** (создание нового документа) в меню **File**.

1. Выберите **Amino Acids** в меню **Databases**. Открывается диалоговое окно **Amino Acids**.

2. Выберите тип конформации **Alpha helix**.

3. Выберите угол **Omega** 180 градусов. Это формирует пептидные связи в *транс*-форме.

4. Сделайте шесть раз L-щелчок на **Phe**. Нажмите **Close**.

Диалоговое окно закрывается, и структура появляется в окне программы. (Ваша структура может ориентироваться по-другому и, следовательно, будет отличаться от упомянутой структуры.)

5. Если структура появляется с атомами водородами и обозначениями, удалите их с экрана.

Создание меток на концах цепи

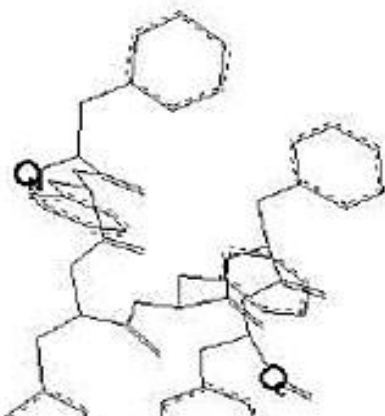
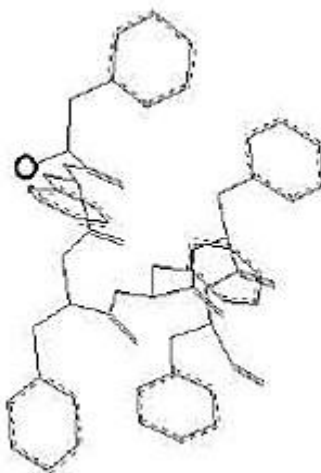
Чтобы лучше визуализировать N-терминальный и C-терминальный концы полипептида, вы можете маркировать их.

Маркировка полипептидных концов:

1. В меню **Select** удостоверитесь, что включены опции **Atoms** и **Multiple Selections**.

2. Сделайте L-щелчок на инструменте **Selection**.

3. Сделайте L-щелчок на атоме N-терминального азота, на ле-



*Рис. 17. Установка меток
для атомов азота и углерода
на концах цепи*

*Рис. 16. Выбор атома азота
на конце полипептидной цепи*

вой стороне полипептида, чтобы его выбрать.

4. Сделайте L-щелчок на C-терминальном атоме углерода на правой стороне части полипептида, чтобы его выбрать.

5. В меню **Display** выберите **Labels**, тип обозначения атома **Symbol**, затем нажмите **ОК**.

N-концевой азот и C-концевой атом углерода должны быть помечены так:

Выбор основы цепи

Это помогает при исследовании α -спирали полипептидной цепи и позволяет визуализировать ее основу.

Первый шаг — выбрать основу цепи. Вы можете делать это двумя путями:

- выбирая самое короткое расстояние между двумя концами,
- используя **Select Backbone** в меню **Select**.

Как выбрать самое короткое расстояние между концами:

1. Выключите **Show Hydrogens** на меню **Display**.
2. Выберите инструмент **Selection**.

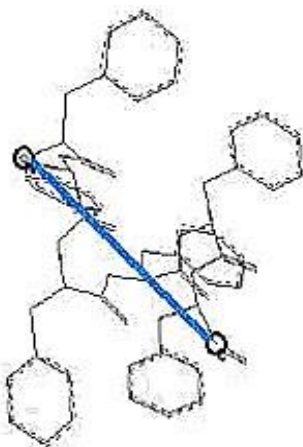


Рис. 18. Выбор основы полипептидной цепи

3. Сделайте L-перемещение от карбонильного C-терминального атома углерода к N-терминальному атому азота.

С помощью этой процедуры происходит выделение основы полипептидной цепи.

*Использование команды **Select Backbone**:*

1. Сначала нужно сделать L-щелчок на инструменте Selection и R-щелчок на пустой области рабочего пространства. Это отменяет предыдущий выбор.

2. Выбрать **Select Backbone** в меню **Select**.

Окраска основы полипептидной цепи

1. Выберите **Color** в меню **Display**. Появится диалоговое окно **Color Selection**.

2. Выберите **Yellow** (Желтый цвет), затем нажмите **OK**.

3. Сделайте R-щелчок на пустой области.

Программа отображает основу желтым цветом.

Отображение только основы полипептидной цепи

1. Выберите **Show Selection Only** в меню **Display**. Только ос- нова цепи и обозначения будут видны. Выберите **Labels** в меню **Display**. Для обозначения типа остатков (resides) выберите **None**, затем нажмите **OK**. Только ос- нова и терминальные окончания будут отображены в рабочем окне.

Выделение подмножества

Иногда бывает полезным выбрать или отобразить только часть молекулярной системы, в настоящее время не выбранной.

Можно это сделать, используя опцию **Complement Selection** в меню **Select**.

1. Выберите **Complement Selection** в меню **Select**.

Происходит выделение все части полипептида, кроме основы.

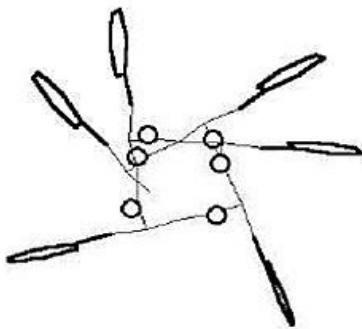


Рис. 19. Выделение всех частей полипептида, кроме основы

2. В меню **Display** выберите **Show Selection** и сделайте R-

Рис. 21. Использование сферического выделения

щелчок в пустой области рабочего пространства. Отображаются все части полипептида кроме основы.

Выбор прямоугольником

1. Выберите Show Hydrogens и затем щелкните на **Show All** на меню **Display**.

2. Удостоверьтесь, что **Select Sphere** не отмечено в меню **Select**.

3. Сделайте L-щелчок на инструменте **Selection**, чтобы войти в режим выбора.

4. Начните LR-перемещение в верхнем левом углу рабочего пространства и перемещайтесь к правому углу основания подобно этому:

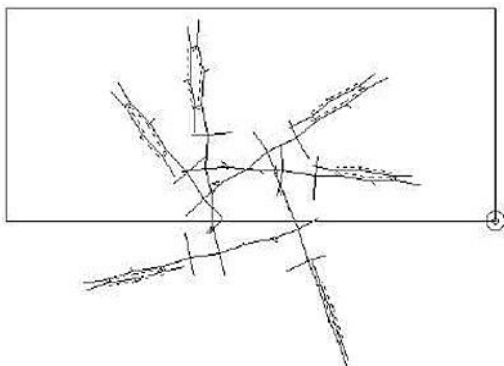


Рис. 20. Использование прямоугольного выделения

5. Отпустите кнопки мыши.

Все атомы, которые Вы видите в области прямоугольника, выделены.

Выбор сферой

1. Сделайте R-щелчок в пустой области рабочего пространства. Это отменяет все выборы в рабочем пространстве.

2. Выберите **Select Sphere** в меню **Select**.

3. Поместите курсор на N-терминальный атом азота.

4. Сделайте LR-перемещение в сторону от атома азота.

Линия состояния (внизу экрана) показывает радиус сферы выбора.

Рис. 21. Использование сферического выделения

5. Продолжите перемещение, пока не создадите радиус приблизительно 5.0 Ангстрем.

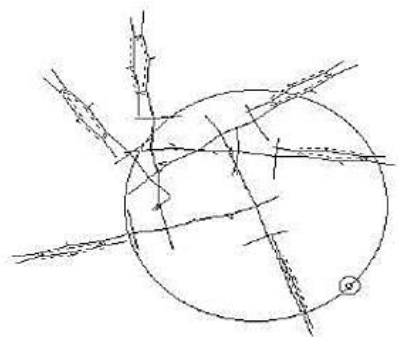


Рис. 21. Использование сферического выделения

6. Отпустите кнопки мыши. Программа выбирает все атомы в пределах расстояния около 5.0 Å от N-терминального конца молекулы.

Наименование выбора

Часто полезно назвать выбор так, чтобы вы могли легко находить его позже. В этом упражнении вы назначаете название ко всем атомам, включенным в текущий сферический выбор.

Назвать выбор:

1. В меню **Select** выберите **Name Selection**.
2. Удостоверьтесь, что выбрано **Other** и напишите в пустой ячейке **n_sub**.
3. Нажмите **OK**.

Программа сохраняет все выдвинутые на первый план атомы в выборе, названном **n_sub**.

4. Сделайте R-щелчок в пустой области рабочего пространства. Это действие отменяет выбор.

5. Выберите **Select** в меню **Select**.

6. Выберите **By Name**.

7. Выберите **n_sub** от списка **Names (Named selection)** и затем нажмите **OK**.

Выбор сделан снова.

Выбор кольца

1. Сделайте R-щелчок в пустой области рабочего пространства. Все темы в рабочем пространстве отменяются.

2. Сделайте двойной щелчок на любой связи в фенильном кольце. Кольцо выбрано:

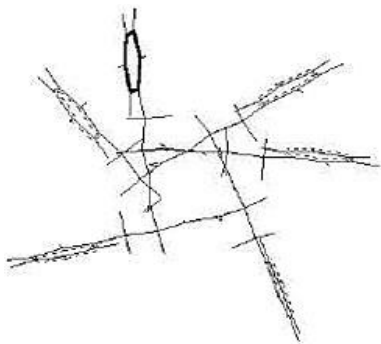


Рис. 22. Выбор фенильного кольца

3. Сделайте R-щелчок в пустой области, чтобы отменить выбор кольца.

4. Пробовать выбрать другие кольца в полипептиде.

Выбор одной из сторон цепи

1. Установить курсор на связи, которая не является частью кольца.

2. Сделать двойной щелчок на конце связи, самой близкой к кольцу. Сторона цепи выбрана.

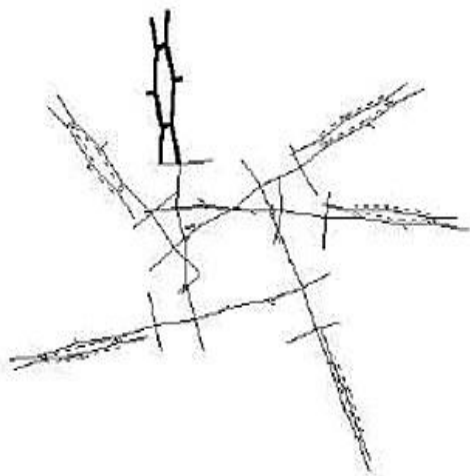


Рис. 23. Выбор фрагмента цепи.

3. Чтобы закончить, выберите **Exit** в меню **File**.

Практическая работа 9

«Генерация псевдослучайных последовательностей.»

Минимизация энергии системы

Получаемые на занятии навыки:

- выполнение оптимизации геометрии молекулярной механикой;
- выполнение одноточечных вычислений;
- использование торсионных связей;
- измерение и сравнение структурных свойств системы;
- использование отражения через определенную плоскость

для **Model Builder**;

- сохранение результатов работы.

Теперь мы начинаем использовать инструменты анализа HYPERCHEM, которые помогут вам понять поведение молекул и их взаимодействие.

Вы минимизируете энергию циклогексана, используя силовое поле **AMBER**. Прежде чем вы начнете выполнять задание, важно понять некоторые из основных концепций минимизации энергии.

Минимизация энергии изменяет геометрию молекул для понижения энергии системы и в результате находит более устойчивую конформацию. Во время минимизации программа ищет молекулярное строение, в котором энергия не изменяется при бесконечно малых изменениях геометрии. Это означает, что производная энергии по всем декартовым координатам, называемая градиентом, равна нулю.

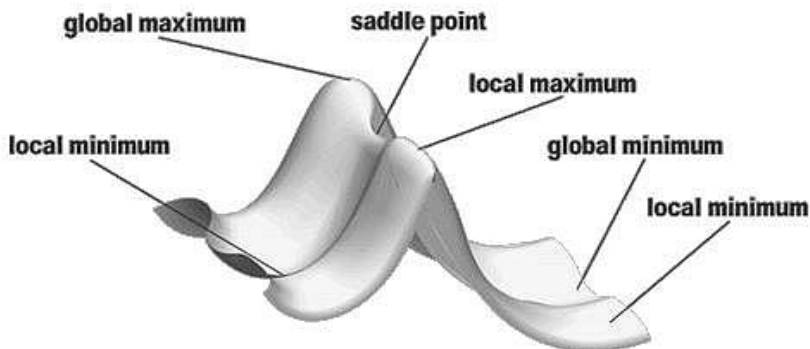


Рис. 24. Поверхность потенциальной энергии

Такая точка известна как **стационарная** точка на поверх-

ности потенциальной энергии. Если незначительные изменения в геометрических параметрах увеличивают энергию молекулы, а конформация относительно устойчива, то она будет называться «**минимум**». Если энергия при незначительных изменениях понижается в одном или нескольких измерениях, но не во всех габаритах, это **седловая** точка.

Молекулярная система может иметь много **минимумов**. Система с самой низкой энергией называется «**глобальный минимум**», а остальные будут называться **локальными минимумами**.

Вычислите три стационарные точки для циклогексана: **кресло**, **ванна** и **двойная ванна**. Для каждой конфигурации выполните оптимизацию молекулярной механикой и сравните энергии, чтобы определить конформацию с глобальной минимальной энергией.

Сохранение в файле регистрации

Строка состояния внизу окна HYPERCHEM показывает результаты вычисления. Вы можете сохранить эти данные и другую информацию, касающуюся вычислений, в файле регистрации. Это позволит в дальнейшем печатать или использовать информацию из файла регистрации в вашей работе.

Ведение файла регистрации

1. Если необходимо, повторно откройте HYPERCHEM.

2. Выберите **Start Log** в меню **File**.

Откроется меню **Open Log**, и в текстовой ячейке появится имя открытого файла — **chem.log**.

Если файл **chem.log** уже существует, вы можете добавлять записи к нему, используя команду **Append**.

3. Л-щелчок на **OK**.

Файл регистрации **chem.log** начинает собирать результаты любых вычислений, которые были выполнены.

Выбор типа силового поля

Прежде чем вы построите из циклогексана конфигурацию **кресло** и выполните оптимизацию с помощью молекулярной механики, вы должны выбрать силовое поле молекулярной механики, включенное в HYPERCHEM.

Силовое поле содержит типы атомов и параметры, которые должны быть назначены для молекулы прежде, чем вы выполните вычисление молекулярной механикой. Для этого упражнения вы будете использовать силовое поле **AMBER**.

Выбор силового поля:

1. Выбрать **Molecular Mechanics** из меню **Setup**.
2. В появившемся диалоговом окне выбрать **AMBER**.
3. Л-щелчок на **Options**, чтобы открыть диалоговое окно

Force Field Options.

4. Установить **Distance Dependent** в пункте **Dielectric**.

Это необходимо сделать, если при вычислении не используются молекулы растворителя (типа воды). Указанная опция — аппроксимация (приближение), необходимая, чтобы учесть диэлектрическую проницаемость, в которой сила кулоновского взаимодействия уменьшается как $1/r^2$ (быстрее, чем $1/r$, как при моделировании участия растворителя). В любом случае кулоновское взаимодействие может масштабироваться дополнительным коэффициентом шкалы, если вы выбираете значение, отличное от 1.0.

5. Установить **Scale factor** на 1.

6. Выбрать коэффициенты масштаба **Electrostatic** и **van der Waals** в 0.5.

Эти параметры определяют масштабирование несвязанных взаимодействий для атомов, которые отделены тремя связями. Параметры **AMBER** были получены с обоими наборами коэффициентов шкал в 0.5, так что обычно вы должны использовать их с силовым полем **AMBER**.

7. Выберите **Cutoffs** как **None**.

Для моделирования больших структур желательно уменьшить шкалу вычисления, игнорируя взаимодействия дальнего порядка (силы дальнего действия). В случае, когда структура будет достаточно маленькая, этот параметр может игнорироваться.

8. Нажать **OK** для закрытия обоих диалоговых окон.

9. Выбрать **Select Parameter Set** в меню **Setup**.

10. Когда появится диалоговое окно, выбрать **amber2**.

Для силового поля **AMBER** доступны несколько различных наборов параметров, и пользователи могут определять собственные наборы параметров.

Создание конформации циклогексана в форме кресла

Построение конформации кресла:

1. Установить **Default Element** как углерод и выбрать область рисования

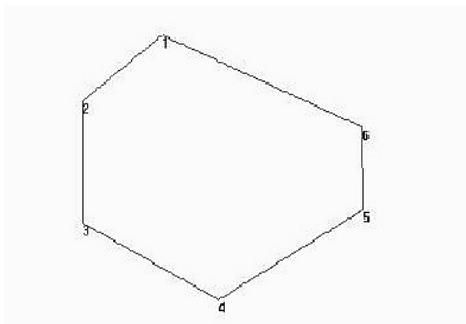


Рис. 25. Построение молекулы циклогексана

2. Установить выбранный уровень на **Atoms**.
3. Выбрать **Labels** в меню **Display** и пометить номерами атомы.
4. Убедиться, что в меню **Build** включено **Explicit Hydrogens**.
5. Вывести 2-D структуру, как показано на рисунке.
6. Выбрать **Add H & Model Build** в меню **Build**.
7. Выключить **Show Hydrogens** в меню **Display**.
8. Вращать и перемещать структуру, пока она не будет напоминать эту:

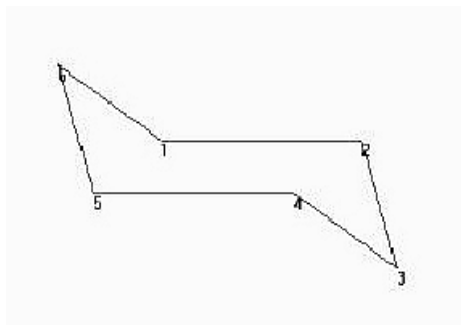


Рис. 26. Молекула циклогексана в конформации «кресло»

Model Builder строит форму кресла из циклогексана как скрытую структуру. Структура не оптимизирована, но она имеет стандартный набор длин связи, валентных углов и торсионных углов.

Изучение свойств структуры циклогексана в конформации «кресло»

Теперь измерьте структурные свойства сформированной модели. Позже вы сможете сравнить её с параметрами геометрии уже оптимизированной структуры.

Измерение геометрических параметров молекулы:

1. Войти в меню **Select**.
2. Установить метку на **Atoms** и снять метку с **Multiple Selection**.
3. Выбрать несколько связей, углов и торсионных углов, чтобы исследовать геометрию структуры.

Следующие значения появятся в строке состояния после того, как вы сделаете выбор геометрических параметров.

Длина связи: 1. 54 Å.

Угол: 109.47 град.

Торсионный угол: 60 град.

4. R-щелкнуть в пустой области рабочего пространства, чтобы удостовериться, что ничего не выбрано.

Выполнение вычисления в одной точке

Затем вы проводите расчет системы в одной (стационарной) точке, чтобы получить полную энергию, соответствующую неоптимизированной конфигурации.

Вычисление в одной точке:

1. Выбрать **Single Point** в меню **Compute**.

В результате вычисления в одной точке выводятся энергия в ккал/моль и общий среднеквадратичный (**RMS**) градиент в ккал/(моль • Ангстрем) для текущей конфигурации атомов. В строке состояния появятся следующие значения:

Энергия: 1.64.

Градиент: 3.02.

В локальном минимуме **RMS**-градиент неактивен и равен нулю. Таким образом, сформированная с использованием силового поля **AMBER** модельная структура не локальный минимум.

Оптимизация структуры

Следующий шаг должен минимизировать структуру «кресла» при выполнении оптимизации молекулярной механикой.

Сначала необходимо установить параметры минимизации, включая тип минимизации, и затем начинать вычисление.

Установка параметров оптимизации

1. Выбрать **Geometry Optimization** в меню **Compute**.

Появится диалоговое окно.

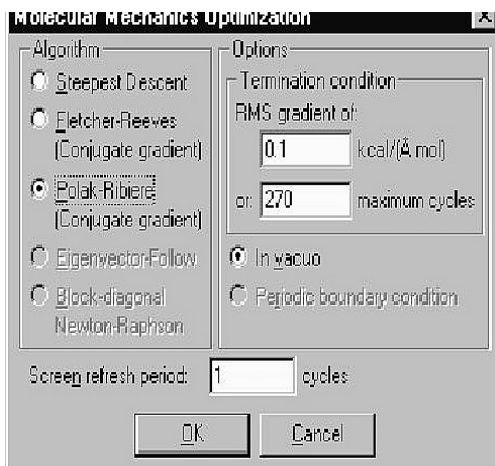


Рис. 27. Выбор параметров оптимизации

Параметры в диалоговом окне позволяют вам выбирать алгоритм оптимизации и критерий сходимости для минимизации энергии, которую вы собираетесь выполнять.

2. Выбрать алгоритм минимизации **Polak-Ribiere**.

Этот алгоритм хорош для универсальной оптимизации. Алгоритмы **Polak-Ribiere** и **Fletcher-Reeves** исполняют ряд одномерных приближений, или итераций (циклов), в направлении уменьшения градиента сопряжения. Различные алгоритмы могут быть соответственно использованы при различных обстоятельствах.

3. Установить **RMS gradient** — 0.1 и скрытые значения для других переменных.

Строка ввода **RMS gradient** и **maximum cycles** позволяют установить условия окончания вычисления. Когда при вычислении достигается любой из этих критериев, вычисление прекращается.

Параметр **In vacuo** выполняет вычисление без периодических граничных условий. (**In vacuo** — в вакууме). Это

единственный вариант, если система не была установлена в **Periodic Box**. Выбор **Periodic boundary** позволяет вносить изменения. Он серого цвета (неактивен), если вы не использовали выбор в меню **Periodic Box**.

Управление вычислением

Теперь вы закончили регулировать параметры оптимизации и готовы к началу вычисления.

1. L-щелчок на **ОК** приводит к закрытию окна диалога и старту вычисления. При этом начинается оптимизация геометрии, и информация о ходе процесса появляется в строке состояния. Через какой-то промежуток времени оптимизация заканчивается. В строке состояния появятся следующие значения:

Энергия: 1.33.

Градиент: 0.07.

Полученный градиент намного меньше, чем градиент, измеренный в сформированной модельной структуре перед минимизацией.

Число циклов — число используемых направлений поиска (и Fletcher-Reeves, и Polak-Ribiere используют ряд одномерных исследований), число точек — число оценок градиента и энергии.

Измерение свойств минимизированной системы

Теперь сравните структурные свойства минимизированной системы со свойствами сформированной изначально модельной структуры:

1. Выбрать несколько связей, углов и торсионных углов.

Следующие значения появятся в строке состояния после того, как вы сделаете выбор геометрических параметров:

Длина связи: 1.53 Å.

Угол: 110.2 град.

Торсионный угол: 58.0 град.

2. Сравните эти значения со следующими значениями для исходной (неминимизированной) структуры:

Длины связи: 1.54 Å.

Угол: 109.4 град.

Торсионный угол: 60 град.

Сравнение свойств структуры показывает, что минимизация энергии немного увеличила тетраэдрический угол и длину связи и уменьшила торсионный угол на 2 градуса.

Преобразование структурной конформации циклогексана из кресла в ванну

В этом упражнении вы поднимаете (инвертируете) один конец молекулы, чтобы получить конформацию ванны для циклогексана.

Определение плоскости инвертирования:

1. Пометить **Multiple Selections**.
2. Если инструмент выбора неактивен, L-щелчок на инструменте **Selection**.
3. Сделать двойной щелчок на инструменте **Selection**, чтобы вернуться к сформированной структурной модели.
4. L-щелкнуть на связях 1–2 и 4–5, чтобы выбрать плоскость инвертирования, показанную здесь:

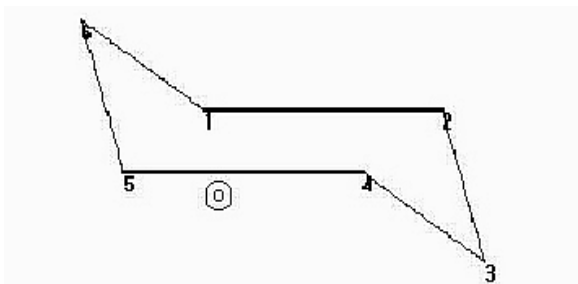


Рис. 28. Выбор плоскости инвертирования молекулы циклогексана

5. Выбрать **Name Selection** на меню **Select**.
6. Выбрать **PLANE** и затем нажать **OK**.

Инвертировать один конец молекулы:

1. Если необходимо, выберите **Show Hydrogens** и используйте **Zoom tool**, чтобы масштабировать молекулу так, чтобы вся молекула была видна.
2. Сделать LR-вытягивание, чтобы включить в выбор все атомы по одну сторону от первоначально выбранных связей.

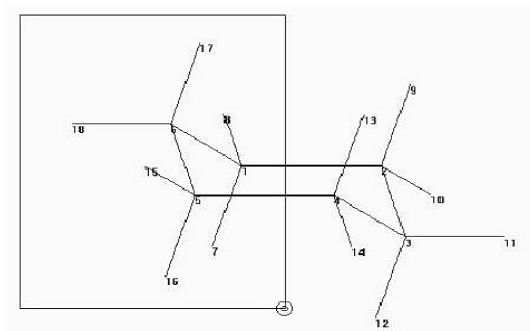


Рис.29. Выбор группы атомов по одну из сторон плоскости инвертирования

3. Выбрать **Reflect** в меню **Edit**.

Выбранные атомы инвертируются относительно плоскости **PLANE**, производя преобразование циклогексана в ванну.

Структура должна теперь напоминать эту:

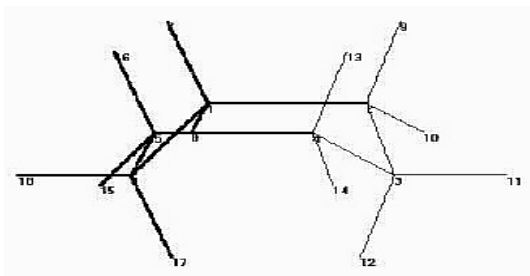


Рис. 30. Инвертирование выбранной группы атомов

4. К-щелкнуть в пустой области рабочего пространства для снятия выделения атомов.

Измерение расстояния между аксиальными атомами водорода

Два аксиальных атома водорода довольно близко находятся по отношению друг к другу в структуре ванны.

Измерение расстояния:

1. Л-щелкнуть на этих двух атомах. Линия состояния сообщает о расстоянии только 1.84 Å. Это совершенно невозможно для атомов, которые являются несвязанными. Оптимизация структуры перемещает эти атомы для понижения энергии.

Оптимизация конформации «ванна» циклогексана
Минимизация энергии в структуре «ванна»:

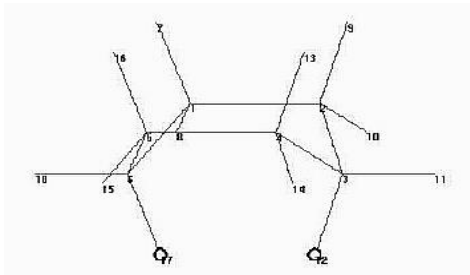


Рис. 31. Молекула циклогексана в конформации «ванна»

1. R-щелчок в пустой области рабочего пространства, чтобы отменить выбор атомов.
2. Выбрать **Geometry Optimization** в меню **Compute**.
3. Нажать **ОК**, чтобы начать минимизацию, используя предыдущие параметры.

Поскольку каждая конформация появляется в рабочем пространстве, в строке состояния отображаются соответствующие значения энергии и градиента. После того как минимизация заканчивается, строка состояния показывает такие значения:

Энергия: 8.31.

Градиент: 0.08.

Вторичное измерение расстояния между аксиальными атомами водорода

1. L-щелчок на двух осевых водородах.

Линия состояния показывает новое расстояние «Н–Н» (2.28 Å). Минимизация энергии слегка сгладила структуру и переместила два осевых водорода более далеко друг от друга.

Оптимизированная структура ванны — **седловая** точка. Плоскость симметрии в начальной структуре задает перпендикуляр деформирующих сил (перпендикуляр к этой плоскости).

Поиски направления оптимизации основаны на этих силах, и поэтому все направления поиска имеют ту же самую плоскость симметрии. HYPERCHEM находит седловую точку, которая является минимумом относительно всех расстояний, кроме плоскости симметрии.

Создание циклогексана в форме двойной ванны (твист-ванны)

Третья конформация циклогексана, форма *твист-ванны*, является истинным **локальным минимумом**. Простой способ получить её состоит в том, чтобы слегка изменить форму ванны, накладывая новую торсионную связь, и затем провести восстановление при оптимизации структуры.

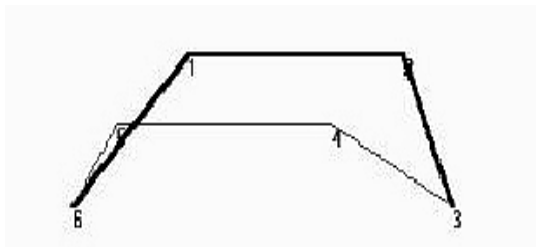


Рис. 32. Молекула циклогексана в конформации «твист-ванна»

Установка дополнительной торсионной связи:

1. R-щелкнуть в пустой области рабочего пространства, чтобы очистить выбор.

2. Выключить **Show Hydrogens**.

3. Выбрать торсионный угол из четырех атомов углерода, выбирая связи в этом порядке: 6–1, 1–2, и 2–3.

Model Builder вычисляет конфигурации согласно порядку выбора.

4. Выбрать **Constrain Bond Torsion** в меню **Build**, выбрать **Other** и назначить значение 30, чтобы установить связь в 30 градусов. Затем нажать **OK**.

5. R-щелчок в пустой области рабочего пространства.

Параметры торсионной связи заданы, но связь еще не установлена.

Восстановление молекулы с торсионной связью:

1. Сделайте двойной щелчок на инструменте **Selection**, чтобы вызвать **Model Builder**.

HYPERCHEM восстанавливает структуру с торсионной связью, чтобы создать каноническую форму — твист-ванну циклогексана.

Оптимизация циклогексана в форме твист-ванны

Оптимизируйте геометрию, используя параметры минимизации от предыдущей оптимизации.

Минимизирование структуры твист-ванны:

1. Выбрать **Geometry Optimization** в меню **Compute**.

2. Нажать **ОК**, чтобы начать минимизацию, используя предыдущие параметры.

После того как минимизация заканчивается, в строке состояния показываются такие значения:

Энергия: 7.22.

Градиент: 0.07.

Анализ результатов

Следующая таблица суммирует энергию в kcal/mol и градиент в kcal / (моль • Ангстрем) для трех различных форм циклогексана после оптимизации геометрии:

	<i>твист-ванна</i>	<i>ванна</i>	<i>кресло</i>
Энергия	1.33	8.31	7.22
Градиент	0.07	0.08	0.07

Структуры *кресла* и *твист-ванны* имеет энергии ниже структуры *ванны*, и форма *кресла* — глобальный минимум. Абсолютные энергии, полученные в ходе этих вычислений, ничего не значат, но вы можете сравнивать относительные энергии с экспериментом:

	<i>Настоящие значения</i>	<i>Эксперимент</i>
ΔE кресло–ванна	6,98	6,9
ΔE твист-ванна–кресло	5,89	5,3

Остановка записи в файл регистрации

Теперь, когда вы закончили выполнять вычисления, вы можете остановить запись файла регистрации и просмотреть его, используя редактор текста типа Notepad.

Прекращение регистрации вашей работы:

1. Выбрать **Stop Log** в меню **File**.

Файл **chem.log** содержит отчет о проведении оптимизации. Вы можете просматривать его, используя редактор текста, и можете также редактировать этот файл регистрации для его совместного использования с графиками или документами.

Практические примеры:

1. Повторите этот урок, используя силовое поле MM +, и сравните результаты.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по организации самостоятельной работы по
дисциплине**

Компьютерное моделирование неорганических материалов

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Химия современных материалов и технологий

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Компьютерное моделирование неорганических материалов» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Грамотный специалист для успешной работы в данной области должен обладать представлениями о методах компьютерного моделирования процессов получения неорганических веществ с использованием баз данных, результатов экспериментальных исследований, технологических параметров промышленных объектов химической технологии.

Для успешного выполнения научно-исследовательской и научно- инновационной деятельности необходимо владеть знаниями существующих и развивающихся математических моделей химико-технологических процессов производства неорганических веществ, а также навыками владения и умениями применения этих знаний.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ «КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Химико-технологическая система, ее состав и структура. Основные понятия моделирования химических производств.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Иерархическая структура современного химико-технологического предприятия;
2. Типовые химико-технологические процессы.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Основные структуры ХТС;
2. Системы автоматизированного проектирования (САПР);
3. Автоматизированные системы управления (АСУ);
4. Простейшие операторы химико-технологических систем (ХТС).

Методические указания:

Основные понятия моделирования химических производств.

Моделирование - один из главных методов, позволяющих ускорить технический прогресс, сократить сроки освоения новых процессов. Современные достижения в области компьютерного моделирования химических процессов дают возможность более строго и с большей точностью решать задачи проектирования и управления химическими производствами. Развитие и широкое распространение информационных технологий (ИТ- технологий), внедрение глобальных и локальных вычислительных сетей дают возможность развивать и совершенствовать современные системы прикладной информатики – автоматизированные системы (АС).

К таким системам относятся:

1. автоматизированные информационные системы (АИС);

2. системы автоматизированного проектирования (САПР);
3. автоматизированные системы управления (АСУ);
4. автоматизированные обучающие системы (АОС);
5. автоматизированные системы научных исследований (АСНИ).

Применение указанных автоматизированных систем позволяет решать задачи химической технологии с использованием компьютерных моделей реальных процессов и производств, в частности, результатов компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование химико-технологических процессов предполагает решение следующих основных задач:

1. построение математической модели процесса и её реализацию на компьютере;
2. идентификация разработанной математической модели с моделируемым процессом с целью обеспечения её адекватности, т.е. качественного и количественного соответствия модели реальному процессу;
3. оптимизация процесса с использованием его математической модели, т.е. определения оптимальных (наилучших) режимных и конструкционных параметров процессов, которые обеспечивают наибольшее или наименьшее значение выбранного критерия оптимальности (целевой функции), характеризующего эффективность реального процесса.

Также существует сложность современного химического производства, которая не позволяет смотреть на него как на сумму разработанных и спроектированных в отдельности технологических операций, и процессов. Работа каждого отдельного аппарата, включенного в процесс производства химического продукта, зависит от работы других аппаратов, способа соединения их между собой и других факторов. Признание факта взаимного влияния агрегатов привело к рассмотрению технологического процесса в целом и выдвинуло новый подход к проектированию и эксплуатации химических производств – системный метод исследования.

Основные принципы системного подхода

Впервые основные принципы системного подхода были сформулированы в 1937 году американским биологом Лео фон Берталанфи. В то время новый исследовательский подход не привлек особого внимания ученых и только после

II мировой войны получил широкое распространение в связи с развитием кибернетики и социальных наук. Основные принципы системного подхода можно сформулировать следующим образом:

- любой объект исследования следует рассматривать как систему, отвлекаясь от его конкретной природы;
- эффективность функционирования этой системы зависит от ее состава и структуры;
- нельзя изучать отдельные элементы системы в отрыве от других элементов;
- полное знание одного элемента системы не означает знание всей системы, и неполная информация может привести к неожиданным последствиям;
- для изучения состава и структуры системы используют метод декомпозиции – расчленение целого на части;
- при изучении отдельных элементов системы исследуются лишь те свойства элемента, которые определяют его взаимодействие с другими элементами или влияют на свойства системы в целом;
- системный подход заключается в определении состава и структуры системы, которые обеспечат полную совместимость элементов внутри системы и совместимость ⁷³последней с внешней средой при достижении высоких результатов функционирования системы.

С этой точки зрения химическое производство – это искусственная техническая система, предназначенная для выпуска химической продукции требуемого качества с минимальными затратами и минимальным воздействием на окружающую среду. Назовем эту систему химико-технологической системой (ХТС) и рассмотрим ее состав и структуру.

Состав химико-технологической системы

Химико-технологическая система (ХТС) – это совокупность взаимосвязанных технологическими потоками и действующих как единое целое аппаратов, в которых осуществляется определенная последовательность технологических операций (подготовка сырья, собственно химическое превращение и выделение целевых продуктов).

Простейшим элементом ХТС (рис.1) является *оператор*, под которым понимают типовой процесс химической технологии и соответствующую ему технику. Оператор преобразует физические параметры входящих в него потоков в соответствующие параметры выходящих потоков.



Рисунок 1. Элемент ХТС

Можно выделить несколько классов операторов (типовых технологических процессов):

1. химические процессы, скорость которых определяется законами химической кинетики;
2. массообменные (диффузионные) процессы, скорость которых определяется скоростью переноса вещества из одной фазы в другую (растворение, кристаллизация, адсорбция, десорбция, экстракция и др.);
3. гидродинамические процессы, скорость которых определяется законами механики и гидромеханики (отстаивание, перемешивание, пенообразование и др.);
4. тепловые процессы, скорость которых определяется законами теплопередачи (нагревание, охлаждение);
5. энергетические процессы, заключающиеся во взаимном преобразовании различных видов энергии: тепловой, механической, электрической в турбинах, генераторах и моторах;
6. механические процессы (дробление, прессование, гранулирование, дозирование и др.);

7. процессы управления – получение и передача информации о состоянии потоков и продуктов и изменении их свойств.

Операторы классов 1–6 часто объединяют под одним названием – технологические операторы. Более крупной структурной единицей ХТС является подсистема. Подсистемой называют совокупность операторов, объединенных одной технологической схемой. Подсистема – это самостоятельно функционирующая часть системы.

Подсистемы могут быть выделены по любому, удобному для изучения системы признаку. Например, химическое производство можно представить, как иерархическую структуру (рис. 2), состоящую из 3 – 4 уровней или ступеней иерархии (соподчинения):

1 (низшая) ступень – ступень иерархии – типовые химико-технологические процессы (механические, тепловые, диффузионные, химические) и локальные системы стабилизации;

2 ступень – совокупность типовых технологических процессов, осуществляющих определенную операцию. Чаще всего, это цехи или их отдельные участки;

3 ступень – химические производства, состоящие из нескольких цехов, где получают целевые продукты;

4 ступень – химическое предприятие в целом.

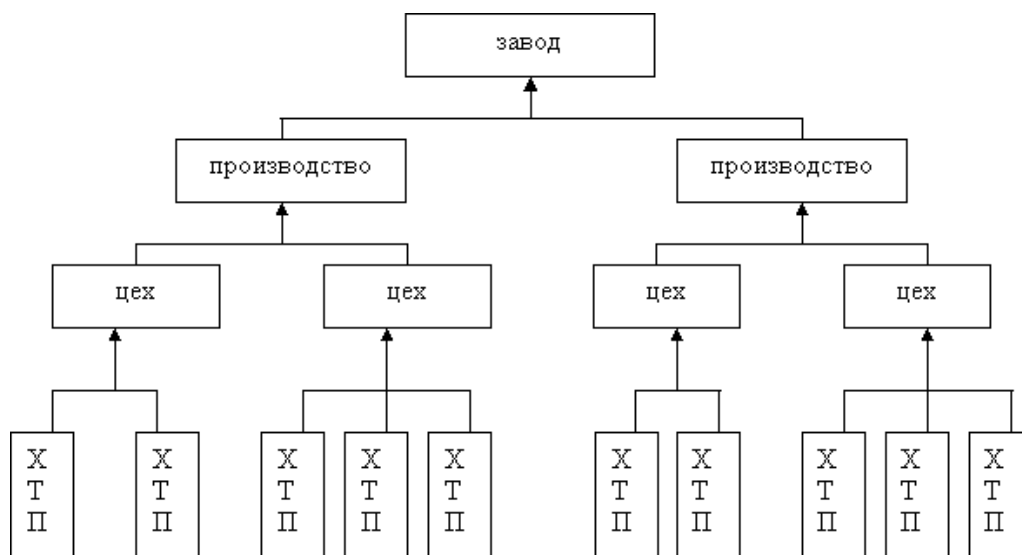


Рисунок 2. Ступени иерархической модели

По функциональному признаку, наиболее часто используемому технологами, выделяют следующие подсистемы ХТС:

- подсистема подготовки сырья;
- подсистема химического превращения;
- подсистема выделения целевого продукта;
- подсистема обработки технического продукта;
- энергетическая подсистема;
- экологическая подсистема.

Подсистема химического превращения является главной подсистемой ХТС, здесь происходит получение целевого продукта.

Подсистему подготовки сырья вводят в том случае, если сырье по своим характеристикам не соответствует требованиям главной подсистемы. Операторами этой подсистемы являются хранение и транспортировка сырья, нагрев и охлаждение, испарение, плавление, растворение, сушка, измельчение и др.

Подсистема выделения целевого продукта предназначена для разделения реакционной смеси на отдельные компоненты. Операторы подсистемы – ректификация, экстракция, фильтрация и др.

Подсистема обработки технического продукта имеет целью доведение целевого продукта до заданного уровня качества и придания ему товарного вида. В эту подсистему могут быть включены операторы расфасовки, укупорки, маркировки, транспорта, хранения и др.

Энергетическая подсистема включает в себя подсистемы производства энергии, рекуперации энергии и водоподготовки. Экологическая подсистема предназначена для рекуперации сырья, очистки сточных вод и газовых выбросов.

В состав ХТС кроме элементов включаются еще связи. Связь - это физический канал, по которому происходит обмен веществом, энергией или информацией между элементами (внутренние связи) и между отдельными системами (внешние связи). По физическому смыслу связи бывают материальные, энергетические и информационные. Материальные связи –

потоки сырья, вспомогательных материалов, продуктов и отходов. Энергетические связи – потоки топлива, хладагентов и теплоносителей. Материальные и энергетические связи называют технологическими. Информационные связи – это связи, обеспечивающие управление системой.

Структура ХТС

Структура ХТС – это способ соединения элементов в единую систему.

Можно выделить 4 основные структуры:

1. последовательное соединение операторов;
2. параллельное соединение операторов;
3. обводное (байпасное) соединение операторов;
4. обратное соединение операторов (рецикл).

При последовательном соединении аппаратов весь технологический поток, выходящий из предыдущего элемента поступает полностью в последующий элемент; при этом через каждый элемент схемы поток проходит лишь один раз.

При параллельном соединении технологический поток разделяется на несколько более мелких потоков, поступающих в различные элементы системы. Выходящие из этих элементов потоки могут объединяться в один поток или выходить из системы раздельно. Через каждый элемент поток проходит один раз.

Обводное соединение элементов – это ряд последовательно соединенных аппаратов, через которые проходит лишь часть технологического потока. Другая часть потока обходит один или несколько аппаратов и затем соединяется с основной частью потока. При байпасном соединении направление главного и побочного потоков совпадают; каждый проходит через какой-либо элемент только один раз.

Рецикл характеризуется наличием в цепи последовательно соединенных элементов хотя бы одного обратного потока. В отличие от ранее рассмотренных схем это замкнутая система.

Такие системы характеризуются степенью рециркуляции, показывающей, какая для главного потока после его разветвления возвращается в процесс, и коэффициентом рециркуляции, который показывает, во сколько раз главный поток больше прямого.

Все остальные структуры ХТС являются комбинацией этих четырех основных способов соединения элементов. Комбинированные структуры весьма многообразны; их можно разделить на две большие группы: *разветвленные*

Рассмотренные четыре структуры используются в производстве при соединении в технологическую цепочку любых аппаратов, в том числе и химических реакторов. Рассмотрим, какие технологические задачи решаются при использовании различных вариантов соединения реакторов.

Последовательное и параллельное соединение реакторов осуществляют при необходимости увеличения производительности установки. При заданной скорости химической реакции производительность установки, работающей в непрерывном режиме, можно увеличить

1. при достижении более высокой степени превращения реагента за счет увеличения времени пребывания реагентов в реакционной зоне;
2. путем увеличения количества перерабатываемого сырья в единицу времени при сохранении $\alpha = \text{const}$.

В обоих случаях это приводит к увеличению объема реакционной зоны (объема реактора).

В случае повышения производительности за счет повышения времени пребывания реагентов в реакторе (τ) используют последовательное соединение реакторов; для повышения объемной скорости подачи сырья применяют параллельную схему соединения реакторов.

Последовательное включение реакторов используют также при оптимизации условий проведения отдельных стадий технологического процесса; параллельное соединение удобно для оптимальной организации производства (попеременное включение реакторов).

Обвод широко применяется для создания оптимального температурного и концентрационного режима. Рецикл находит применение при использовании избытка одного из реагентов или невозможности достижения высоких степеней превращения реагента; в этом случае непревращенный реагент выделяют и возвращают в реактор.

При изучении ХТС применяют модели двух классов: обобщенные и математические. Обобщенные модели – это качественные модели, используемые для получения общего представления о процессе функционирования об элементах и о химическом составе исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов ХТС. Обобщенные модели могут быть двух типов: иконографические и операционно-описательные модели. Иконографические обобщенные модели дают общее представление об исследуемой ХТС в виде некоторого графического изображения или чертежа. Операционно-описательные модели дают общее упрощенное представление о процессе функционирования ХТС в форме последовательного словесного описания различных химико-технологических процессов, происходящих в элементах системы. Примером операционно-описательных моделей могут служить технологические регламенты и различная проектноэксплуатационная документация. Математическая модель ХТС является абстрактным и формальным представлением системы, изучение которого возможно математическими методами. Математические модели (ММ) ХТС подразделяют на символические и иконографические. Символические математические модели реальной ХТС представляют собой совокупность математических соотношений в виде формул, уравнений, операторов, логических условий или неравенств, которые определяют характеристики состояния ХТС в зависимости от конструктивных и технологических параметров ХТС. Иконографические математические модели ХТС – это графическое отображение таких качественных свойств ХТС, которым можно определить количественные характеристики системы, или графическое отображение функциональных соотношений между параметрами и переменными ХТС, являющихся по своей

сущности чисто математическими. Указанные модели подразделяются на две большие группы: топологические и сетевые модели. 9 Совокупность математических соотношений, образующих данную символическую ММ ХТС, в частном случае представляет систему уравнений математического описания ХТС. Используют два метода составления систем МО ХТС. Один метод основан на глубоком изучении физико-химической сущности технологических процессов функционирования ХТС и ее элементов, другой на применении формально-эмпирических математических зависимостей, полученных в результате статистического обследования действующей ХТС. Символические ММ ХТС второго типа обычно называют статистическими моделями. Последние имеют вид регрессионных или корреляционных соотношений между параметрами входных и выходных технологических потоков ХТС.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-4];

дополнительная: [5-8].

Тема 2. Математическое моделирование химико-технологических процессов

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть общие принципы моделирования. Ознакомиться с понятием модели, классификацией моделей, физическим и математическим моделированием. Изучить вопрос применения ЭВМ для создания автоматизированных систем управления технологическими процессами и применение ЭВМ в системах научного исследования.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Классификация математических моделей;
2. Принципы математического моделирования процессов химической технологии.

Темы докладов,⁷³сообщений, эссе:

1. Реальные математические модели;
2. Математическая модель химико-технологического процесса;

3. Автоматизированная система управления;

Методические указания:

Общие принципы моделирования. Широкое применение моделей объясняется тем, что модель дает возможность установить в явлении, объекте или процессе основные закономерности, которые им присущи, и пренебречь второстепенными, вспомогательными признаками. На рисунке 3 приведена общая классификация моделей.

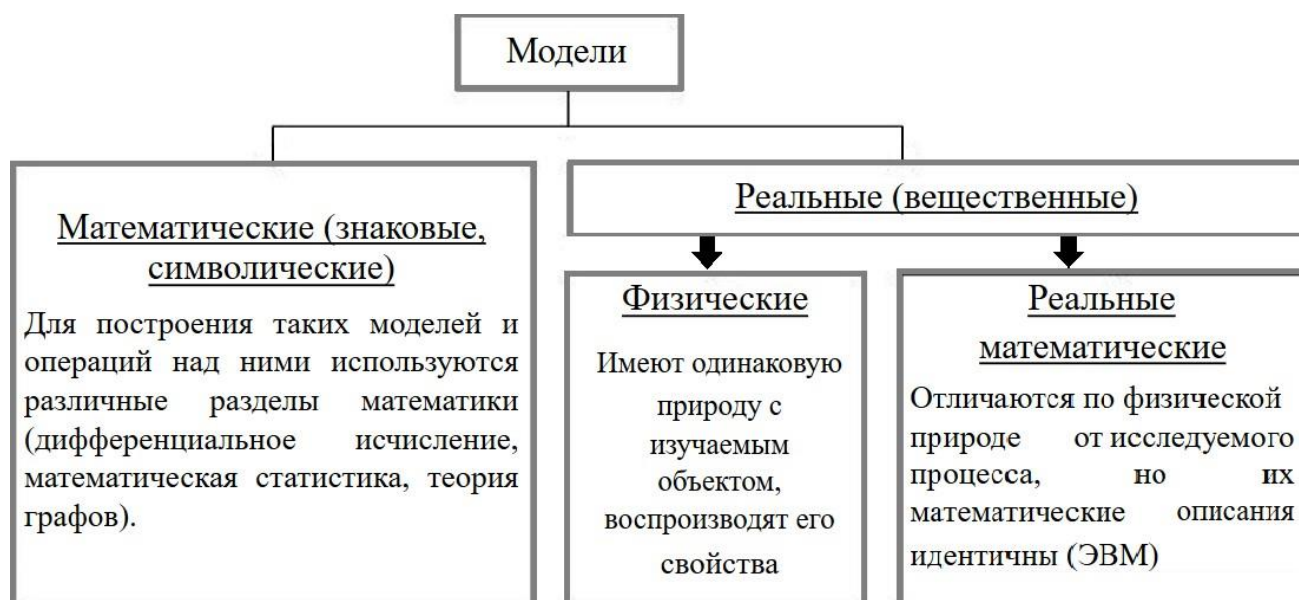


Рисунок 3. Общая классификация моделей

В зависимости от характера и сложности явлений, могут использоваться различные методы моделирования:

1. геометрическое (на основе геометрического подобия величин);
2. физическое (характеризуется одинаковой физической природой модели и исследуемого⁷³ объекта);
3. математическое (характеризуется различной физической природой и одинаковым математическим описанием модели и исследуемого объекта).

Процессы химической технологии – это сложные физико-химические системы, имеющие двойственную детерминировано стохастическую природу, переменные в пространстве и во времени. Особенности данных процессов состоят в следующем:

1. участие многокомпонентных и многофазных материальных потоков;
2. наличие процессов переноса импульса, энергии, массы на границе раздела фаз;
3. на процесс в значительной степени влияют геометрические характеристики аппарата;
4. наложение стохастических особенностей гидродинамической обстановки в аппарате на процессы массо- и теплопереноса и химического превращения. Это объясняется случайным взаимодействием составляющих компонентов фаз (соударением частиц, коалесценцией) или случайным характером геометрии граничных условий в аппарате.

Подобного рода системы характеризуются чрезвычайно сложным взаимодействием составляющих их фаз и компонентов, вследствие чего изучение их с позиции классических детерминированных законов переноса и сохранения становится невозможным.

Ключ к решению данной задачи дает применение метода математического моделирования, базирующийся на основе стратегий системного анализа, сущность которой заключается в представлении процесса как сложной взаимодействующей иерархической системы с последующим качественным анализом ее структуры, разработкой математического описания и оценкой неизвестных параметров.

Математическим моделированием – называют изучение свойств объекта на математической модели, целью которого является определение оптимальных условий протекания процесса, управление им на основе математической модели и перенос результатов на объект.

Математическая модель химико-технологического процесса (ХТП) – совокупность математических структур: формул, уравнений, неравенств и т.д., адекватно описывающая исследуемые свойства объекта. Реализованная на компьютере математическая модель называется компьютерной математической моделью, а проведение целенаправленных расчетов с помощью компьютерной модели называется вычислительным экспериментом.

Математическое моделирование включает в себя три взаимосвязанных этапа:

- составление математического описания изучаемого объекта.

Применительно к химической технологии математическая модель – совокупность математических зависимостей, отражающих в явной форме сущность химико-технологического процесса и связывающих его физические, режимные, физико-химические и конструктивные параметры;

- выбор метода решения системы уравнений математического описания и реализация его в форме моделирующей программы;
- установление соответствия (адекватности модели объекту).

В модели должны быть учтены все наиболее существенные факторы, влияющие на процесс, и, вместе с тем, она не должна быть загромождена множеством мелких, второстепенных факторов, учет которых только усложнит математический анализ.

В зависимости от конкретной реализации процесса и его аппаратного оформления, все многообразие химико-технологических процессов можно разделить на четыре класса:

1. процессы, переменные во времени (нестационарные);
2. процессы, не меняющиеся во времени (стационарные);
3. процессы, в ходе которых их параметры не изменяются в пространстве;
4. процессы с учетом пространственного изменения параметров.

Так как математические модели являются отражением соответствующих объектов, то они классифицируются аналогичным образом.

В общем случае для моделирования химико-технологических процессов с использованием ЭВМ необходимо знание физико-химических закономерностей их протекания, а также данных лабораторных и/или полупромышленных (реже промышленных) экспериментов для подтверждения справедливости (адекватности⁷³) моделей.

Однако для сложных гетерофазных процессов, сопровождающихся химическими превращениями в различных фазах, эти закономерности не до конца

известны, и их дальнейшее изучение требует существенных инвестиций в научные исследования, что не всегда оправдано. В этих случаях приходится разрабатывать так называемые эмпирические модели ХТП, в которых, в отличие от физико-химических моделей, не учитываются закономерности протекания реальных процессов, и построение которых базируется на формализованном описании данных экспериментальных исследований.

В результате для каждой выходной (зависимой) переменной эмпирической модели получается достаточно простая функциональная (чаще всего, аппроксимационная) её зависимость от входных (условно независимых) переменных процесса. Вид и коэффициенты этих зависимостей, как правило, определяются методами регрессионного и корреляционного анализа по результатам обработки данных пассивных или активных экспериментов.

К недостаткам таких моделей, кроме необходимости проведения большого числа уточняющих опытов, относится также то обстоятельство, что, строго говоря, они справедливы только в том диапазоне изменения параметров технологического процесса, в котором были проведены экспериментальные исследования.

В этом плане физико-химические модели являются более привлекательными, так как они основаны на учёте действительных закономерностей протекающих процессов, и поэтому могут применяться для прогнозирования поведения промышленных производств в достаточно широких диапазонах изменения параметров. При их построении сначала изучается теория процесса, исходя из чего строится система уравнений математического описания (МО), после анализа которой разрабатывается моделирующий алгоритм (МА) её решения. Последний, чаще всего, представляет собой комбинацию известных численных методов решения стандартных задач вычислительной математики. В результате реализации моделирующего алгоритма (МА) на компьютере одновременно вычисляются все выходные переменные технологического процесса при известных значениях входных

переменных, т.е. решается так называемая прямая задача математического моделирования.

Не менее важным является также и решение обратной задачи математического моделирования, когда на основе экспериментальных данных определяются как вид уравнений, описывающих физико-химические закономерности протекающих процессов (гидродинамики, химических и фазовых превращений, массо- и теплопередачи и других), так и значения параметров (коэффициентов теплопередачи, констант фазовых равновесий и др.) этих уравнений. Только при успешном решении обратной задачи удаётся добиться адекватности математической модели (ММ) и использовать её для исследования поведения реальных процессов.

Обратные задачи математического моделирования тесно связаны с задачами идентификации МО ХТП. Идентификация МО объектов заключается в определении вида уравнений системы (структурная идентификация) и её коэффициентов (параметрическая идентификация) на основании ограниченной выборки (статистики) экспериментальных данных. С практической точки зрения однозначного решения задачи идентификации не существует в том смысле, что при различных наблюдениях экспериментальных данных получаются отличающиеся друг от друга результаты. Для эмпирических моделей задача идентификации решается при их построении статистическими методами. В случае физико-химических моделей для решения задачи идентификации приходится реализовывать специальные оптимизационные алгоритмы, которые минимизируют отклонения между расчётными и экспериментальными параметрами ХТП.

Решение задачи оптимизации процесса также отличается при применении эмпирических или физико-химических моделей для описания поведения процессов.

При использовании эмпирических моделей из-за ограниченности диапазона изменения их параметров в процессе описания поведения реальных процессов расчёт оптимальных условий приходится сочетать с дополнительной

постановкой экспериментальных исследований - реализуются так называемые экспериментально-статистические методы оптимизации. В этом случае оптимальные условия проведения процессов из-за простого вида функциональных зависимостей моделей могут определяться с использованием необходимых и достаточных условий экстремума функций многих переменных.

Для решения задачи оптимизации с использованием физико-химических моделей применяются численные методы одномерной и многомерной оптимизации. Проведение дополнительных экспериментов при этом не требуется, так как модели справедливы в широком диапазоне изменения параметров процессов и допускается возможность экстраполяции их свойств. Рассчитываемые оптимальные условия проведения процессов при условии адекватности используемой компьютерной модели обычно соответствуют действительности.

Автоматизированные системы управления технологическими процессами. Автоматизированная система управления технологическими процессами (АСУТП) – человеко-машинная система, обеспечивающая автоматизированный сбор, обработку информации и управление технологическими объектами в соответствии с принятыми критериями. Критериями управления АСУТП являются технико-экономические показатели (например, себестоимость готового продукта, производительность ТОО при стандартном качестве продукта) или технологические показатели (например, параметры технологического процесса, параметры качества готового продукта).

Совокупность совместно функционирующих АСУТП и ТОО называется автоматизированным технологическим комплексом (АТК).

Многочисленные датчики технологических параметров – температуры, давления, расхода, качества и т. д., а также датчики состояния оборудования («включено», «выключено») служат для получения информации о текущем состоянии объекта в реальном масштабе времени.

Одними из главных преимуществ АСУТП является снижение, вплоть до полного исключения, влияния так называемого человеческого фактора на

управляемый процесс, сокращение персонала, минимизация расходов сырья, повышение качества исходного продукта, и в конечном итоге существенное повышение эффективности производства.

Основные функции, выполняемые подобными системами, включают в себя контроль и управление, обмен данными, обработку, накопление и хранение информации, формирование сигналов тревог, построение графиков и отчетов

АСУТП – одно из наиболее специфических применений вычислительной техники. ЭВМ и устройства, входящие в состав АСУТП, управляют ТОУ, функционирующим в реальном времени и реализующим технологический процесс (ТП). При этом на вычислительную технику возложены задачи управления пуском и остановом технологического оборудования, контроля его состояния и защиты от перегрузок, поддержания заданного режима работы оборудования и стабилизации отдельных технологических параметров, оптимизации качественных и количественных показателей работы отдельных агрегатов и технологического объекта в целом и т. п.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-4];

дополнительная: [5-8].

Тема 3. Математическое моделирование гидродинамической структуры однофазных потоков

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть время пребывания элементов потока как случайной величины. Изучить интегральную и дифференциальную функции распределения времени пребывания элементов потока. Ознакомиться с моделями идеального перемешивания и идеального вытеснения. Изучить однопараметрическую диффузионную модель.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Типовые математические модели структуры потоков в аппаратах;
2. Комбинированные модели;
3. Алгоритм идентификации математического описания структуры потоков.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Математическое описание химико-технологического процесса с помощью физико-химической модели;
2. Экспериментально-статические методы оптимизации;
3. Численные методы одномерной и многомерной оптимизации;
4. Эмпирические модели ХТП.

Методические указания:

Математическое описание гидродинамической структуры потоков. Химико-технологические процессы обычно протекают в движущихся потоках фаз (парогазовых, жидкостных и твёрдых), гидродинамические закономерности перемещения которых оказывают влияние на эффективность химических производств. Выбор конструкций аппаратов химической технологии во многом связан с необходимостью обеспечения требуемых гидродинамических условий проведения процессов. Поэтому основу уравнений МО ХТП составляют балансовые уравнения для потоков вещества (массы), теплоты (энтальпии) и импульса (количества движения), записанные с учётом гидродинамических закономерностей их движения.

Характерной особенностью перечисленных балансовых уравнений является то обстоятельство, что они должны включать выражения, описывающие интенсивности источников (стоков) веществ, теплоты и импульсов, характеризующих скорости их образования (выделения) и расходования (поглощения) в потоках за счёт различных «элементарных» физико-химических процессов - химических реакций, массо-передачи, фазовых переходов и т.д.

Принципиально можно построить гидродинамические модели потоков различной сложности, наиболее отвечающие используемым конструкциям технологического оборудования. Для этой цели при построении физико-химических моделей реальных процессов применяются так называемые комбинированные гидродинамические модели движения потоков. Они представляют собой комбинации описаний зон аппаратов с более простыми гидродинамическими моделями движения потоков, в частности, комбинации моделей идеаль-

ного смешения, идеального вытеснения и однопараметрической диффузионной модели. Основная особенность этих моделей состоит в том, что они содержат минимальное число параметров:

1. модель идеального смешения - объём;
2. модель идеального вытеснения - объём и длину;
3. однопараметрическая диффузионная модель - объём, длину и коэффициент продольного перемешивания.

Химико-технологические процессы обычно сопровождаются перемещением некоторых материальных потоков жидкости, газа (пара) или твёрдых частиц. Потоки могут быть однофазными, т.е. целиком состоять из частиц одной фазы (например жидкости), которые перемещаются в некотором объёме аппарата, и многофазными (в частности, двухфазными), когда процесс проходит в условиях взаимодействия нескольких фаз, например, газ-жидкость, жидкость-твёрдое вещество, газ-твёрдое вещество и т.д. В связи с этим основу уравнений математического описания ХТП составляют балансовые уравнения движения потоков.

Уравнения гидродинамики реальных потоков обычно очень сложны (например, уравнения Навье-Стокса) и часто не могут быть записаны в общем виде (например, для многофазных потоков из-за отсутствия возможности задания граничных условий на нестационарной поверхности раздела фаз). Поэтому на практике при составлении математических описаний обычно используют приближённые (модельные) представления о структуре движущихся потоков отдельных фаз - гидродинамические модели идеального смешения, идеального вытеснения и однопараметрические диффузионные модели.

Для зон потоков, описываемых этими приближёнными моделями, составляются балансовые уравнения гидродинамики в соответствии с рис. 2.1.

В общем случае балансовые уравнения гидродинамики записывают отдельно для:

- массы;
- вещества (компонентов) многокомпонентной смеси;
- теплоты;
- импульса.

и распространяются на всю движущуюся систему с учётом её полного объема и длины (для модели идеального вытеснения).

Под потоком массы понимают общую массу многокомпонентной смеси, протекающую в единицу времени в рассматриваемой! системе. Единица измерения потока массы, например, [кг/час] или [кг/сек].

Поток вещества (компонента) является частным случаем потока массы. Термин относится только к массе выбранного /-го компонента. Единица измерения потока вещества (компонента), например, [моль /-го компонента смеси/час] или [моль /i-го компонента смеси/сек]. Из определения закона сохранения массы следует, что внутри системы сумма потоков компонентов равна потоку массы.

Поток теплоты или энтальпии в инженерных расчётах является энергетической характеристикой системы. Под этим термином понимают поступающее (отводимое) в единицу времени в (от) систему (системы) количество теплоты (энтальпии), отнесённое к стандартному состоянию. Единицы измерения потока теплоты или энтальпии, например, [ккал/час] или [ккал/сек].

Поток импульса (количества движения) характеризуется значением подвдимого (отводимого) в единицу времени к (от) системе импульса. Единица его измерения, например, [кгм/час] или [кгм/сек].

Следует отметить, что уравнения балансов импульса при МО ХТП используются достаточно редко. Это связано с тем, что они существенно усложняют процедуру решения систем уравнений МО. в то время как дополнительная информация, получаемая при их применении, как правило, не столь важна. На этом основании уравнения балансов импульса в дальнейшем не рассматриваются.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-4];

дополнительная: [5-8].

Тема 4. Математическое моделирование теплообменных и массообменных процессов

Цели и задачи занятия:

Изучить основы теплового расчета, проектный и поверочный расчеты теплообменного аппарата. Ознакомиться с математическими моделями теплообменников. Рассмотреть теплообменники типов: «перемешивание- перемешивание», «вытеснение-перемешивание», «вытеснение-вытеснение». Изучить алгоритм расчета критерия оптимизации и блочный принцип построения моделей массопередачи.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Оптимальное проектирование теплообменного аппарата.
2. Постановка задачи оптимального проектирования.
3. Моделирование противоточного теплообменника.
4. Начальные и граничные условия модели массообменного процесса.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Оптимизация при проектировании сложных инженерных сооружений и систем;
2. Оптимизация в управлении производственными, техническими и экономическими системами;
3. Критерии оптимальности;
4. Блочный принцип построения моделей массопередачи;

Методические⁷³ указания:

Математические модели теплообменных аппаратов. Химическое производство характеризуется большим разнообразием условий проведения тепловых процессов. Они различаются по виду теплообмена, давлению, температуре и агрессивности теплоносителей. Все это обуславливает создание и

изготовление различных по конструкции и назначению типов теплообменных аппаратов.

Современные теплообменники должны обеспечивать необходимый теплосъем на единицу площади теплообменника, высокую пропускную способность по теплоносителям при допустимых перепадах давлений, высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах, надежную работу в течение длительного периода эксплуатации, стабильность тепловых и гидродинамических характеристик за счет механической или химической очистки поверхности теплообмена, удобство эксплуатации.

Наиболее широкое применение в настоящее время находят теплообменники, которые по своим конструктивным признакам делятся на:

1. теплообменные аппараты, изготавливаемые из труб различной формы и диаметров (кожухотрубчатые, «труба в трубе», оросительные витые и др.);
2. теплообменные аппараты, изготавливаемые из листа (пластинчатые, спиральные и панельные);
3. теплообменные аппараты, совмещенные с различными типами химических аппаратов и реакторов.

В зависимости от направления движения теплоносителей вдоль поверхности теплообмена различают теплообменные аппараты с прямотоком, противотоком, перекрестным током, в том числе одноходовые и многоходовые.

Сложность описания и расчета теплообмена с учетом реальных его протекания во многом объясняет факт, что в настоящее время теплообменную аппаратуру рассчитывают по моделям, предполагающим режим полного вытеснения теплоносителя либо его полного смешения.

При построении математических моделей теплообменных аппаратов предварительно проводят структурный анализ по выявлению количества и видов однородных потоков тепловой энергии, имеющих место в аппарате. Для каждого поля записывается математическое описание в виде выражений, характеризующих изменение температуры в потоке теплоносителя во времени, обусловленное движением потока и теплопередачей.

Если структура потока теплоносителя соответствует модели идеального перемешивания (модель основана на предположении о полном смешении хладагента, потому его температура будет постоянна по длине теплообменника), то для математического описания этого потока можно использовать уравнение

(1) изменения температуры с учетом теплопередачи.

$$V \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = v \cdot \rho \cdot C_p \cdot (T_{\text{вх}} - T) + Vq_T, \quad (1)$$

где V – объем зоны идеального перемешивания, м^3 ; ρ – плотность теплоносителя, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_p – удельная теплоемкость теплоносителя, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; v – объемная скорость потока (расход), $\text{м}^3/\text{с}$; $T_{\text{вх}}$ – температура потока на входе в зону идеального перемешивания; T – температура в любой точке зоны идеального перемешивания; Vq_T – интенсивность теплообмена в реакционном объеме, которая находится по формуле (2):

$$Vq_T = F \cdot K_T \cdot \Delta T, \quad (2)$$

где q_T – удельная объемная интенсивность источника тепла; F – поверхность теплообмена, м^2 ; K_T – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Если структура потока соответствует модели идеального вытеснения (в основе модели лежит допущение о постоянстве температуры в поперечном сечении и отсутствии продольного перемешивания), то для математического описания этого потока можно использовать уравнение (3) с учетом теплопередачи.

$$S_B \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -v \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + S_B \cdot q_T, \quad (3)$$

где S_B – площадь поперечного сечения потока, м^2 ; l – постоянная координата от 0 до L (длина зоны вытеснения).

Площадь поперечного сечения потока можно найти по формуле (4):

$$S_B = \frac{V}{L}, \quad (4)$$

где $T=f(l,t)$ – функция распределения температуры потока теплоносителя по пространственной координате и времени.

моделировании различают проектный и поверочный расчет теплообменного оборудования. Целью проектного расчета является определение необходимой поверхности теплообмена и режима работы теплообменника для обеспечения заданного переноса теплоты от одного теплоносителя другому. Задачей поверочного расчета является определение количества передаваемой теплоты и конечных температур теплоносителей в данном теплообменнике с известной поверхностью теплообмена при заданных условиях его работы. Эти расчеты основываются на использовании уравнения теплопередачи и тепловых балансов. Исходными данными для проектного расчета чаще всего являются: G – расход одного или обоих (G, D) теплоносителей, кг/с; T_n, T_k – начальная и конечная температуры, К; p – давление сред; c, m, r – теплоемкость, вязкость и плотность теплоносителей (эти величины могут быть не заданы, тогда их следует определять из справочной литературы). Кроме того, часто указывается и тип проектируемого теплообменника. Если он не указан, то необходимо сначала провести технико-экономическое обоснование выбранного типа.

Задачей проектного теплового расчета теплообменника является определение поверхности теплообмена в результате совместного решения интегрального уравнения теплопередачи (5) и уравнений тепловых балансов (6):

$$| Q = k_m \cdot \Delta t_{cp} \cdot F, \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} Q &= G_{m2} \cdot c_{p2} \cdot (t_n - t_k) \cdot \eta' = G_{m1} \cdot c_{p1} \cdot (t_k - t_n) \cdot \eta' \end{aligned} \right. \quad (6)$$

Если теплоносители изменяют агрегатное состояние в процессе теплообмена, расчет тепловой нагрузки (удельного теплового потока) производится через энтальпии по уравнению (7):

$$Q = G_{m1} \cdot (H_n - H_k) \cdot \eta' = -G_{m2} \cdot (H_k - H_n) \cdot \eta', \quad (7)$$

где G_{m1} и G_{m2} – массовые расходы горячего и холодного теплоносителей, кг/с.

Значения физических констант свойств теплоносителей можно принимать как среднеинтегральные величины, если в рассматриваемом интервале температур их нельзя считать постоянными. С некоторым приближением (что на практике чаще и делают) расчетное значение теплоемкости можно брать как

истинное значение $ср$ при средней температуре теплоносителя либо как среднее арифметическое истинных теплоемкостей при конечных температурах.

Значение коэффициентов h наиболее точно определяют опытным или расчетным путем. Из промышленной практики известно, что для теплообменников потери тепла в окружающую среду обычно невелики и составляют 2–3 % от общего переданного тепла. Поэтому в приближенных расчетах можно принять $h = 0,97–0,98$.

Уравнения тепловых балансов служат для нахождения расходов теплоносителей или их конечных температур. Если ни то, ни другое не задано, то, как правило, задаются начальными и конечными значениями температур теплоносителей с таким расчетом, чтобы минимальная разность температур между теплоносителями была не менее 5–7 К. Поверхность теплообмена определяют из основного уравнения теплопередачи, предварительно задавшись ориентировочным значением коэффициента теплопередачи.

Поверочный расчет теплообменника с известной поверхностью теплопередачи заключается, как правило, в определении количества передаваемой теплоты и конечных температур теплоносителей при их заданных начальных значениях и заданных расходах. Необходимость в таком расчете может возникнуть, например, если в результате проектного расчета был выбран нормализованный аппарат со значительным запасом поверхности, а также при проектировании сложных последовательно-параллельных схем соединения стандартных теплообменников. Поверочные расчеты могут понадобиться также для выявления возможностей имеющегося аппарата при переходе к другим (отличным от проекта) режимам работы.

Критерий оптимизации. Оптимизация – это процесс нахождения наилучшего решения задачи, определяемого по некоторому заранее установленному критерию. Другими словами, это целенаправленная деятельность, заключающаяся в получении наилучших результатов при соответствующих условиях.

Оптимизация в широком смысле слова находит применение любой области человеческой деятельности, например:

- при проектировании сложных инженерных сооружений и систем;
- в управлении производственными, техническими и экономическими системами;
- в процессах разработки автоматизированных информационных систем и т.д.

Так, оптимальная система управления может быть реализована в виде набора правил, стратегии или способа управления, согласно которым следует поступать в той или иной ситуации (военной, производственной и т.д.), или в виде комплекса технических средств управления (космическим или морским объектом, инженерным проектом и т.д.).

Поиски оптимальных решений привели к созданию специальных математических методов, и уже в XVIII в. были заложены математические основы оптимизации (вариационное исчисление, численные методы и др.). Однако до второй половины XX в. методы оптимизации во многих областях науки и техники применялись редко, поскольку практическое использование математических методов оптимизации требовало огромной вычислительной работы, которую без ЭВМ реализовать было крайне трудно, а в ряде случаев – невозможно. Например, большие трудности возникают при решении задач оптимизации процессов в химической технологии из-за большого числа параметров и их сложной взаимосвязи между собой. При наличии ЭВМ задача заметно упрощается.

Постановка задачи оптимизации предполагает существование следующих условий:

1. Наличие объекта оптимизации и цели оптимизации. Формулировка каждой задачи оптимизации должна требовать экстремального значения лишь одной величины, т.е. одновременно системе не должно приписываться два и более критерия оптимизации (практически всегда экстремум одного критерия не соответствует экстремуму другого).

Вот типичный пример неправильной постановки задачи оптимизации: “Получить максимальную производительность при минимальной себестоимости”. Ошибка заключается в том, что ставится задача поиска оптимума двух величин, противоречащих друг другу по своей сути. Правильная постановка задачи могла быть следующая: “Получить максимальную производительность при заданной себестоимости или получить минимальную себестоимость при заданной производительности”.

В первом случае критерий оптимизации – производительность, а во втором – себестоимость.

2. Наличие ресурсов оптимизации, под которыми понимают возможность выбора значений некоторых параметров оптимизируемого объекта. Объект должен обладать определенными степенями свободы – управляющими воздействиями.

3. Возможность количественной оценки оптимизируемой величины, поскольку только в этом случае можно сравнивать эффекты от выбора тех или иных управляющих воздействий.

4. Учет ограничений.

Часто оптимизируемая величина связана с экономичностью работы рассматриваемого объекта. Оптимизируемый вариант работы объекта должен оцениваться критерием оптимальности, под которым понимается количественная оценка оптимизируемого качества объекта.

На основании выбранного критерия оптимальности составляется целевая функция, представляющая собой зависимость критерия оптимальности от параметров, влияющих на ее значение. Вид критерия оптимальности или целевой функции определяется конкретной задачей оптимизации.

Таким образом, задача оптимизации сводится к нахождению экстремума целевой функции.

Наиболее общей постановкой оптимальной задачи является выражение критерия оптимальности в виде экономической оценки (производительность, себестоимость продукции, прибыль, рентабельность). Иногда,⁷³ в частных задачах

оптимизации, когда объект является частью технологического процесса, не всегда удается или не всегда целесообразно выделять прямой экономический показатель, который бы полностью характеризовал эффективность работы рассматриваемого объекта. В таких случаях критерием оптимальности может служить технологическая характеристика, косвенно оценивающая экономичность работы агрегата (время контакта, выход продукта, степень превращения, температура).

В задачах оптимизации важным моментом является использование системного подхода при постановке задачи. Сущность системного подхода заключается в комплексном, едином рассмотрении всех частей системы и их эффективном сочетании. Так, при космических полетах можно, увеличивая вес корабля, добиться максимальной автономии управления, независимо от Земли. Можно, наоборот, обеспечив хорошую связь с кораблем, больше аппаратуры разместить на Земле, максимально уменьшив вес корабля. Оптимальную границу распределения веса наземной и бортовой аппаратуры должны определить методы оптимизации исходя из критерия оптимальности и состояния техники, доступной проектировщикам.

Процесс проектирования любой системы включает в себя, как правило, следующие этапы:

- создание математической модели процесса, которым требуется управлять (объекта управления), и системы управления с обратными связями (контура управления);
- нахождение формального (математического) закона (описания) управления для полученной модели;
- разработка (приобретение) системного программно-технического комплекса управляющей информационно-вычислительной системы и средств связи;
- разработка информационного и программного обеспечения.

На каждом из этих этапов возникает проблема формулировки критериев оптимальности и оптимизации. Так, на ⁷³этапе разработки информационного и

программного обеспечения необходимо решать задачи оптимизации программирования, т.е. задачу порождения компилятором выходной программы, которая наилучшим способом использует ресурсы ЭВМ. При этом задача разбивается на ряд подзадач, например:

- глобальная оптимизация программирования – переупорядочивание установленной последовательности выполнения команд с целью исключения избыточных вычислений;

- регистровая оптимизация программирования – привязка регистров ЭВМ к переменным и промежуточным результатам, чтобы минимизировать число случаев “холостого” резервирования регистров;

- локальная оптимизация программирования – адаптация программы к конкретным особенностям архитектуры ЭВМ.

Хотя системный подход подразумевает общую оптимизацию всех этапов, каждый из них в отдельности может и не быть оптимальным.

Для решения задач оптимизации прежде всего необходимо уметь формулировать критерии оптимальности и владеть методами (процедурами) оптимизации.

Блочный принцип построения моделей массопередачи. При математическом моделировании процессов массопередачи широко используется блочный принцип, когда модель формируется по отдельным ее составляющим. Имея информацию о равновесных данных и составив материальный и тепловой балансы процесса, далее изучается гидродинамическая модель процесса как основа математического описания. Затем проводится исследование кинетики процесса массопередачи с учетом гидродинамических условий найденной модели и составляется математическое описание этих процессов с учетом уравнений равновесия материальных и тепловых балансов и граничных условий. На заключительном этапе моделирования математические описания всех сторон процесса объединяются в полную математическую модель.

Представление математической модели процесса в виде совокупности подсистем (блоков) позволяет и свою очередь представить процедуру

построения указанной модели как совокупность операций по составлению математических моделей отдельных подсистем, т. е. реализовать блочный принцип построения математической модели.

Использование блочного принципа построения математических моделей рассматриваемых процессов, который основан на системном подходе, позволяет также принципиально наметить пути решения и такой практически важной проблемы, как масштабирование диффузионных процессов. С позиций математического моделирования масштабный переход есть не что иное, как деформация математической модели при изменении геометрических размеров, характеризующих аппаратное оформление процесса. При применении блочного принципа построения математической модели влияние геометрических размеров на свойства процесса отражается лишь в одной подсистеме, а именно в подсистеме “Гидродинамика”. Поэтому при наличии достаточно корректного в качественном и количественном отношении математического описания этой подсистемы и становится возможным осуществить масштабный переход.

Принципиально каждый блок математической модели может иметь различную степень детализации математического описания. Важно лишь, чтобы входные и выходные переменные всех блоков модели находились во взаимном соответствии, что обеспечит получение замкнутой системы уравнений математической модели процесса в целом. Что касается состава внутренних переменных блоков, то здесь существует достаточно большая свобода выбора. В идеале математическое описание каждого блока должно включать уравнения, параметрами которых являются только физико-химические свойства разделяемых компонентов смеси, а также геометрические характеристики оборудования и факторы, определяющие заданные внешние воздействия.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-4];

дополнительная: [5-8].

Тема 5. Математическое моделирование химических реакторов

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть математические модели процесса в реакторе. Изучить математические модели реакторов идеального смешения и идеального вытеснения.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Каскад реакторов идеального смешения;
2. Сравнение реакторов идеального смешения и идеального вытеснения;

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Каскад реакторов идеального смешения;
2. Сравнение реакторов идеального смешения и идеального вытеснения, каскада реакторов идеального смешения.

Методические указания:

Классификация химических реакторов и режимов их работы. Химические реакторы для проведения различных процессов отличаются друг от друга по конструктивным особенностям, размеру, внешнему виду. Однако, несмотря на существующие различия, можно выделить общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математического описания и выбор метода расчета.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов и режимов их работы: 1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе); 2) условия теплообмена в реакторе; 3) фазовый состав реакционной смеси; 4) способ организации процесса; 5) характер изменения параметров процесса во времени; 6) конструктивные характеристики.

Классификация реакторов по гидродинамической обстановке. В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы смешения и вытеснения.

Реакторы смешения — это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом. Реакторы вытеснения – трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и ее флуктуациями, а также завихрениями.

Классификация по условиям теплообмена. Протекающие в реакторах химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами (это тепловые эффекты химических реакций и сопровождающих их физических явлений, таких, например, как процессы растворения, кристаллизации, испарения и т. п.). Вследствие выделения или поглощения теплоты изменяется температура и возникает разность температур между реактором и окружающей средой, а в определенных случаях температурный градиент внутри реактора.

При отсутствии теплообмена с окружающей средой химический реактор является адиабатическим. В нем вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических процессов, расходуется на «внутренний» теплообмен – на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Реактор называется изотермическим, если вследствие теплообмена с окружающей средой в нем обеспечивается постоянство температуры. В этом случае в любой точке реактора в результате теплообмена полностью компенсируется выделение или поглощение теплоты.

В реакторах с промежуточным тепловым режимом тепловой эффект химической реакции частично компенсируется теплообменом с окружающей средой, а частично вызывает изменение температуры реакционной смеси.

Классификация по фазовому составу реакционной смеси. Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газозажидкотных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов, в свою очередь, подразделяют на газожидкотные реакторы, реакторы для процессов в системах газ - твердое вещество, жидкотность - твердое вещество и др. Особо следует выделить реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

Классификация по способу организации процесса. По способу организации процесса (способу подвода реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на периодические, непрерывно действующие и полунепрерывные (полупериодические).

В реакторе периодического действия все отдельные стадии протекают последовательно, в разное время. Все реагенты вводят в аппарат до начала реакции, а смесь продуктов отводят по окончании процесса. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно, так как время реакции и время пребывания реагентов в реакционном объеме одинаковы. Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени.

Между отдельными реакционными циклами в периодическом реакторе необходимо выполнить вспомогательные операции – загрузку реагентов и выгрузку продуктов. Поскольку во время этих вспомогательных операций не может быть получено дополнительное количество продукта, их наличие обуславливает снижение производительности периодического реактора.

В реакторе непрерывного действия (проточном) все отдельные стадии процесса химического превращения вещества (подача реагирующих веществ, химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются параллельно, одновременно и, следовательно, непроизводительные затраты времени на операции загрузки и выгрузки отсутствуют. Поэтому на современных крупнотоннажных химических предприятиях, где требуется высокая производительность реакционного оборудования, большинство химических реакций осуществляют в непрерывнодействующих реакторах. В реакторе полунепрерывного (полупериодического) действия один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой – периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно, или наоборот.

Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени. В зависимости от характера изменения параметров процесса во времени одни и

те же реакторы могут работать в стационарном и нестационарном режимах. Рассмотрим некоторую произвольную точку, находящуюся внутри химического реактора. Режим работы реактора называют стационарным, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке характеризуется одинаковыми значениями концентраций реагентов или продуктов, температуры, скорости и других параметров процесса в любой момент времени. В стационарном режиме параметры потока на выходе из реактора не зависят от времени. Обычно это постоянство выходных параметров обеспечивается постоянством во времени параметров на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени по тому или иному закону, режим работы реактора называют нестационарным. Нестационарный режим является более общим. Стационарный режим возможен для непрерывно-действующих проточных реакторов. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в моменты их пуска и остановки. Нестационарными являются все периодические процессы.

Классификация по конструктивным характеристикам. Химические реакторы отличаются друг от друга и по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратов. По этому принципу классификации можно выделить такие типы реакторов: емкостные реакторы (автоклавы; реакторы-камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т. п.); колонные реакторы (реакторы-колонны насадочного и тарельчатого типа; каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдоожиженным слоем катализатора; полочные реакторы); реакторы-теплообменники; реакторы типа реакционной печи (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи) и т. д.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-4];

дополнительная: [5-8].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Клинов, А.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.В. Клинов, А.Г. Мухаметзянова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 144 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13289>. — Загл. с экрана.
2. Гумеров, А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.М. Гумеров. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 176 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/41014>. — Загл. с экрана.
3. Натарева, С.В. Системный анализ и математическое моделирование процессов химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / С.В. Натарева. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2007. — 80 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4496>. — Загл. с экрана.
4. Абуталипова, А.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем: сборник статей (23-25 мая) [Электронный ресурс] : сборник научных трудов / А.Н. Абуталипова, В.В. Хамматова, Л.А. Сафина. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2016. — 248 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102070>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

5. Исследование равновесия в системах газ-жидкость: теоретические основы и экспериментальные методики. Моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.Г. Елиманова [и др.]. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2016. — 88 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/102063>. — Загл. с экрана.
6. Клинов, А.В. Лабораторный практикум по математическому моделированию химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.В. Клинов, А.В. Малыгин. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2011. — 99 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13285>. — Загл. с экрана.
7. Самойлов, Н.А. Примеры и задачи по курсу "Математическое моделирование химико-технологических процессов" [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.А. Самойлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2013. — 176 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/37359>. — Загл. с экрана.
8. Натарева, С.В. Моделирование и расчет процессов химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / С.В. Натарева. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2008. — 144 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4502>. — Загл. с экрана.