

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **Методические к практическим занятиям по дисциплине**

***«Общая химическая технология и основы моделирования»***

для студентов направления подготовки  
04.03.01 Химия  
профиль «Химия окружающей среды,  
химическая экспертиза и экологическая безопасность»

**Ставрополь  
2026**

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что **назначение процессов химической технологии** – изменение свойств перерабатываемых материальных тел за счет взаимодействия между ними и окружающей средой. Это взаимодействие приводит к перераспределению массы и энергии между отдельными частями системы и между системой и окружающей средой. Конкретные формы таких взаимодействий определяются их физической природой.

При **моделировании технологического процесса** в общем случае нужно определить потоки количества движения, энергии и массы между отдельными частями системы и окружающей средой.

Уравнения скорости переноса количества движения, энергии и массы не содержат никаких специальных ограничений относительно конкретных особенностей процессов или физических свойств участвующих в них материальных объектов. Следовательно, эти уравнения применимы к любым процессам.

При практическом использовании уравнений переноса на изменения переменных величин налагаются ограничения, вытекающие из свойств рассматриваемого конкретного процесса.

Известно, что любой процесс протекает в системе с определенной геометрической характеристикой и характеризуется физическими параметрами. Перечисленные сведения определяют геометрические и физические свойства системы. Кроме них должны быть заданы условия взаимодействия системы (граничные условия) и условия, характерные для того момента, который принимается за начало отсчета (начальные условия).

Геометрические и физические характеристики системы совместно с граничными и начальными условиями содержат комплекс сведений, выделяющих данный конкретный процесс из класса процессов, описываемых соответствующими уравнениями переноса. Так, если объектом исследования является движение жидкости в трубе, то должны быть заданы диаметр, длина трубы и ее форма (**геометрические характеристики**), свойства жидкости (**физические характеристики**), **граничные условия** (для вязкой жидкости – равенство нулю составляющих скорости на границе со стенкой) и **начальные условия** (например, профиль скоростей на входе в трубу).

Дифференциальные уравнения переноса, геометрические и физические характеристики системы, граничные и начальные условия составляют математическое описание процесса. Моделирование заключается в интегрировании соответствующего уравнения переноса (или системы уравнений) с учетом перечисленного выше комплекса сведений, характеризующего данный объект.

Вследствие сложности уравнений переноса их интегрирование представляет большие трудности, однако его можно упростить путем использования метода численного интегрирования с помощью ЭВМ. Результатом моделирования является получение числовых значений искомых величин.

Математическое описание воспроизводит наиболее существенные стороны процесса. Поэтому возможно, варьируя отдельные параметры, получать сведения о влиянии этих вариаций на показатели процесса.

**Химико-технологический процесс (ХТП)** – совокупность операций по переработке сырья с целью получения требуемых продуктов. Он может быть реализован как в отдельном аппарате, так и в определенной последовательности аппаратов.

**В состав математической модели ХТП** могут входить следующие группы уравнений:

1. **Уравнения баланса масс и энергии**, записанные с учетом гидродинамических структур движения потоков (данная группа уравнений характеризует распределение в потоках температуры, составов и связанных с ними свойств, например, плотности, вязкости, теплоемкости и т.д.).

2. **Уравнения элементарных процессов химических реакций**: тепло- и массообмена, фазовых превращений и т.п.

3. **Теоретические, полуэмпирические соотношения между различными параметрами процесса**, например, зависимость коэффициента массопередачи от скоростей потоков фаз, зависимость теплоемкости раствора от состава, равновесные соотношения и т.д.

4. **Ограничения на параметры процесса**, например, при моделировании процессов с участием многокомпонентных смесей должно выполняться следующее условие: сумма относительных концентраций всех компонентов равна единице, а концентрация любого компонента может быть только положительной и заключена между 0 и 1.

С математической точки зрения, перечисленные уравнения делятся на следующие типы: конечные алгебраические или трансцендентные уравнения, обыкновенные дифференциальные уравнения, дифференциальные уравнения в частных производных и т.д.

К **конечным уравнениям** обычно сводится математическое описание объектов с сосредоточенными параметрами в установившемся режиме, а также различные соотношения эмпирического характера.

**Обыкновенные дифференциальные уравнения** используются для математического описания нестационарных режимов объектов с сосредоточенными параметрами, а также установившихся режимов объектов с распределен-

ными параметрами, в которых значения параметров зависят только от одной пространственной координаты.

**Дифференциальные уравнения в частных производных** используются для описания объектов с распределенными параметрами.

Математическое описание процесса состоит в формализации гипотез, т.е. записи математических соотношений, связывающих переменные и параметры процесса. Под переменными понимают величины, характеризующие состояние процесса (концентрация, температура, давление и т.д.), под параметрами – некоторые коэффициенты (постоянные или переменные), которые отображают физические, физико-химические, режимные и конструктивные характеристики объекта (константа скорости реакции, коэффициенты массопередачи, теплопередачи, скорости потоков, геометрические размеры и т.д.).

Несмотря на специфические особенности математических моделей отдельных стадий ХТП, методика их построения имеет много общего. Однако **методы построения модели будут разными в зависимости от целей моделирования и степени полноты знаний об исследуемом объекте**. В этом смысле различают вероятностный и детерминированный подходы.

**Вероятностный подход** используется, когда знаний о внутренней структуре объекта недостаточно или они отсутствуют совсем. Тогда математическую модель получают на основе некоторой статистической информации о поведении объекта, измеренной на ее входах и выходах. Уравнение модели при этом представляет собой, как правило, полином заданной степени (уравнение регрессии), его использование для анализа объекта имеет существенные ограничения.

**Детерминированный подход** используется тогда, когда есть определенная информация о внутренней структуре исследуемого объекта. Он основан на использовании физических и физико-химических законов и закономерностей, свойственных исследуемому процессу.

В зависимости от целей исследования строят или **динамическую** или **статическую модель**, что приводит к использованию дифференциального или алгебраического оператора.

Целью данного пособия является выработка практических навыков построения и исследования математических моделей в химии и химической технологии.

Учебно-методическое пособие состоит из введения и семи практических работ. В первой практической работе изложены основы работы в ППП MATLAB; материал позволит получить практические навыки работы с указанным пакетом. В практических работах №№ 2-6 представлены математические модели, построение которых основано на детерминированном подходе, а также

представлены методы исследования данных моделей. Практическая работа №7 посвящена обработке экспериментальных данных и построению экспериментально-статистических моделей на основе недетерминированного подхода. Разделы №№ 2-7 дополняются заданиями для самостоятельной работы, что позволит закрепить навыки построения и исследования моделей химико-технологических процессов.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 – «Химическая технология» (в рамках изучения дисциплины «Моделирование в химии» и в дополнение к дисциплине «Моделирование химико-технологических процессов и производств»). Пособие может быть полезно студентам всех форм и ступеней обучения, интересующимся вопросами моделирования в естественных науках.

Для более глубокого изучения дисциплины рекомендован весьма обширный список литературы. Помимо специальной литературы в библиографическом списке представлены издания по методам решения дифференциальных уравнений, численным методам, методам математической статистики и методам обработки экспериментальных данных.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1

### ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ С ПАКЕТОМ MATLAB

MATLAB – интерактивный матрично-ориентированный пакет, предназначенный для выполнения научных и инженерных расчетов. Пакет содержит обширную библиотеку программ по численным методам, использует двух- и трехмерную графику, а также форматы языков высокого уровня.

Примечание. Данные практические работы подготовлены для ППП MATLAB R2014b. Интерфейс других версий может отличаться, однако основные принципы работы остаются неизменными.

#### 1.1. Простейшие вычисления в среде MATLAB

Встроенные математические функции позволяют находить значения различных выражений. MATLAB предоставляет возможность управления форматом вывода результата. Команды для вычисления выражений имеют вид, свойственный всем языкам программирования высокого уровня.

Приступим к работе в пакете.

Наберите в командной строке  $1+2$  и нажмите <Enter>. В результате в командном окне MATLAB отображается следующее:

```
>> 1+2
```

```
ans =
```

```
3
```

Что сделала программа MATLAB? Сначала она вычислила сумму  $1 + 2$ , затем записала результат в специальную переменную `ans` и вывела ее значение, равное 3, в командное окно. Переменная `ans` автоматически создается, когда вычисляемое выражение не присваивается некоторой переменной.

Вид, в котором выводится результат вычислений, зависит от формата вывода, установленного в MATLAB.

Требуемый формат вывода результата определяется пользователем из меню рабочей среды MATLAB. Выберите в меню File пункт Preferences. На экране появится диалоговое окно Preferences. Для установки формата вывода следует убедиться, что в списке левой панели выбран пункт Command Window. Задание формата производится из раскрывающегося списка Numeric format панели Text display.

Для того чтобы изменить формат вывода данных, можно в командной строке ввести определенную команду, например, «`format long`», результатом будут числа с 15 знаками после запятой. Чтобы посмотреть, какие форматы

есть и как они предоставляют результат, необходимо в диалоговом окне набрать команду `help format`.

Команда `help` выдает на экран все команды, выполняемые MATLAB. Так, при выборе команды `help elfun` в командное окно выводится список всех встроенных элементарных функций с их кратким описанием.

Элементарные функции:

`sin`, `cos`, `tan`, `cot` – синус, косинус, тангенс и котангенс;

`sec`, `csc` – секанс, косеканс;

`asin`, `acos`, `atan`, `acot` - арксинус, арккосинус, арктангенс и арккотангенс;

`asec`, `acsc` - арксеканс, арккосеканс.

Примечание. Аргументы тригонометрических функций должны быть выражены в радианах.

Обратные тригонометрические функции возвращают результат также в радианах.

`sinh`, `cosh`, `tanh`, `coth` - гиперболические синус, косинус, тангенс и котангенс;

`sech`, `csch` - гиперболические секанс и косеканс;

`asinh`, `acosh`, `atanh`, `acoth` - гиперболические арксинус, арккосинус, арктангенс и арккотангенс;

`asech`, `acsch` - гиперболические арксеканс и арккосеканс;

`exp` - экспоненциальная функция;

`log` - натуральный логарифм;

`log10` - десятичный логарифм;

`log2` - логарифм по основанию 2;

`pow2` - возведение числа 2 в степень;

`sqrt` - квадратный корень;

`nextpow2` - степень, в которую надо возвести число 2, чтобы получить ближайшее число (большее или равное аргументу);

`fix` - округление до ближайшего целого по направлению к нулю;

`floor`, `ceil` - округление до ближайшего целого по направлению к минус бесконечности или плюс бесконечности;

`round` - округление до ближайшего целого;

`mod` - остаток от целочисленного деления (со знаком второго аргумента);

`rem` - остаток от целочисленного деления (со знаком первого аргумента);

`sign` - знак числа.

Арифметические операции в MATLAB выполняются в обычном порядке, свойственном большинству языков программирования:

возведение в степень - ^;  
умножение и деление - \*, /;  
сложение и вычитание - +, -.

Для изменения порядка выполнения арифметических операторов следует использовать круглые скобки.

Как и во всех языках программирования, в MATLAB предусмотрена возможность работы с переменными. Причем пользователь не должен заботиться о том, какие значения будет принимать переменная (комплексные, вещественные или только целые). Для того чтобы присвоить, например, переменной *z* значение 1.45, достаточно написать в командной строке *z=1.45*, при этом MATLAB сразу же выведет значение *z*:

```
>> z=1.45  
  
z =  
  
1.4500
```

*Примечание.* Для ввода длинных формул или команд в командную строку следует поставить три точки (подряд, без пробелов), нажать клавишу <Enter> и продолжить набор формулы на следующей строке. Так можно разместить выражение на нескольких строках. MATLAB вычислит все выражение или выполнит команду после нажатия на <Enter> в последней строке (в которой нет трех идущих подряд точек).

MATLAB запоминает значения всех переменных, определенных во время сеанса работы. Если после ввода примера, приведенного выше, были проделаны еще какие-либо вычисления, и возникла необходимость вывести значение *z*, то следует просто набрать *z* в командной строке и нажать <Enter>:

```
>> z  
  
z =  
  
1.4500
```

*Примечание.* Для очистки командного окна следует использовать команду *clc*. Для удаления значений всех переменных можно ввести в командном окне команду *clear* или удалить из вручную в окне *Workspace*.

Следует также понимать, что при закрытии программы все команды в командном окне и все данные, введенные в командном окне, будут уничтожены. В окне Command History

## 1.2. Матрицы и действия над ними

MATLAB работает с одним видом объектов – числовыми прямоугольными матрицами, элементами которых в общем случае могут быть комплексные числа. Все элементы представляют собой матрицы, матрицы 1x1 интерпретируются как скаляры, матрицы с одной строкой или с одним столбцом – как вектора. В системе MATLAB матрицы могут быть созданы разным способом:

- 1) введены явно с помощью списка элементов;
  - 2) сгенерированы встроенными операторами и функциями;
  - 3) созданы в m-файлах;
- Загружены из внешнего файла данных.

Ввод матриц, простейшие операции.

Вводить небольшие по размеру матрицы удобно прямо из командной строки, при этом строки при наборе отделяются точкой с запятой.

```
>> A=[1 2 3; 4 5 6; 8 7 1]
```

```
A =
```

|   |   |   |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 4 | 5 | 6 |
| 8 | 7 | 1 |

Либо вводить следующим образом:

```
>> K=[4 5 6
```

```
4 7 8
```

```
5 4 2]
```

```
K =
```

|   |   |   |
|---|---|---|
| 4 | 5 | 6 |
| 4 | 7 | 8 |
| 5 | 4 | 2 |

Возможны и другие варианты, о которых можно прочитать в специализированной литературе.

Доступ к элементам матриц осуществляется при помощи двух индексных номеров строки и столбца, заключенных в круглые скобки, например,

```
>> A(2,3)
```

```
ans =
```

```
6
```

Обращение к элементам вектора возможно с указанием одного!!! номера (порядкового). Например,

```
>> v=[-1 4 5 -6 8]
```

```
v =
```

```
-1      4      5     -6      8
```

```
>> v(3)
```

```
ans =
```

```
5
```

Элементы матриц и векторов могут входить в состав выражений:

```
>> (A(1,2)-K(2,2))*v(5)
```

```
ans =
```

```
-40
```

В качестве индексов могут выступать векторы, содержащие номера нужных строк и столбцов. Например, для выделения элементов первой и второй строк второго и третьего столбцов введенной выше матрицы A достаточно ввести команды:

|                                                                                                      |                                                                                                      |                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; B=A([1 2],[2 3])</pre><br><pre>B =</pre><br><pre>2      3</pre><br><pre>5      6</pre> | <pre>&gt;&gt; C=A([1 3],[1 3])</pre><br><pre>C =</pre><br><pre>1      3</pre><br><pre>8      1</pre> | <pre>&gt;&gt; D=K(:, [2 1])</pre><br><pre>D =</pre><br><pre>5      4</pre><br><pre>7      4</pre><br><pre>4      5</pre> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

В последнем варианте команда «:» означает, что будут браться все элементы указанных столбцов (второго и первого в указанном порядке)

При использовании матричных операций следует помнить, что для сложения или вычитания матрицы должны быть одного размера, а при перемножении число столбцов первой матрицы обязано равняться числу строк второй

матрицы. Сложение и вычитание матриц, так же как чисел и векторов, осуществляется при помощи знаков плюс и минус. Для умножения матриц предназначена "\*". Умножение матрицы на число тоже осуществляется при помощи "\*", причем умножать на число можно как справа, так и слева. Транспонирование матрицы производится при помощи «'». Деление производится при помощи символов / (правое деление) и \ (левое деление).

В MATLAB парные квадратные скобки [ ] обозначают пустой массив, который, в частности, позволяет удалять строки и столбцы матрицы. Для удаления строки следует присвоить ей пустой массив. Удалите, например, первую строку квадратной матрицы E, а затем в полученной матрице заменим элементы четвертого столбца на элементы вектора P (соответствующей размерности):

```
>> E=[3 -5 6 9; 8 6 4 -1; 6 5 4 -2; 3 -3 -2 7]
```

```
E =
```

|   |    |    |    |
|---|----|----|----|
| 3 | -5 | 6  | 9  |
| 8 | 6  | 4  | -1 |
| 6 | 5  | 4  | -2 |
| 3 | -3 | -2 | 7  |

```
>> E(1, :)=[]
```

```
E =
```

|   |    |    |    |
|---|----|----|----|
| 8 | 6  | 4  | -1 |
| 6 | 5  | 4  | -2 |
| 3 | -3 | -2 | 7  |

```
>> P=[0; 6; 0]
```

```
P =
```

|   |
|---|
| 0 |
| 6 |
| 0 |

```
>> E(:, 4)=P
```

```
E =
```

|   |    |    |   |
|---|----|----|---|
| 8 | 6  | 4  | 0 |
| 6 | 5  | 4  | 6 |
| 3 | -3 | -2 | 0 |

Примечание. Не всегда есть необходимость выводить на экран какие-либо данные; для этого в конце строки, задающей значение выражения, следует поставить знак «;».

#### Создание матриц специального вида.

Заполнение прямоугольной матрицы нулями производится встроенной функцией `zeros`, аргументами которой являются число строк и столбцов матрицы. Один аргумент функции `zeros` приводит к образованию квадратной матрицы заданного размера. Единичная матрица инициализируется при помощи функции `eye`. Функция `eye` с двумя аргументами создает прямоугольную матрицу, у которой на главной диагонали стоят единицы, а остальные элементы равны нулю. Матрица, состоящая из единиц, образуется в результате вызова функции `ones`. Использование одного аргумента в `ones` приводит к созданию квадратной матрицы, состоящей из единиц.

|                                                                       |                                                                                           |                                                                               |                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; R1=zeros(2)</pre> <p>R1 =</p> <pre> 0    0 0    0</pre> | <pre>&gt;&gt; R3=eye(3)</pre> <p>R3 =</p> <pre> 1    0    0 0    1    0 0    0    1</pre> | <pre>&gt;&gt; R4=eye(3, 2)</pre> <p>R4 =</p> <pre> 1    0 0    1 0    0</pre> | <pre>&gt;&gt; R5=ones(3, 2)</pre> <p>R5 =</p> <pre> 1    1 1    1 1    1</pre> |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|

MATLAB предоставляет возможность заполнения матриц случайными элементами. Результатом функции `rand` является матрица чисел, распределенных случайным образом между нулем и единицей, а функции `randn` – матрица чисел, распределенных по нормальному закону. Обращение к функциям `rand` и `randn` с одним входным аргументом приводит к формированию квадратных матриц. Часто возникает необходимость создания диагональных матриц, т. е. матриц, у которых все внедиагональные элементы равны нулю. Функция `diag(x)` формирует диагональную матрицу из вектор-столбца или вектор-строки `x`, располагая их элементы по диагонали матрицы. Для заполнения не главной, а побочной диагонали предусмотрена возможность вызова функции `diag` с двумя аргументами. В этом случае второй аргумент означает, насколько побочная диагональ отстоит от главной, а его знак указывает на направление, плюс – вверх, минус – вниз от главной диагонали. Функция `diag(A)` служит и для выделения диагонали матрицы `A` в вектор.

|                                                                                                       |                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; S1=rand(2)  S1 =      0.6324    0.2785     0.0975    0.5469</pre>                       | <pre>&gt;&gt; S2=diag([2 3])  S2 =       2     0      0     3</pre> |
| <pre>&gt;&gt; S3=diag([2 3], 1)  S3 =       0     2     0      0     0     3      0     0     0</pre> | <pre>&gt;&gt; S4=diag(K)  S4 =       4      7      2</pre>          |

### Поэлементные операции с матрицами.

Умножение каждого элемента одной матрицы на соответствующий элемент другой производится при помощи оператора «.\*». Для деления элементов первой матрицы на соответствующие элементы второй используется «./», а для деления элементов второй матрицы на соответствующие элементы первой служит «.\». Поэлементное возведение в степень осуществляется при помощи «.^». Показатель степени может быть матрицей того же размера, что и матрица, возводимая в степень. При этом элементы первой матрицы возводятся в степени, равные элементам второй матрицы.

Рассмотрим все эти операции на примерах матриц A и K, описанных выше:

|                                                                                           |                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; A*K  ans =      27    31    28     66    79    76     65    93   106</pre>  | <pre>&gt;&gt; A^2  ans =      33    33    18     72    75    48     44    58    67</pre>  |
| <pre>&gt;&gt; A.*K  ans =       4    10    18     16    35    48     40    28     2</pre> | <pre>&gt;&gt; A.^2  ans =       1     4     9     16    25    36     64    49     1</pre> |

|                                                                                                                                             |                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; A./K  ans =      0.2500    0.4000    0.5000     1.0000    0.7143    0.7500     1.6000    1.7500    0.5000</pre>               | <pre>&gt;&gt; A.\K  ans =      4.0000    2.5000    2.0000     1.0000    1.4000    1.3333     0.6250    0.5714    2.0000</pre> |
| <pre>&gt;&gt; A.^K  ans =           1         32        729         256       78125      1679616        32768        2401           1</pre> |                                                                                                                               |

### Вычисление математических функций от элементов матриц.

Очень важно сразу понять, что в книгах по теории матриц формула  $\cos A$ , где  $A$  – квадратная матрица, означает вычисление косинуса от матрицы, которое осуществляется при помощи разложения в ряд, В MATLAB имеется возможность вычисления функций от матриц. Запись  $c = \cos(A)$  в MATLAB приводит к вычислению косинусов от элементов массива  $A$  и записи их в массив  $c$  того же размера, что и  $A$ . Аналогично вычисляются и другие математические функции.

Часто возникает необходимость использования векторных матричных функций. Наиболее употребительные из них:

Функция `sum` по умолчанию вычисляет сумму по столбцам, изменяя первый индекс массива при фиксированном втором. Для того чтобы производить суммирование по строкам, необходимо вызвать `sum` с двумя аргументами, указав место индекса, по которому следует суммировать. Функция `sum` суммирует или по строкам, или по столбцам, выдавая результат в виде вектора или вектор-строки. Аналогично работает и функция `prod`.

|                                                       |                                                           |                                                        |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; sum(A)  ans =      13    14    10</pre> | <pre>&gt;&gt; sum(A,2)  ans =       6     15     16</pre> | <pre>&gt;&gt; prod(A)  ans =      32    70    18</pre> |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|

|                              |                                 |                                   |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; sum(A,1)</pre> | <pre>&gt;&gt; sum(sum(A))</pre> | <pre>&gt;&gt; prod(prod(A))</pre> |
| <pre>ans =</pre>             | <pre>ans =</pre>                | <pre>ans =</pre>                  |
| <pre>13    14    10</pre>    | <pre>37</pre>                   | <pre>40320</pre>                  |

Функция `sort` упорядочивает элементы каждого из столбцов матрицы в порядке возрастания. Вызов `sort` со вторым аргументом, равным двум, приводит к упорядочению элементов строк. Так же как и для векторов, функция `sort` позволяет получить матрицу индексов соответствия элементов исходной и упорядоченной матриц. Для этого необходимо вызвать `sort` с двумя выходными аргументами.

|                                |                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; sort(K)</pre>    | <pre>&gt;&gt; [K1, b]=sort(K)</pre> |
| <pre>ans =</pre>               | <pre>K1 =</pre>                     |
| <pre>4    4    2</pre>         | <pre>4    4    2</pre>              |
| <pre>4    5    6</pre>         | <pre>4    5    6</pre>              |
| <pre>5    7    8</pre>         | <pre>5    7    8</pre>              |
| <pre>&gt;&gt; sort(K, 2)</pre> | <pre>b =</pre>                      |
| <pre>ans =</pre>               | <pre>1    3    3</pre>              |
| <pre>4    5    6</pre>         | <pre>2    1    1</pre>              |
| <pre>4    7    8</pre>         | <pre>3    2    2</pre>              |
| <pre>2    4    5</pre>         |                                     |

Функции `max` и `min` вычисляют вектор-строку, содержащую максимальные или минимальные элементы в соответствующих столбцах матрицы. Для того чтобы узнать не только значения максимальных или минимальных элементов, но и их номера в столбцах, следует вызвать `max` или `min` так: `[mx, k] = max(M)` или `[mn, n] = min(M)`.

Наиболее часто употребляемые команды:

`max (max(M))` – максимальный элемент матрицы,

`min (min(M))` – минимальный элемент матрицы,

`inv`- обратная матрица,

`det` – определитель матрицы,

`size` – размерность матрицы,

`norm` – норма вектора или матрицы,

`rank` – ранг матрицы.

|                                                                                                                                                                |                                                                             |                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| <pre>&gt;&gt; S=[3 6 -3; 6 4 9; -1 -1 1; -5 3 1]</pre> <pre>S =</pre> <pre>      3     6    -3      6     4     9     -1    -1     1     -5     3     1 </pre> |                                                                             | <pre>&gt;&gt; (max(S'))'</pre> <pre>ans =</pre> <pre>      6      9      1      3 </pre>  |
| <pre>&gt;&gt; min(S)</pre> <pre>ans =</pre> <pre>     -5    -1    -3 </pre>                                                                                    | <pre>&gt;&gt; max(S)</pre> <pre>ans =</pre> <pre>      6     6     9 </pre> | <pre>&gt;&gt; max(max(S))</pre> <pre>ans =</pre> <pre>      9 </pre>                      |
| <pre>&gt;&gt; min(min(S))</pre> <pre>ans =</pre> <pre>     -5 </pre>                                                                                           | <pre>&gt;&gt; size(S)</pre> <pre>ans =</pre> <pre>      4     3 </pre>      | <pre>&gt;&gt; rank(S)</pre> <pre>ans =</pre> <pre>      3 </pre>                          |
| <pre>&gt;&gt; inv(A)</pre> <pre>ans =</pre> <pre>    -2.4667    1.2667   -0.2000     2.9333   -1.5333    0.4000    -0.8000    0.6000   -0.2000 </pre>          |                                                                             | <pre>&gt;&gt; det(A)</pre> <pre>ans =</pre> <pre>     15 </pre>                           |
| <pre>&gt;&gt; A^-1</pre> <pre>ans =</pre> <pre>    -2.4667    1.2667   -0.2000     2.9333   -1.5333    0.4000    -0.8000    0.6000   -0.2000 </pre>            |                                                                             | <pre>&gt;&gt; det(S)</pre> <pre> ??? Error using ==&gt; det Matrix must be square. </pre> |

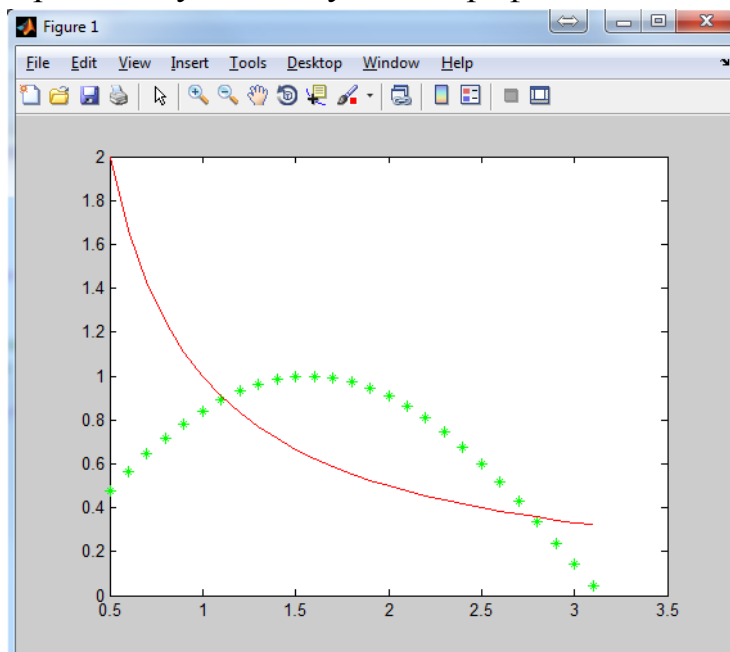
Более подробно про обработку матричных данных можно узнать, если вывести список всех встроенных функций обработки данных командой `help datafun`, а затем посмотреть информацию о нужной функции, например, `help max`, или обратиться к интерактивной справочной системе.

### 1.3. Построение графиков функций

Команду `plot` используют для построения графиков двумерных функций. Следующий пример иллюстрирует, как построить графики функций  $y=\sin(x)$  и  $y=1/x$ :

```
>> x=0.5:0.1:pi; %задаем область с шагом 0.1
>> y=sin(x); %задаем функции
>> z=x.^-1;
>> plot(x, y, '*g', x, z, '-r') %строим графики
```

Результатом работы будет следующий график:



После каждой пары «переменная-функция» можно указывать тип и цвет линии, которым следует построить график функции. Без их указания график тип и цвет выберется по умолчанию.

Основные цвета и типы линий представлены в таблицах ниже.

Таблица 1.1 – Обозначение цвета линии графика

| Маркер   | Цвет линии |
|----------|------------|
| <b>c</b> | голубой    |
| <b>m</b> | фиолетовый |
| <b>y</b> | желтый     |
| <b>r</b> | красный    |
| <b>g</b> | зеленый    |
| <b>b</b> | синий      |
| <b>w</b> | белый      |
| <b>k</b> | черный     |

Таблица 1.2 – Обозначение типа линии графика

| Маркер | Тип линии        |
|--------|------------------|
| -      | непрерывная      |
| --     | штриховая        |
| :      | пунктирная       |
| -.     | штрих-пунктирная |

Таблица 1.3 – Обозначение типа точек графика

| Маркер | Тип точек                   |
|--------|-----------------------------|
| .      | точка                       |
| +      | плюс                        |
| *      | звездочка                   |
| o      | кружок                      |
| x      | крестик                     |
| s      | квадрат                     |
| d      | ромб                        |
| v      | треугольник вершиной вниз   |
| ^      | треугольник вершиной вверх  |
| <      | треугольник вершиной влево  |
| >      | треугольник вершиной вправо |
| p      | пятиконечная звезда         |
| h      | шестиконечная звезда        |

Для оформления графиков могут быть использованы следующие основные команды:

Таблица 1.4 – Команды оформления графика

| Команда                                                                     | Значение                                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>grid on/off</b>                                                          | Наносит/удаляет координатной сетки на графике                                                                                         |
| <b>title('&lt;текст&gt;')</b>                                               | Размещает текст над графиком                                                                                                          |
| <b>text(x, y, '&lt;текст&gt;')</b><br><b>text(x, y, z, '&lt;текст&gt;')</b> | Помещает в заданной точке (x, y) двумерного или (x, y, z) трехмерного графика начало текста, указанного в качестве третьего аргумента |
| <b>xlabel('&lt;текст&gt;')</b><br><b>ylabel('&lt;текст&gt;')</b>            | Помещает текст для графика вдоль соответствующих осей координат                                                                       |

|                                                                          |                                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>zlabel('&lt;текст&gt;')</b>                                           |                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>legend('&lt;текст1&gt;', '&lt;текст2&gt;', '&lt;текст3&gt;', ...)</b> | Добавляет к текущему графику пояснение в виде указанных текстовых строк                                                                                                                                            |
| <b>figure</b>                                                            | Создаёт новое (добавочное) графическое окно, и все последующие за ней команды построения графиков выводят их в новое окно                                                                                          |
| <b>subplot(m, n, p)</b>                                                  | Производит разбивку графического окна на несколько подокон; значение m указывает, на сколько частей разбивается окно по горизонтали, n – по вертикали, а p – номер подокна, куда будет выводиться очередной график |
| <b>polar(phi, rho)</b>                                                   | Реализует построение графика в полярной системе координат                                                                                                                                                          |
| <b>comet(y)</b><br><b>comet(x, y)</b>                                    | Рисует движение точки по траектории, заданной одномерным массивом y или массивами x и y, в виде головы и хвоста кометы                                                                                             |

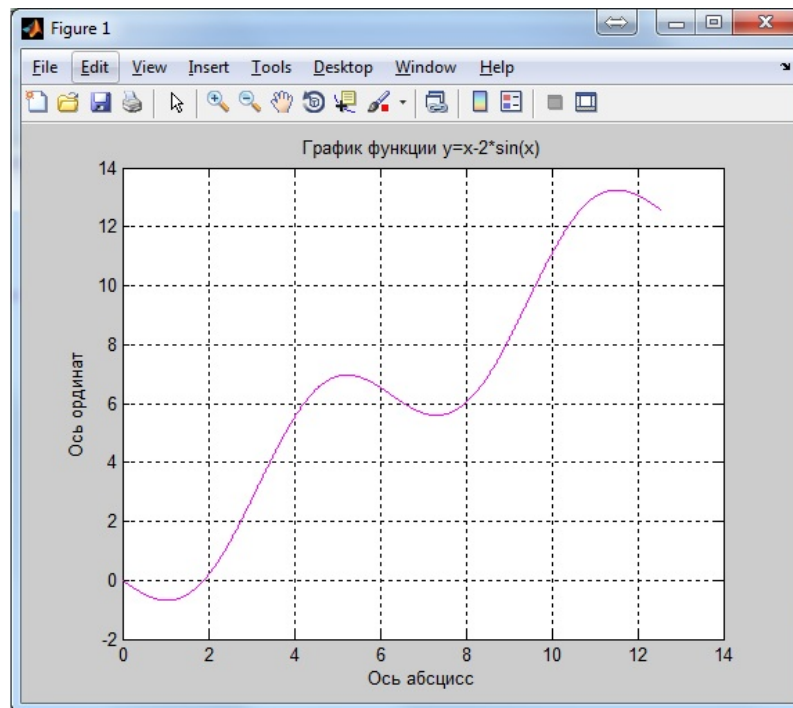
Разумеется, данный перечень является далеко неполным. Это наиболее часто используемые команды. Продемонстрируем работу этих команд на примерах.

**Перед работой рекомендуется очистить командное окно и рабочую область.**

Сценарий:

```
>> x=0:0.01:4*pi;
>> y=x-2*sin(x);
>> plot(x, y, 'm')
>> grid on
>> title('График функции y=x-2*sin(x)')
>> xlabel('Ось абсцисс')
>> ylabel('Ось ординат')
```

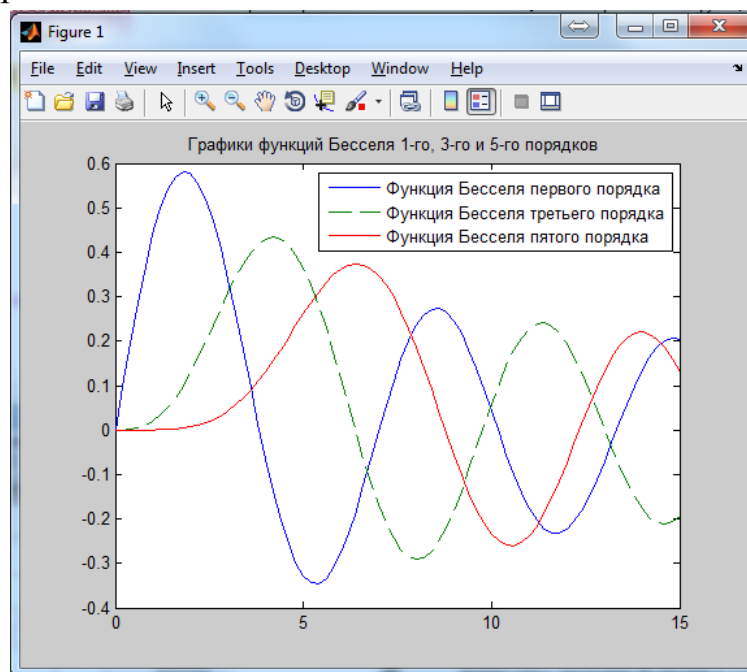
Результат работы:



Сценарий:

```
>> x=0:0.2:15;
>> y1= besselj(1, x);
>> y3= besselj(3, x);
>> y5= besselj(5, x);
>> plot(x, y1, '-', x, y3, '--', x, y5)
>> title('Графики функций Бесселя 1-го, 3-го и 5-го порядков ')
>> legend('функция Бесселя первого порядка',...
'функция Бесселя третьего порядка', 'функция Бесселя пятого порядка')
```

Результат работы:

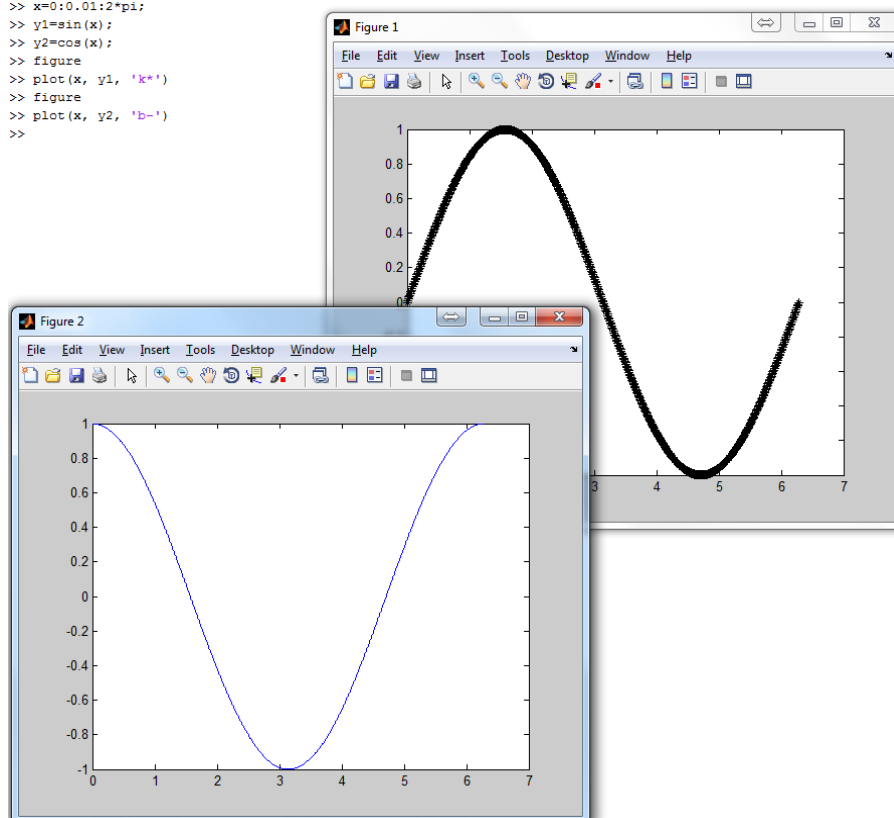


Сценарий:

```
>> x=0:0.01:2*pi;  
>> y1=sin(x);  
>> y2=cos(x);  
>> figure  
>> plot(x, y1, 'k*')  
>> figure  
>> plot(x, y2, 'b-')
```

Результат работы:

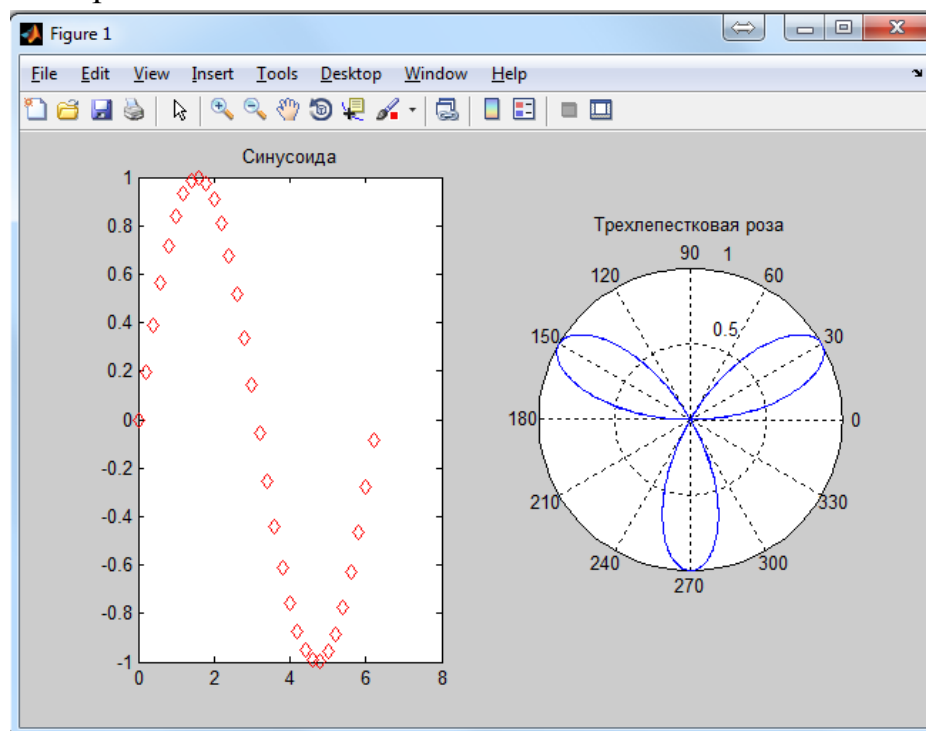
```
>> x=0:0.01:2*pi;  
>> y1=sin(x);  
>> y2=cos(x);  
>> figure  
>> plot(x, y1, 'k*')  
>> figure  
>> plot(x, y2, 'b-')  
>>
```



Сценарий:

```
>> x=0:0.2:2*pi;  
>> y=sin(x);  
>> phi=0:0.01:2*pi;  
>> ro=sin(3*phi);  
>> subplot(1, 2, 1)  
>> plot(x, y, 'rd')  
>> title('Синусоида')  
>> subplot(1, 2, 2)  
>> polar(phi, ro)  
>> title('Трехлепестковая роза')
```

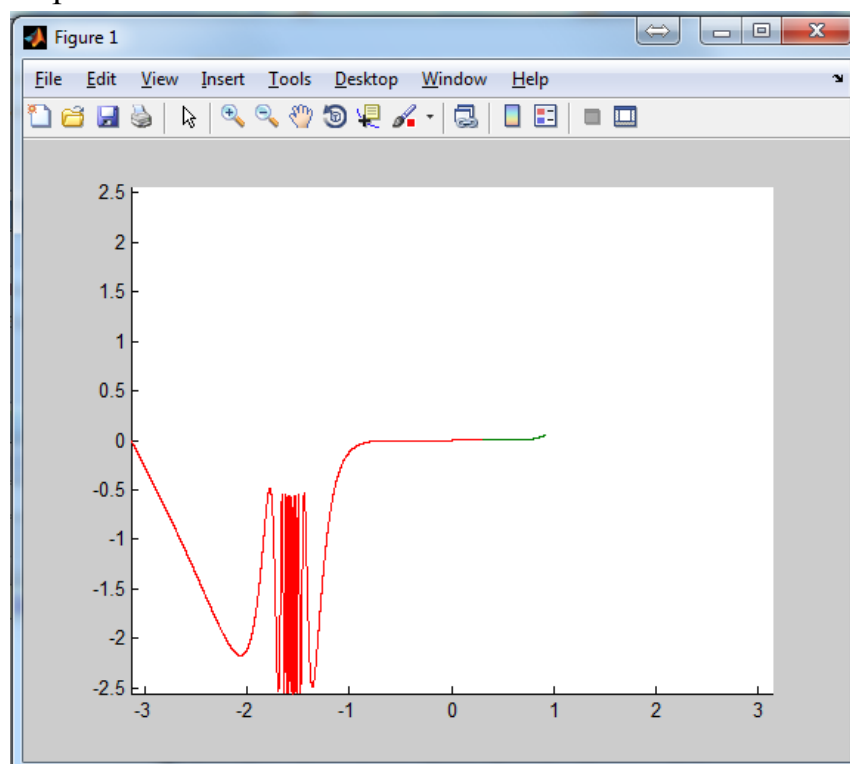
Результат работы:



Сценарий:

```
>> x=-pi:pi/5000:pi;  
>> y=tan(sin(x))-sin(tan(x));  
>> comet(x,y)
```

Результат работы:

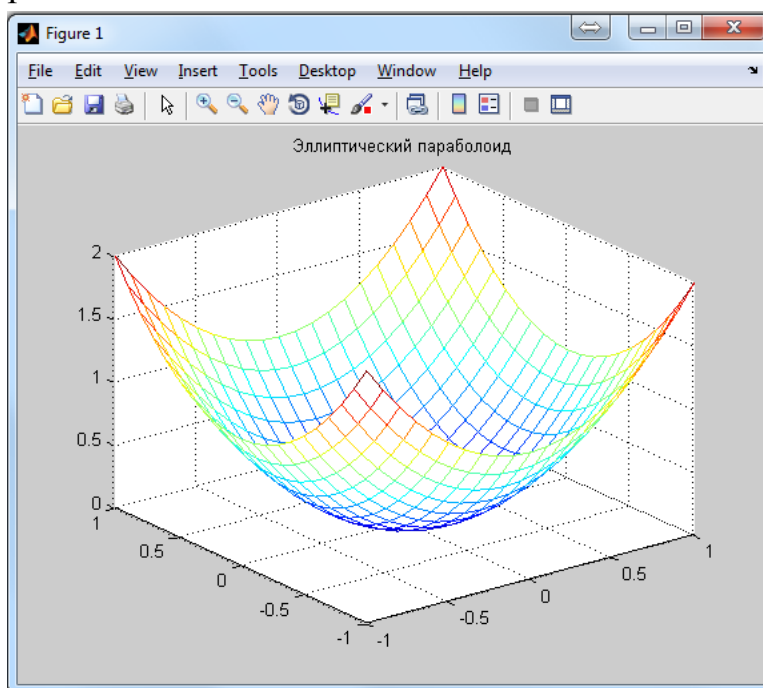


Для построения трехмерных графиков используется функция `mesh`. Процедура состоит из двух этапов: 1) разбиваем область определения прямоугольной сеткой, 2) вычисляем значения функции в точках пересечения линий сетки и записываем их в матрицу. Например, построим график функции  $z(x,y)=x^2 + y^2$  на области определения в виде  $x=[-1,1]$ ,  $y=[-1,1]$ .

Сценарий:

```
>> [X,Y]=meshgrid(-1:0.1:1,-1:0.1:1);
>> Z=X.^2+Y.^2;
>> mesh(X, Y, Z)
>> title('Эллиптический параболоид')
```

Результат работы:



#### 1.4. Циклы. Условные операторы и операторы отношения

Операторы управления и операторы отношения MATLAB при использовании работают также, как и в большинстве языков программирования.

|                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><u>Оператор for:</u></p> <pre>for &lt;переменная цикла&gt;=&lt;выражение     цикла&gt;     &lt;выполняемые операторы&gt; end</pre> | <p><u>Оператор if:</u></p> <pre>if &lt;условие&gt;     &lt;выполняемые операторы&gt; elseif &lt;условие&gt;     &lt;выполняемые операторы&gt; else     &lt;выполняемые операторы&gt; end</pre> |
| <p><u>Оператор while:</u></p> <pre>while &lt;условие&gt;     &lt;выполняемые операторы&gt; end</pre>                                  |                                                                                                                                                                                                |

При этом операторы elseif и else могут и не присутствовать.

В пакете MATLAB используются следующие операторы отношений и логические операторы: == - равно, ~= - не равно, <, > - меньше, больше, <=, >= - меньше либо равно, больше либо равно, ~ - не, & - и, | - или.

Приведем пример использования циклов и условий. В заданной матрице все отрицательные элементы заменить на нули.

```
>> S=[-9 4 6 -3; 4 8 -2 3; 2 -1 -1 3]
```

```
S =
```

|    |    |    |    |
|----|----|----|----|
| -9 | 4  | 6  | -3 |
| 4  | 8  | -2 | 3  |
| 2  | -1 | -1 | 3  |

```
>> k=size(S);
```

```
>> for i=1:k(1)
```

```
for j=1:k(2)
```

```
if S(i, j)<0
```

```
S(i, j)=0;
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

```
>> S
```

```
S =
```

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| 0 | 4 | 6 | 0 |
| 4 | 8 | 0 | 3 |
| 2 | 0 | 0 | 3 |

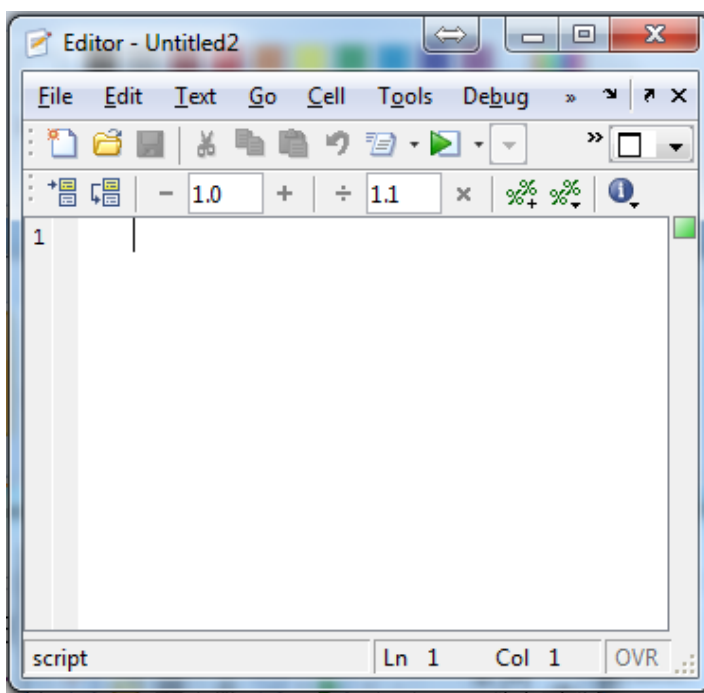
## 1.5. Работа с М-файлами

Мы рассмотрели достаточно простые примеры, для выполнения которых требуется набрать несколько команд в командной строке. Для более сложных задач число команд возрастает, и работа в командной строке становится непродуктивной. MATLAB может последовательно выполнять последовательность операторов, записанных в файл на диске. Имена таких файлов имеют вид <имя>.m. Большая часть работы MATLAB заключается в создании, редактировании и выполнении таких m-файлов. Существуют два типа m-файлов: файлы-программы (сценарии) и файлы-функции. Ознакомиться с файлами-

программами вы можете в любой специализированной литературе. Остановимся подробно на файлах-функциях.

Файлы функции дают возможность расширять MATLAB, поскольку определенные пользователем функции имеют тот же статус, что и другие функции MATLAB. Переменные по умолчанию являются локальными.

Раскройте меню File рабочей среды MATLAB и в пункте New выберите подпункт M-file или нажмите кнопку New M-file на панели инструментов рабочей среды. Новый файл открывается в окне редактора M-файлов, которое приведено на рисунке:



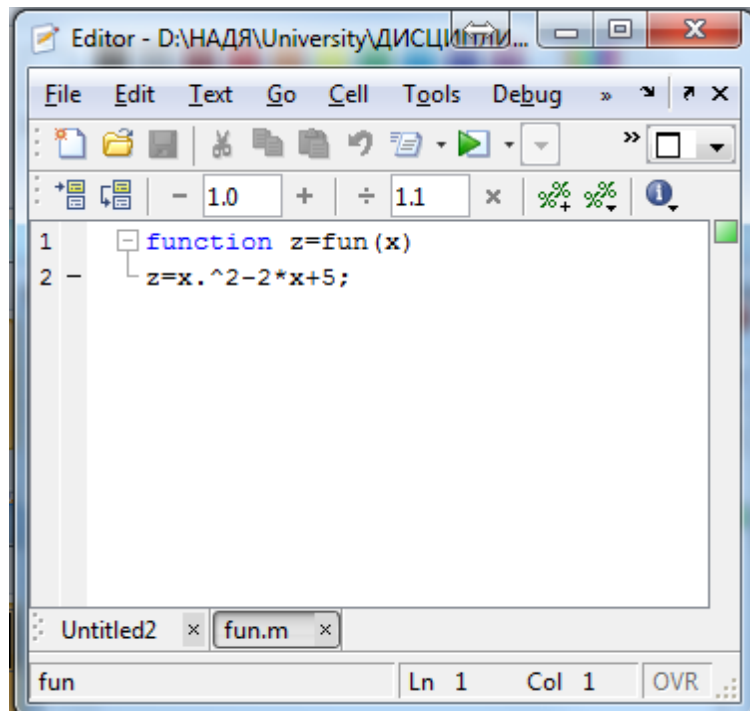
Общий вид задания:

```
function [x1,x1,...]=name(y1,y2,...)
```

<тело функции>

Первая строка функции содержит объявление выходных аргументов, имен функции и входных аргументов. Совпадение имени функции и имени файла является обязательным условием в MATLAB.

Приведем примеры. Например, необходимо вычислить значение функции в некоторой точке. Зададим функцию в отдельном m-файле.



*Примечание.* Для того чтобы обращаться к функции в командном окне, в окне Current Folder должна быть открыта папка, где располагается файл с данной функцией.

Воспользуемся встроенной функцией `feval` для вычисления значения заданной функции в точке  $x=3$  (которое, очевидно, совпадает с тем, если вызвать эту функцию с указанием значения аргумента, равного 3), а также построим график этой функции (данные команды следует вводить в командном окне):

```
>> z=feval('fun', 3)

z =

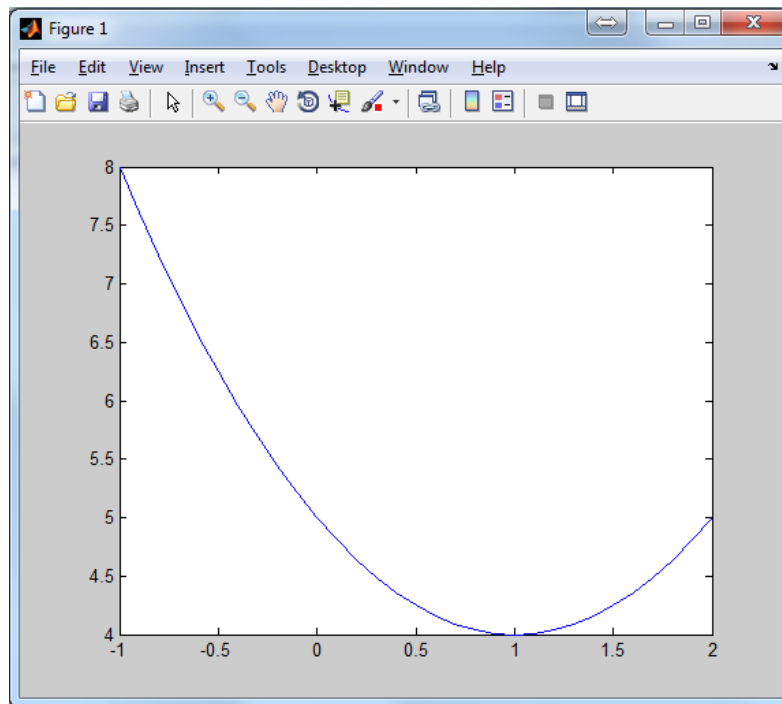
     8

>> y=fun(3)

y =

     8

>> x=-1:0.1:2;
>> yx=fun(x);
>> plot(x, yx)
```



Это довольно простой пример использования файлов-функции. Приведем другой: произведем подсчет количества положительных элементов матрицы и вычислим их сумму.

```

1  function [k, S]=mat(A)
2      k=0;
3      S=0;
4      N=size(A);
5      for i=1:N(1)
6          for j=1:N(2)
7              if A(i, j)>0
8                  k=k+1;
9                  S=S+A(i, j);
10             end;
11         end;
12     end;
13     disp('Количество положительных элементов равно')
14     k
15     disp('Сумма положительных элементов равна')
16     S

```

5 usages of "S" found    mat    Ln 16   Col 2   OVR

Результат работы этой программы (вводить в командном окне):

```
>> A=[1 2 -3 1; 4 -5 6 3; -8 7 1 -4;4 -6 -9 8;7 -9 3 4]
```

```
A =
```

|    |    |    |    |
|----|----|----|----|
| 1  | 2  | -3 | 1  |
| 4  | -5 | 6  | 3  |
| -8 | 7  | 1  | -4 |
| 4  | -6 | -9 | 8  |
| 7  | -9 | 3  | 4  |

```
>> [k, S]=mat(A);
```

```
Количество положительных элементов равно
```

```
k =
```

```
13
```

```
Сумма положительных элементов равна
```

```
S =
```

```
51
```

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОФАЗНЫХ ПОТОКОВ

Любой химико-технологический процесс, как правило, сопровождается перемещением материальных потоков жидкости или сыпучих материалов. Поэтому при составлении математических моделей ХТП особое значение приобретает описание движения потоков.

Гидродинамика реальных потоков настолько сложна, что в настоящее время возможно составить в общем виде лишь уравнения для однофазных потоков. Однако даже для этих уравнений решение можно найти только для частных случаев. Для многофазных же потоков не получены уравнения даже в общем виде. Поэтому при разработке моделей принимается упрощающие допущения.

Модели гидродинамики записываются в виде **дифференциальных уравнений**, выражающих связь между наиболее характерными переменными процесса. Универсальным видом математической модели гидродинамики является уравнение, характеризующее изменение концентрации вещества в потоке, обусловленное только движением этого потока

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - U_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} - U_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + D \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (2.1)$$

Считают, что изменение концентрации за счет химической реакции не происходит, т.е. скорость химической реакции принимается равной нулю ( $r=0$ ).

При построении модели гидродинамики следует учитывать, что модель должна:

1. Отражать физическую сущность реального потока и в то же время иметь достаточно простое математическое описание.
2. Позволять определять параметры модели расчетным или экспериментальным способом.
3. Быть удобной для использования при расчетах конкретных процессов.

Известно, что в аппаратах химической технологии в результате действия кинетических, гидродинамических факторов, а также факторов тепло- и массообмена имеет место неравномерность распределения элементов потока во времени как по сечению, так и вдоль потока. При этом степень неравномерности характеризует структуру реального потока.

Степень неравномерности распределения элементов потока во времени можно оценить по распределению вещества в потоке. Поэтому задача оценки структуры потока практически сводится к отысканию отклика на выходе аппа-

рата, в виде изменения концентрации во времени, после нанесения возмущения на вход аппарата.

## 2.1. Время пребывания элементов потока как случайная величина

В реальном непрерывном потоке (жидкости, газа и т.д.) всегда имеет место неравномерность распределения элементов потока по времени пребывания в аппарате в силу стохастической природы движения частиц на микроуровне, не говоря о причинах макроскопического характера. Микроскопическими причинами могут быть неравномерность профиля скоростей потока, турбулизация потока, молекулярная диффузия, наличие застойных зон и т.п. Для оценки неравномерности распределения элементов потоков вводится ряд функций распределения.

С произвольным распределением элементов потока по времени пребывания  $t$  в аппарате можно связать некоторую функцию  $F(t)$ , характеризующую долю элементов, пребывающих в аппарате в течение времени  $t$  или меньше  $t$ . Эта функция называется функцией распределения времени пребывания элементов потока. Функция  $F(t)$  – неубывающая функция времени  $t$ , которая принимает нулевое значение при  $t = 0$  и асимптотически приближается к единице при  $t \rightarrow \infty$ . Функция распределения времени пребывания имеет вероятностный смысл:  $F(t)$  – **вероятность того, что элементы потока находились в аппарате в течении времени  $t$  или менее.**

Производная  $F(t)$  по времени  $t$

$$\varphi(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (2.2)$$

есть **плотность вероятности, которую называют дифференциальной функцией времени пребывания элементов потока.** Безразмерная концентрация трассера (*трассер – чужеродное вещество, смешанное с данным веществом с целью определения распределения или местонахождение последнего*) равна

$$\varphi(t) = \frac{C(t)}{C_{cp}}, \quad (2.3)$$

где  $C(t)$  – размерная концентрация трассера;

$$C_{cp} = \frac{Q}{V} \text{ – средняя концентрация трассера;}$$

$V$  – объем потока в аппарате между сечениями ввода и вывода возмущения;

$Q$  – количество трассера.

Доля потока, элементы которого пробыли в аппарате время от  $t$  до  $t + dt$ , определяется по формуле

$$\varphi(t) \cdot \Delta t \quad (2.4)$$

и является вероятностью того, что время пребывания частиц потока в аппарате находится в интервале  $(t, t + dt)$ .

Между  $F(t)$  и  $\varphi(t)$  имеется связь

$$F(t) = \int_0^t \varphi(t) dt, \quad F(t \rightarrow \infty) = \int_0^{\infty} \varphi(t) dt = 1. \quad (3.5)$$

Другими словами,  $F(t)$  – доля потока, элементы которого пробыли в аппарате время, не превышающее  $t$ . Функция  $F(t)$  – интегральная функция распределения времени пребывания элементов потока в аппарате.

## 2.2. Экспериментальное изучение распределения времени пребывания элементов потока

**Распределение времени пребывания частиц потока** (жидкости, газа или сыпучего материала) **в аппарате и параметры моделей определяют экспериментальным путем.** Для этой цели получили широкое распространение методы нанесения возмущения в определенном сечении потока и фиксации вызванных им последствий в другом сечении потока. Сигнал может быть различным по форме и по физической природе. Наибольшее распространение получили импульсная и ступенчатая формы возмущений. В качестве сигнала в поток вводят трассер (индикатор, краситель, солевой раствор и т.п.), химически не взаимодействующий со средой и не участвующий в массообмене.

Отклик системы на нанесенное возмущение характеризует распределение времени пребывания частиц потока в аппарате. Функция отклика на возмущение, записанная в безразмерных переменных (концентрация – время), является функцией времени пребывания элементов потока в объеме, ограниченном сечением ввода трассера и замера отклика системы.

## 2.3. Интегральная и дифференциальная функции распределения времени пребывания элементов потока

В химической технологии для определения функции распределения времени пребывания часто используются два вида возмущения: **импульсное**  $\delta(t)$  (дельта-функция) и ступенчатое  $1(t)$  (единичный скачок).

**При импульсной подаче трассера** на выходе системы получается дифференциальная функция распределения времени прерывания (рис. 2.1). Физически данная форма подачи трассера означает, что на вход аппарата в некоторый момент времени  $t = t_0$  мгновенно подается единичное количество трассера. Одновременно начинают регистрировать концентрацию трассера во времени на выходе аппарата.

При подаче трассера в виде единичного скачка на выходе системы получается интегральная функция распределения времени пребывания (рис. 2.2). Физически рассматриваемая форма подачи означает, что в момент времени  $t = t_0$  мгновенно включается подача трассера, после чего концентрация на входе аппарата поддерживается постоянной, т.е.

$$C_{\text{вх}}(t) = \begin{cases} C_0 = \text{const}, & t \geq t_0, \\ 0, & t < t_0. \end{cases}$$

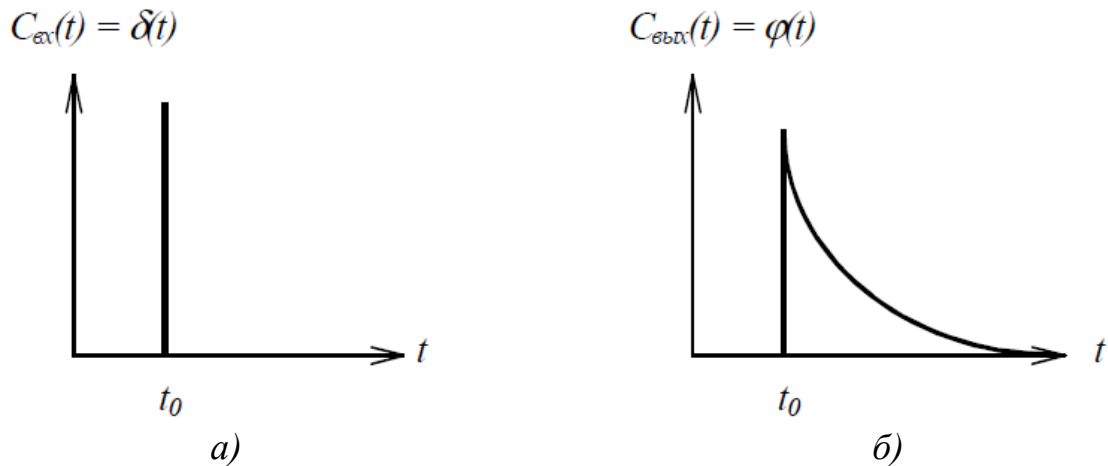


Рисунок 2.1 –  $\delta(t)$  функция (а) и отклик на  $\delta(t)$  функцию (б)

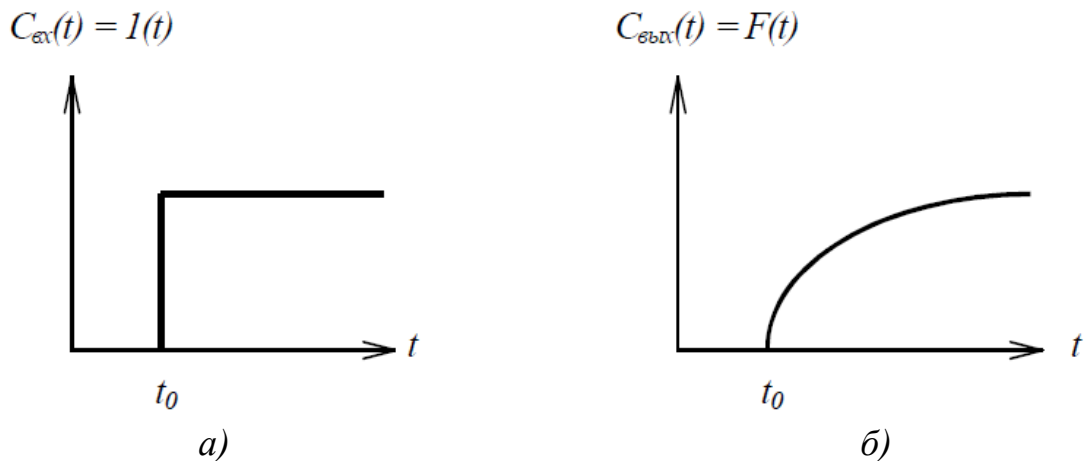


Рисунок 2.2 –  $I(t)$ -функция (а) и отклик на  $I(t)$  функцию (б)

## 2.4. Типовые модели структуры потоков

Известно, что структура потока характеризуется степенью перемешивания частиц потока, которая определяет поле концентраций и градиент температуры. Это обстоятельство послужило предпосылкой для установления по характеру перемешивания некоторых типовых моделей гидродинамики.

К типовым моделям относится **модель идеального перемешивания (МИП)** и **модель идеального вытеснения (МИВ)**. Эти модели теоретические

и соответствуют идеальным потокам, однако, в ряде случаев их можно использовать для характеристики реальных потоков.

К типовым моделям структуры потоков также относятся **диффузионная, ячеечная и комбинированные модели**. Эти модели характеризуют реальные потоки и при предельных условиях переходят в одну из теоретических моделей – МИВ и МИП.

Подробное описание типовых моделей представлено в лекционном курсе данной дисциплины.

## **2.5 Алгоритм идентификации математического описания структуры потоков**

Наибольшее распространение получили методы идентификации, основанные на **сравнении различных числовых характеристик функций отклика**. При этом используется понятие момента, заимствованное из теории вероятностей, согласно которой функция распределения случайной величины может быть охарактеризована числовыми величинами (моментами различных порядков).

**Безразмерным начальным моментом  $i$ -го порядка**, характеризующим  $\varphi$ -кривую, является интеграл вида

$$M_i = \int_0^{\infty} t^i \varphi(t) dt, \quad (3.6)$$

где  $t$  и  $\varphi(t)$  – безразмерные время и концентрация.

**Безразмерный центральный момент  $i$ -го порядка**

$$\eta_i = \int_0^{\infty} (t - M_1)^i \varphi(t) dt, \quad (3.7)$$

где  $M_1$  – среднее значение, или математическое ожидание, равное первому начальному моменту.

Для функции распределения времени пребывания, получаемой при импульсном вводе трассера в поток на входе его в аппарат, **первый начальный момент  $M_1$  представляет собой среднее время пребывания**.

Из выражения (3.7) следует, что **первый центральный момент** всегда равен нулю, т.е.  $\eta_1 = 0$ .

**Второй центральный момент, называемый дисперсией**, является мерой рассеяния времени пребывания и определяется по формуле

$$\eta_2 = \sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^2 \varphi(t) dt = M_2 - M_1^2. \quad (3.8)$$

**Третий центральный момент**  $\eta_3 = 0$  называется **асимметрией**, характеризует степень асимметричности кривой распределения ( $\varphi$ -кривой). Он определяется из уравнения

$$\eta_3 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^3 \varphi(t) dt. \quad (3.9)$$

**Четвертый центральный момент, называемый эксцессом распределения**, характеризует островершинность распределения и равен

$$\eta_4 = \int_0^{\infty} (t - M_1)^4 \varphi(t) dt. \quad (3.10)$$

Обычно при расчете моментов по экспериментальным кривым используется **ступенчатая аппроксимация**, т.е. расчет моментов выполняется по формулам:

– начальные моменты

$$M_0 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot c_i, \quad M_1 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot t_i \cdot c_i, \quad M_2 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot t_i^2 \cdot c_i$$

( $M_0$  – площадь, ограниченная кривой  $\varphi(t)$  и осью  $t$ );

– масштабированные моменты

$$M_0^M = \frac{M_0}{M_0} = 1, \quad M_1^M = \frac{M_1}{M_0}, \quad M_2^M = \frac{M_2}{M_0};$$

– безразмерный момент

$$M_i^T = \frac{M_1^M}{(M_1^M)^i} \quad \left( M_2^T = \frac{M_2^M}{(M_1^M)^2} \right).$$

В формулах для начальных моментов значения  $c_i$  определяются из графика экспериментальной кривой  $\varphi(t)$  как среднее значение внутри каждого интервала (рис. 2.3).

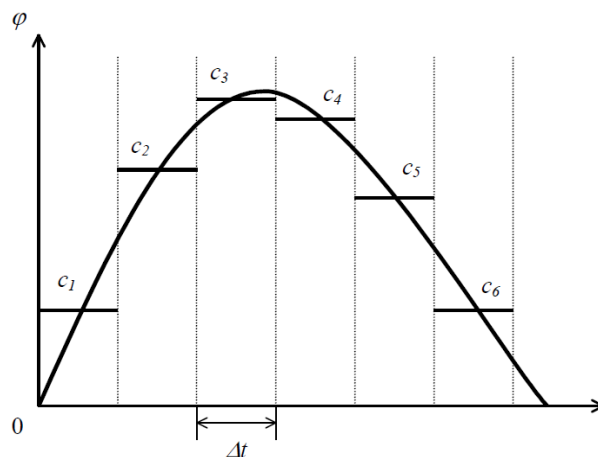


Рисунок 2.3 – Определение моментов методом прямоугольников

Между безразмерными моментами и параметрами моделей существуют следующие соотношения

$$M_{2ОДМ}^T = 1 + \frac{2}{Pe}, \quad M_{2ЯМ}^T = 1 + \frac{1}{n},$$

где  $Pe$  – критерий Пекле,  $n$  – число ячеек.

Таким образом, алгоритм идентификации математической модели структуры потока заключается в вычислении всех моментов и в определении с их помощью параметров выбранной модели.

## 2.6. Практический пример

Через насадочный аппарат длиной  $L = 10$  м, внутренним диаметром  $d = 0,065$  м и коэффициентом заполнения насадкой  $\varphi = 0,7$  протекает жидкость с объемной скоростью  $v = 0,001$  м<sup>3</sup>/с. Построить математическую модель структуры гидродинамического потока в аппарате.

Все вычисления в работе выполнены в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен в п. 2.7.

**Этап 1.** Проведение эксперимента. На вход аппарата подается трассирующее вещество в виде  $\delta$ -функции. На выходе аппарата замеряем его концентрацию, представляющую собой дифференциальную функцию распределения времени пребывания. Данные представлены в табл. 2.1. На рис. 2.4. представлено график полученной функции.

Таблица 2.1 – Исходная функция распределения

|     |             |             |             |             |             |              |             |             |             |              |             |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| $t$ | 0           | 1           | 2           | 3           | 4           | 5            | 6           | 7           | 8           | 9            | 10          |
| $c$ | <b>0</b>    | <b>1</b>    | <b>3.8</b>  | <b>7.5</b>  | <b>14.6</b> | <b>17.25</b> | <b>21.3</b> | <b>22.6</b> | <b>21.8</b> | <b>20.25</b> | <b>18.4</b> |
| $t$ | 11          | 12          | 13          | 14          | 15          | 16           | 17          | 18          | 19          | 20           | 21          |
| $c$ | <b>16.8</b> | <b>14</b>   | <b>12.5</b> | <b>9.6</b>  | <b>8.1</b>  | <b>6.2</b>   | <b>5.4</b>  | <b>3.8</b>  | <b>3.1</b>  | <b>2.3</b>   | <b>2.1</b>  |
| $t$ | 22          | 23          | 24          | 25          | 26          | 27           | 28          | 29          | 30          |              |             |
| $c$ | <b>1.4</b>  | <b>1.35</b> | <b>1</b>    | <b>1.05</b> | <b>0.5</b>  | <b>0.6</b>   | <b>0.3</b>  | <b>0.3</b>  | <b>0.1</b>  |              |             |

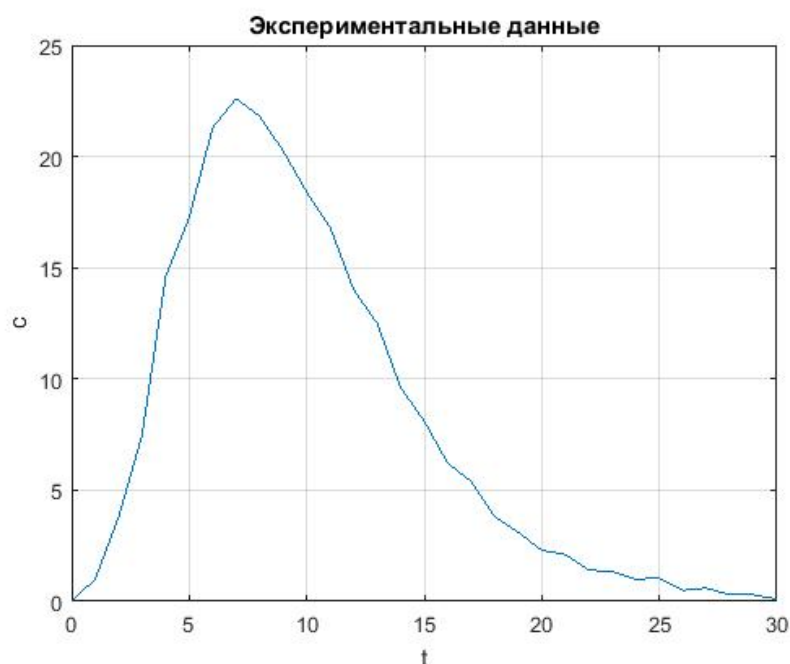


Рисунок 2.4 – Функция распределения времени пребывания

**Этап 2.** Выбор вида модели. Выбор математической модели можно сделать на основе анализа кривой функции распределения времени пребывания частиц в аппарате и соотношения его размеров. Исходя из соотношения размеров аппарата ( $L/d > 20$ ), можно выбрать либо однопараметрическую диффузионную модель, либо ячеечную модель. Из рис. 2.4 видно, что график дифференциальной функции, построенной по данным табл. 2.1, соответствует **однопараметрической диффузионной модели**. Уравнение этой модели

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

где  $U$  – линейная скорость потока,  $D_x$  – коэффициент продольного перемешивания.

Начальные условия: при  $t = 0$   $c(0, x) = 0$ .

Граничные условия: при  $x = 0$   $c(t, 0) = c_{bx}$ .

**Этап 3.** Идентификация параметров выбранной зависимости.

Для нахождения значения **критерия Пекле**  $Pe$  рассмотрим дифференциальную функцию распределения времени пребывания, полученную на основе экспериментальных данных. Эта функция может быть охарактеризована ее числовыми характеристиками – моментами. Для определения моментов построенный график разбиваем по оси  $X$  на равные интервалы и методом прямоугольников находим площадь под кривой для каждого интервала. Положим шаг по времени равным  $\Delta t = 2$  (ширина каждого прямоугольника), в качестве высоты принимаем значение функции распределения в центральных (нечетных) узлах.

Вычислим **размерные моменты**

$$M_0 = \sum_{i=1}^{15} \Delta t \cdot c_{2i} = 239,8,$$

$$M_1 = \sum_{i=1}^{15} \Delta t \cdot t_{2i} \cdot c_{2i} = 2392,$$

$$M_2 = \sum_{i=1}^n \Delta t \cdot t_{2i}^2 \cdot c_{2i} = 2,9762 \cdot 10^4.$$

Вычислим **приведенные и безразмерный моменты**

$$M_1^M = \frac{M_1}{M_0} = 9,975, \quad M_2^M = \frac{M_2}{M_0} = 124,1126,$$

$$M_2^T = \frac{M_2^M}{(M_1^M)^2} = 1,2474.$$

Зная второй безразмерный момент второго порядка, можно вычислить по приведенным ранее в п. 2.5 формулам **значение критерия Пекле**:

$$Pe = \frac{2}{M_2^T - 1} = 8,0854.$$

Далее рассчитываем **эффективный объем аппарата**

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L \cdot (1 - \varphi) = 0,01 \text{ (м}^3\text{)},$$

**линейную скорость потока**  $U = \frac{v}{V} = 0,1005,$

**коэффициент продольного перемешивания**  $D_x = \frac{U \cdot L}{Pe} = 0,1242.$

Таким образом, найденная **однопараметрическая диффузионная модель** будет иметь вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -0,1005 \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + 0,1242 \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Начальные условия: при  $t = 0$   $c(0, x) = 0$ .

Граничные условия: при  $x = 0$   $c(t, 0) = c_{bx}$ .

Решение дифференциальных уравнений в частных производных (уравнение ОДМ) достаточно сложно, поэтому для проверки адекватности модели перейдем к **ячеечной модели**. Это допустимо, если  $M_{2ОДМ}^T = M_{2ЯМ}^T$ .

Число ячеек согласно рассчитываем по формуле

$$N = \frac{1}{M_2^T - 1} \approx 4.$$

Получили ячеечную модель с четырьмя ячейками, уравнения которой записываются следующим образом

$$\begin{cases} \frac{dc_1}{dt} = -k \cdot c_1, \\ \frac{dc_2}{dt} = k \cdot (c_1 - c_2), \\ \frac{dc_3}{dt} = k \cdot (c_2 - c_3), \\ \frac{dc_4}{dt} = k \cdot (c_3 - c_4), \end{cases}$$

где коэффициент, определяющий скорость «разбавления» потока вычисляется по формуле

$$k = \frac{N \cdot v}{V} = 0,4061.$$

Начальные условия: при  $t = 0$   $c_1(0) = 100$ ,  $c_2(0) = c_3(0) = c_4(0) = 0$ .

**Этап 4.** Решение полученных уравнений модели и выводы о ее адекватности. При выборе модели и определении параметров выбранной зависимости получили систему четырех дифференциальных уравнений с четырьмя неизвестными, но нас интересуют только значения концентрации на выходе последней ячейки, т.е. изменение концентрации  $c_4$ .

Для решения полученной системы воспользуемся известным численным методом – **классическим методом Рунге-Кутты**, имеющим четвертый порядок точности. Для решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка  $y' = f(x, y)$ ,  $y(x_0) = x_0$  расчетные формулы метода имеют вид:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_i, y_i), \\ k_2 &= f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + h \frac{k_1}{2}\right), \\ k_3 &= f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + h \frac{k_2}{2}\right), \\ k_4 &= f(x_i + h, y_i + h k_3), \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \end{aligned}$$

где  $h$  – шаг по переменной  $x$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$

Результат решения системы дифференциальных уравнений, полученной на этапе 4, представлен ниже в таблице и на рис. 2.5.

ans =

|          |         |         |         |
|----------|---------|---------|---------|
| 100.0000 | 0       | 0       | 0       |
| 66.6330  | 27.0136 | 5.5771  | 0.6629  |
| 44.3996  | 36.0000 | 14.7298 | 3.8966  |
| 29.5848  | 35.9818 | 22.0160 | 8.8776  |
| 19.7132  | 31.9677 | 26.0399 | 14.0656 |
| 13.1355  | 26.6263 | 27.0862 | 18.3202 |
| 8.7526   | 21.2903 | 25.9737 | 21.0963 |
| 5.8321   | 16.5507 | 23.5464 | 22.3190 |
| 3.8861   | 12.6037 | 20.4859 | 22.1943 |
| 2.5894   | 9.4480  | 17.2718 | 21.0514 |
| 1.7254   | 6.9950  | 14.2054 | 19.2370 |
| 1.1497   | 5.1271  | 11.4513 | 17.0571 |
| 0.7661   | 3.7269  | 9.0795  | 14.7527 |
| 0.5105   | 2.6903  | 7.0994  | 12.4958 |
| 0.3401   | 1.9305  | 5.4858  | 10.3975 |
| 0.2266   | 1.3782  | 4.1958  | 8.5200  |
| 0.1510   | 0.9796  | 3.1807  | 6.8890  |
| 0.1006   | 0.6935  | 2.3925  | 5.5052  |
| 0.0671   | 0.4893  | 1.7871  | 4.3539  |
| 0.0447   | 0.3441  | 1.3267  | 3.4116  |
| 0.0298   | 0.2414  | 0.9795  | 2.6512  |
| 0.0198   | 0.1689  | 0.7195  | 2.0448  |
| 0.0132   | 0.1179  | 0.5262  | 1.5664  |
| 0.0088   | 0.0821  | 0.3832  | 1.1926  |
| 0.0059   | 0.0571  | 0.2780  | 0.9028  |
| 0.0039   | 0.0396  | 0.2010  | 0.6799  |
| 0.0026   | 0.0275  | 0.1449  | 0.5096  |
| 0.0017   | 0.0190  | 0.1041  | 0.3802  |
| 0.0012   | 0.0131  | 0.0746  | 0.2825  |
| 0.0008   | 0.0091  | 0.0533  | 0.2092  |
| 0.0005   | 0.0062  | 0.0380  | 0.1543  |

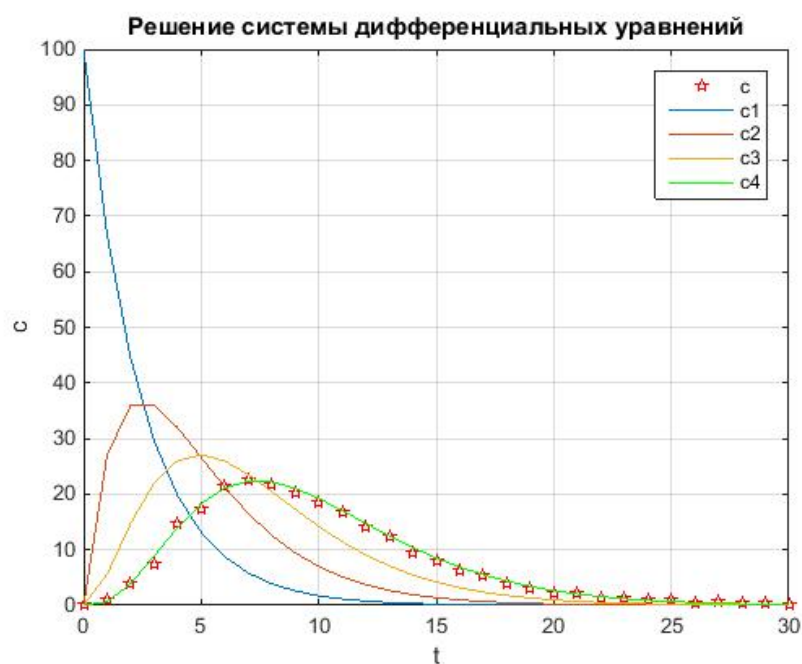


Рисунок 2.5 – Решение системы дифференциальных уравнений

Как видно из графика 2.5, наиболее точно реальные данные описывает значение функции  $c_4(t)$ . На рис. 2.6 приведены экспериментальная функция и расчетная функция распределения на выходе четвертой ячейки ( $c_4(t)$ ). На рис. 2.7 представлена абсолютная погрешность полученной расчетной функции распределения.

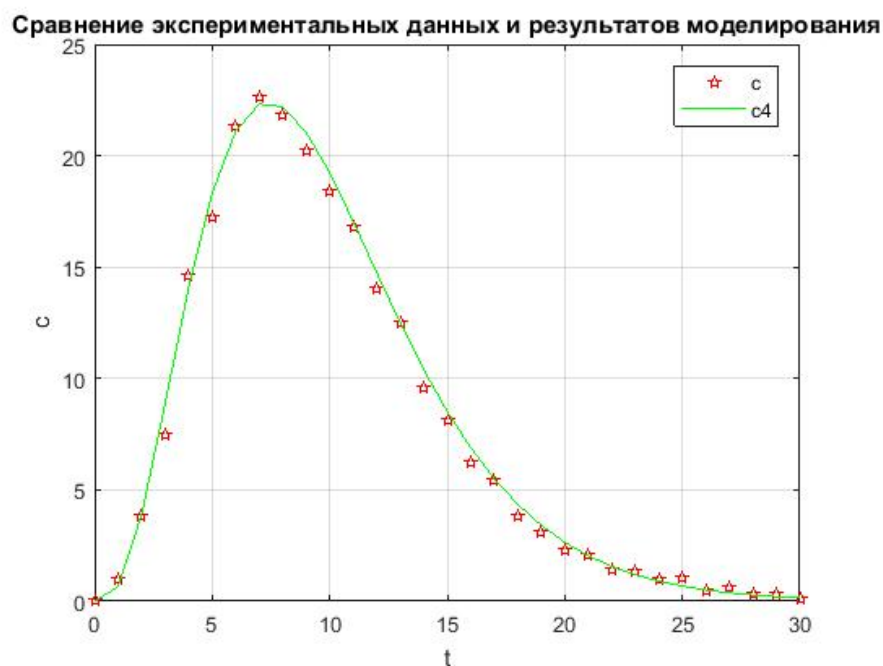


Рисунок 2.6 – Экспериментальная и расчетная функции распределения

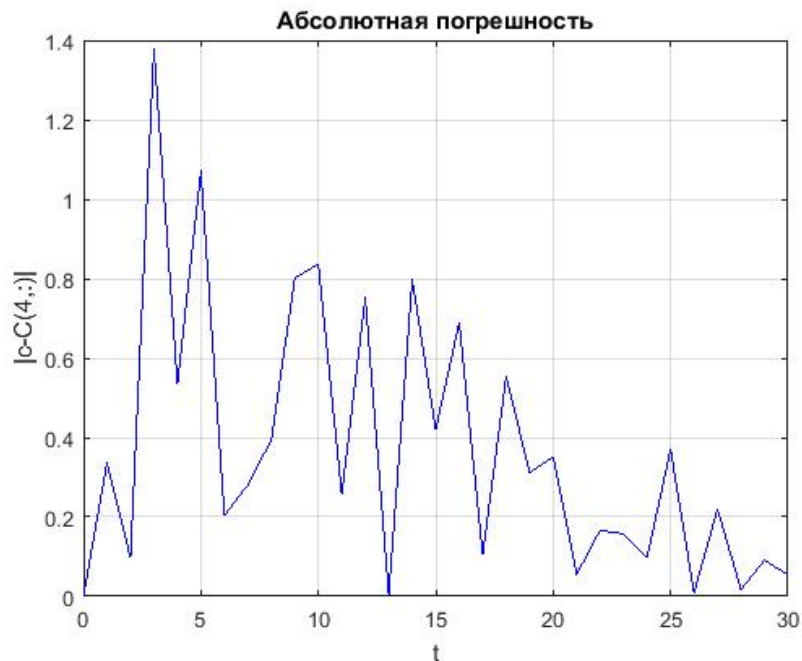


Рисунок 2.7 – График абсолютной погрешности

Сравнение экспериментальной кривой и расчетной функции  $c_4(t)$  распределения в последней ячейке дает возможность судить об адекватности модели. Если кривые расположены достаточно близко друг к другу, то можно сказать, что модель адекватна структуре потока. Если нет, то модель выбрана неправильно, и все вычисления надо начинать вновь со второго этапа.

## 2.7. Листинг вычислительной программы

```
function LabRab2
clc; clear;
%входные данные
L=10; %длина насадочного аппарата, м
d=0.065; %внутренний диаметр, м
phi=0.7; %коэффициент заполнения насадкой
v=0.001; %объемная скорость, м^3/с
t=0:1:30; %время
c=[0 1 3.8 7.5 14.6 17.25 21.3 22.6 21.8 20.25 18.4 16.8 ...
    14 12.5 9.6 8.1 6.2 5.4 3.8 3.1 2.3 2.1 1.4 1.35 1 1.05 ...
    0.5 0.6 0.3 0.3 0.1]; %концентрация
p=size(t); % размерность вектора t
figure(1)
plot(t, c)
grid on
xlabel('t')
ylabel('c')
title('Экспериментальные данные')
dt=1; %шаг по времени
```

```

ddt=2*dt; %шаг по времени для расчета моментов
disp('Размерные моменты')
M0=sum(ddt*c(2:2:(p(2)-1)))
M1=sum(ddt*t(2:2:(p(2)-1)).*c(2:2:(p(2)-1)))
M2=sum(ddt*t(2:2:(p(2)-1)).^2.*c(2:2:(p(2)-1)))
disp('Приведенные моменты')
M1M=M1/M0
M2M=M2/M0
disp('Безразмерный момент')
M2T=M2M/M1M^2
disp('Критерий Пекле')
Pe=2/(M2T-1)
disp('Эффективный объем аппарата')
V=pi*d^2*L*(1-phi)/4
disp('Линейная скорость потока')
U=v/V
disp('Коэффициент продольного перемешивания')
Dx=U*L/Pe
disp('Число ячеек')
N=1/(M2T-1)
disp('Коэффициент, определяющий скорость "разбавления" потока')
k=N*v/V
%правая часть системы дифференциальных уравнений
fun=@(tt, c)([-k*c(1); k*(c(1)-c(2)); k*(c(2)-c(3)); k*(c(3)-c(4))]);
%задание начальных условий
c0=[100;0;0;0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутта
C(:, 1)=c0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
C' %вывод полученного численного решения
figure(2)
plot(t,c, 'rp', t,C(1,:), t,C(2,:), t,C(3,:), t,C(4,:), 'g')
grid on
xlabel('t')
ylabel('c')
legend('c', 'c1', 'c2', 'c3', 'c4')
title('Решение системы дифференциальных уравнений')
figure(3)
plot(t,c, 'rp', t,C(4,:), 'g')

```

```
grid on
xlabel('t')
ylabel('c')
legend('c', 'c4')
title('Сравнение экспериментальных данных и результатов моделиро-
вания')
figure(4)
plot(t,abs(c-C(4,:)), 'b')
grid on
xlabel('t')
ylabel('|c-C(4,:)|')
title('Абсолютная погрешность')
```

### **Индивидуальные задания для самостоятельной работы**

**Задание 1.** Через насадочный аппарат длиной  $L = 20$  м, внутренним диаметром  $d = 0,03$  м и коэффициентом заполнения насадкой  $\phi$  протекает жидкость с объемной скоростью  $\nu = 0,001$  м<sup>3</sup>/с. На выходе аппарата осуществлены замеры концентрации, представляющую собой дифференциальную функцию распределения от времени пребывания. Необходимо рассчитать моменты функции распределения времени. Выполнить моделирование структуры гидродинамического потока в аппарате на основе ячеечной модели, положив значение концентрации в первом аппарате в начальный момент времени равным  $C_0$  ( $c_1(t = 0) = C_0$ ).

**Задание 2.** Через насадочный аппарат длиной  $L = 30$  м, внутренним диаметром  $d = 0,02$  м и коэффициентом заполнения насадкой  $\phi$  протекает жидкость с объемной скоростью  $\nu = 0,001$  м<sup>3</sup>/с. На выходе аппарата осуществлены замеры концентрации, представляющую собой дифференциальную функцию распределения от времени пребывания. Необходимо рассчитать моменты функции распределения времени. Выполнить моделирование структуры гидродинамического потока в аппарате на основе ячеечной модели, положив значение концентрации в первом аппарате в начальный момент времени равным  $C_0$  ( $c_1(t = 0) = C_0$ ).

#### **На основе заданий 1 и 2 необходимо:**

- вычислить число ячеек  $n$  для моделирования структуры гидродинамического потока в аппарате на основе ячеечной модели;
- провести моделирование на основе ячеечной модели и указать, какое количество ячеек наиболее точно будет описывать экспериментальные данные;
- сделать заключение, в каких случаях (при каких параметрах реактора) более точно удастся определить число ячеек  $n$  ячеечной модели.

Таблица 2.2 – Значения исходной функция распределения (варианты для заданий)

| $t$       | Вариант    |             |             |            |             |             |             |             |             |            |
|-----------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
|           | 1          | 2           | 3           | 4          | 5           | 6           | 7           | 8           | 9           | 10         |
| 0         | 0          | 0           | 0           | 0          | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0          |
| 0,25      | 1,31       | 1,20        | 0,40        | 0,18       | 0,03        | 0,11        | 0,02        | 0           | 0           | 0          |
| 0,5       | 6,16       | 5,49        | 3,18        | 1,73       | 0,45        | 1,03        | 0,35        | 0           | 0,02        | 0          |
| 0,75      | 10,84      | 10,58       | 8,84        | 5,11       | 2,15        | 3,08        | 1,60        | 0,102       | 0,17        | 0,01       |
| 1         | 15,46      | 13,29       | 13,52       | 8,44       | 4,94        | 5,22        | 3,85        | 0,536       | 0,63        | 0,04       |
| 1,25      | 15,74      | 14,34       | 16,21       | 10,60      | 7,05        | 7,74        | 6,47        | 1,454       | 1,66        | 0,18       |
| 1,5       | 14,63      | 13,92       | 17,24       | 14,25      | 11,07       | 9,75        | 8,81        | 3,21        | 3,17        | 0,44       |
| 1,75      | 13,86      | 14,08       | 15,98       | 15,18      | 12,65       | 11,32       | 11,07       | 5,80        | 5,28        | 1,09       |
| 2         | 10,90      | 12,36       | 12,45       | 14,41      | 13,48       | 11,69       | 12,24       | 8,12        | 6,95        | 1,96       |
| 2,25      | 8,32       | 9,42        | 9,34        | 11,75      | 12,55       | 11,51       | 12,02       | 10,38       | 9,61        | 3,10       |
| 2,5       | 6,90       | 7,32        | 7,43        | 10,42      | 10,98       | 11,08       | 11,27       | 11,84       | 11,01       | 4,51       |
| 2,75      | 4,68       | 5,04        | 5,64        | 7,85       | 10,45       | 9,80        | 10,15       | 12,14       | 11,36       | 5,94       |
| 3         | 3,60       | 3,65        | 3,97        | 6,86       | 8,16        | 7,32        | 8,47        | 11,85       | 10,97       | 7,29       |
| 3,25      | 2,64       | 2,65        | 2,45        | 4,30       | 6,88        | 6,38        | 7,57        | 11,44       | 10,27       | 8,24       |
| 3,5       | 1,82       | 1,94        | 1,83        | 3,77       | 5,56        | 5,44        | 6,33        | 9,97        | 8,96        | 8,57       |
| 3,75      | 1,16       | 1,24        | 1,06        | 2,53       | 3,98        | 4,65        | 4,63        | 8,80        | 8,47        | 8,91       |
| 4         | 0,81       | 0,91        | 0,65        | 1,96       | 2,87        | 3,52        | 3,88        | 7,18        | 6,79        | 8,92       |
| 4,25      | 0,56       | 0,65        | 0,44        | 1,22       | 2,40        | 2,62        | 3,30        | 5,32        | 5,96        | 8,84       |
| 4,5       | 0,34       | 0,42        | 0,30        | 0,84       | 1,71        | 2,07        | 2,39        | 4,44        | 4,44        | 8,24       |
| 4,75      | 0,24       | 0,27        | 0,15        | 0,64       | 1,22        | 1,58        | 1,51        | 3,43        | 3,60        | 7,71       |
| 5         | 0,15       | 0,20        | 0,11        | 0,42       | 0,88        | 1,16        | 1,14        | 2,61        | 2,94        | 6,44       |
| 5,25      | 0,10       | 0,13        | 0,06        | 0,29       | 0,52        | 0,76        | 0,95        | 1,89        | 2,29        | 5,63       |
| 5,5       | 0,06       | 0,08        | 0,03        | 0,21       | 0,36        | 0,52        | 0,68        | 1,28        | 1,72        | 4,54       |
| 5,75      | 0,04       | 0,05        | 0,02        | 0,14       | 0,25        | 0,41        | 0,47        | 0,85        | 1,24        | 3,93       |
| 6         | 0,03       | 0,03        | 0           | 0,09       | 0,18        | 0,28        | 0,34        | 0,64        | 0,89        | 3,31       |
| 6,25      | 0,02       | 0,02        |             | 0,06       | 0,11        | 0,20        | 0,23        | 0,43        | 0,64        | 2,53       |
| 6,5       | 0          | 0           |             | 0,04       | 0,09        | 0,15        | 0,16        | 0,27        | 0,50        | 1,96       |
| 6,75      |            |             |             | 0,02       | 0,05        | 0,11        | 0,10        | 0,20        | 0,34        | 1,57       |
| 7         |            |             |             | 0          | 0,04        | 0,07        | 0,07        | 0,12        | 0,23        | 1,16       |
| 7,25      |            |             |             |            | 0,02        | 0,05        | 0,04        | 0,08        | 0,16        | 0,90       |
| 7,5       |            |             |             |            | 0           | 0,03        | 0,03        | 0,05        | 0,08        | 0,62       |
| 7,75      |            |             |             |            |             | 0,01        | 0,01        | 0,02        | 0,05        | 0,33       |
| 8         |            |             |             |            |             | 0           | 0           | 0           | 0           | 0          |
| $\varphi$ | <b>0,7</b> | <b>0,69</b> | <b>0,75</b> | <b>0,7</b> | <b>0,71</b> | <b>0,65</b> | <b>0,69</b> | <b>0,75</b> | <b>0,71</b> | <b>0,7</b> |
| $C_0$     | <b>50</b>  | <b>60</b>   | <b>80</b>   | <b>60</b>  | <b>60</b>   | <b>50</b>   | <b>55</b>   | <b>80</b>   | <b>70</b>   | <b>80</b>  |

### ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

#### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПЕРЕНОСА МЕТОДОМ ЯВНЫХ РАЗНОСТНЫХ СХЕМ

Задачи переноса в математическом моделировании химико-технологических процессов сводятся либо к решению уравнения в частных производных параболического типа: процессы молекулярной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

или процессы ламинарного переноса (процессы в аппаратах идеального вытеснения)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -a \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \varphi(C). \quad (3.2)$$

Дополнительными условиями к этим уравнениям являются начальные и граничные условия. Начальные условия задают концентрацию в начальный момент времени

$$C(0, x) = \phi(x), \quad x \in [0, L]. \quad (3.3)$$

Значительное количество задач сводится к граничным условиям I рода, т.е. на границах системы заданы исходные концентрации:

$$C(t, 0) = \psi(t), \quad C(t, L) = \Psi(t), \quad t > 0. \quad (3.4)$$

В частном случае функции времени для граничных условий могут быть постоянными.

Основным методом решения уравнений в частных производных является составление разностных схем, основанных на замене непрерывных производных конечно-разностными отношениями. При этом наиболее простые алгоритмические решения соответствуют явным разностным схемам. Согласно таким схемам уравнение (3.1) преобразуется к виду:

$$\frac{C_{i+1,j} - C_{i,j}}{\tau} = a \cdot \frac{C_{i,j+1} - 2C_{i,j} + C_{i,j-1}}{h^2} \quad \text{или} \quad C_{i+1,j} = C_{i,j} + \frac{a\tau}{h^2} \cdot (C_{i,j+1} - 2C_{i,j} + C_{i,j-1}), \quad (3.5)$$

где  $\tau$  и  $h$  – шаги по временной и пространственной переменным,  $i = 1, 2, \dots$  – номер узла по временной переменной,  $j = 1, 2, \dots$  – номер узла по пространственной переменной.

Уравнение (3.2) преобразуется к виду

$$\frac{C_{i+1,j} - C_{i,j}}{\tau} = -a \cdot \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{h} + \varphi(C_{i,j}) \quad \text{или}$$

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} - \frac{a\tau}{h} \cdot (C_{i,j} - C_{i,j-1}) + \varphi(C_{i,j}). \quad (3.6)$$

Тем самым, значения искомой функции на последующем временном слое выражаются явно через значения на предшествующем временном слое. Алгоритм модели включает два вложенных цикла, по пространственной, а затем по временной переменной. Внутри каждого цикла вычисляются значения искомой функции последовательной подстановкой предшествующего временного слоя в последующий.

### 3.1. Вычислительный пример №1

Проведем вычисления для определения значений концентрационного профиля задачи молекулярной диффузии ионов меди (II) для моментов времени 5, 10, 30, 60, 120 с с граничным условием в виде линейной развертки потенциала во времени в катодном направлении со скоростью 4 мВ/с при условии, что потенциал электрода подчиняется уравнению Нернста, развертка потенциала начинается от стандартного потенциала медного электрода. На расстоянии 0,5 см от поверхности электрода исходная концентрация не изменяется. Коэффициент диффузии ионов меди (II) составляет  $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Начальная концентрация ионов меди в системе составляет 1 моль/л. Шаг разностной схемы по координате составляет  $10^{-2}$  см, по времени – 0,1 с.

Согласно условиям задачи имеем уравнение молекулярной диффузии следующего вида

$$\frac{\partial C}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

где коэффициент диффузии ионов меди  $a = 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с.

Начальные условия постоянны и имеют вид:  $C(0, x) = 1$  моль/л.

Граничное условие на правом конце:  $C(t, 0,5) = 1$  моль/л.

Чтобы получить явную форму граничного условия при  $x = 0$ , запишем уравнение Нернста для медного электрода:

$$E(t) = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(C(t, 0)),$$

где  $E(t)$  – электродный потенциал металла в момент времени  $t$  (В);

$E^0$  – стандартный электродный потенциал металла (В);

$R$  – универсальная газовая постоянная равная 8.31 Дж/(моль·К);

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96485.35 Кл/моль;

$T$  – абсолютная температура (К);

$n$  – число электронов, принимающих участие в процессе (в нашем случае  $n = 2$ ).

Если подставить в уравнение значения  $R$  и  $F$ , принять температуру равной  $T = 298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным ( $\lg(x) \approx 0.43429 \ln(x)$ ), уравнение Нернста упростится и примет вид:

$$E(t) = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(C(t, 0)).$$

Из последнего уравнения можно выразить  $C(t, 0) = 10^{\frac{2(E(t)-E^0)}{0,059}}$ .

С учетом условия начала и скорости развертки получим:

$$C(t, 0) = 10^{\frac{2vt}{0,059}}, \quad (3.7)$$

где  $v = 0,004 \text{ В/с}$  – скорость развертки потенциала.

С учетом условий задачи соотношения для разностных уравнений примут вид:

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} + \frac{a \cdot \tau}{h^2} \cdot (C_{i,j+1} - 2C_{i,j} + C_{i,j-1}),$$

$$C_{i,0} = 10^{\frac{2 \cdot 0,004 \cdot i \cdot \tau}{0,059}},$$

$$C_{i,0,5} = 1,$$

$$C_{0,j} = 1,$$

где  $\tau = 0,1 \text{ с}$  – шаг по временной переменной,

$h = 10^{-2} \text{ см}$  – шаг по пространственной переменной.

Так как длина интервала, на котором решается задача, составляет  $0,5 \text{ см}$ , а шаг по пространственной переменной  $0,01 \text{ см}$ , количество узлов по координате составит  $N = 0,5/0,01 + 1 = 51$ . Максимальное количество узлов по временной переменной равно  $K = 120/0,1 + 1 = 1201$ .

Составим вычислительную программу в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен в п. 3.2. Визуализируем полученные результаты с помощью графиков. На рис. 3.1 представлены концентрации в заданные моменты времени.

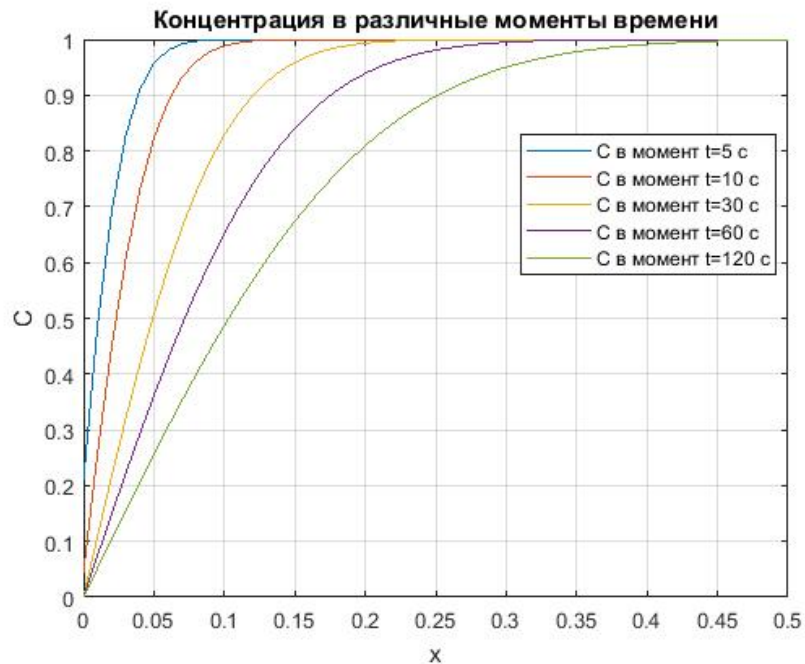


Рисунок 3.1 – Значение концентрации в заданные моменты времени

### 3.2. Листинг вычислительной программы для примера 1

```
function LabRab3N1
clc; clear all;
%входные данные
v=0.004; %скорость линейной развертки потенциала
a=10^-4; %коэффициент диффузии
L=0.5; %длина
T=120; %интервал времени
h=0.01; %шаг по пространственной переменной
tau=0.1; %шаг по временной переменной
x=0:h:L; %значения пространственной переменной
t=0:tau:T; %значения временной переменной
N=L/h+1; %количество узлов по координате
K=T/tau+1; %количество узлов по времени
C=zeros(K, N); %создание массива для матрицы концентраций
C(1,:)=1; %начальные условия
for i=1:K
    C(i,1)=10^(-2*v*t(i)/0.059); %граничные условия слева (при x=0)
    C(i,N)=1; %граничные условия справа (при x=0.5)
end;
for i=1:K-1
    for j=2:N-1
        C(i+1,j)=C(i,j)+a*tau/h^2*(C(i,j+1)-2*C(i,j)+C(i,j-1));
    end;
end;
figure(1)
```

```

K5=5/tau+1; K10=10/tau+1; K30=30/tau+1; K60=60/tau+1; %коэффициен-
ты соответствующего временного слоя
plot(x, C(K5,:), x, C(K10,:), x, C(K30,:), x, C(K60,:), x, C(K,:))
grid on
xlabel('x')
ylabel('C')
legend('C в момент t=5 с', 'C в момент t=10 с', 'C в момент t=30
с', 'C в момент t=60 с', 'C в момент t=120 с')
title('Концентрация в различные моменты времени')
figure(2)
[tt, xx]=meshgrid(0:tau:T, 0:h:L);
mesh(tt, xx, C')
xlabel('t')
ylabel('x')
zlabel('C')
title('Концентрация')

```

### 3.3. Вычислительный пример №3

Получим концентрационные профили для значений времени 5, 10, 20, 50 с задачи переноса в реакторе идеального вытеснения, в котором протекает реакция 1-го порядка с константой скорости 0,05, скорость переноса реагентов составляет 0,2 см/с. Высота реактора равна 20 см. Начальное значение концентрации реагента составляет 1 моль/л, значение концентрации на левом конце – 1 моль/л. Принять шаг по координате равным 0,5 см, шаг по времени – 0,5 с.

Для реакции первого порядка функция  $\varphi(C)$  будет иметь вид:  $\varphi(C) = -kC$ . По условиям задачи константа скорости равна  $k = 0,05$ , скорость переноса реагентов –  $a = 0,2$ . Тем самым, получаем ламинарного переноса

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -a \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - k \cdot C.$$

Концентрация в начальный момент времени равна  $C(0, x) = 1$  моль/л, где  $L = 20$  см – высота реактора. Граничные условия на левом конце:  $C(t, 0) = 1$  моль/л.

С учетом данных задачи разностная схема примет вид:

$$C_{i+1,j} = C_{i,j} - \frac{a\tau}{h} \cdot (C_{i,j} - C_{i,j-1}) - k \cdot C_{i,j},$$

где  $\tau = 0,5$  с – шаг по временной переменной,

$h = 0,5$  см – шаг по пространственной переменной.

Вычислим количество узлов по координате:  $N = 20/0,5 + 1 = 41$ , максимальное количество узлов по временной переменной:  $K = 50/0,5 + 1 = 101$ .

Составим вычислительную программу в ППП **MATLAB** и проведем вычисления. Листинг вычислительной программы представлен в п. 3.4. Визуализируем полученные результаты с помощью графиков. На рис. 3.2 представлены концентрации в заданные моменты времени, На рис. 3.3 – концентрация на правом конце в течение всего временного промежутка.

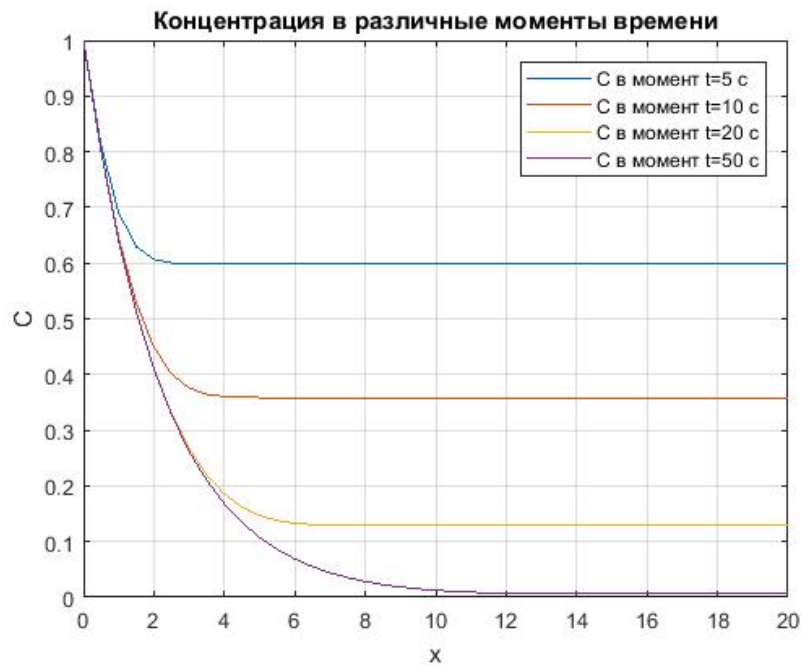


Рисунок 3.2 – Значение концентрации в заданные моменты времени

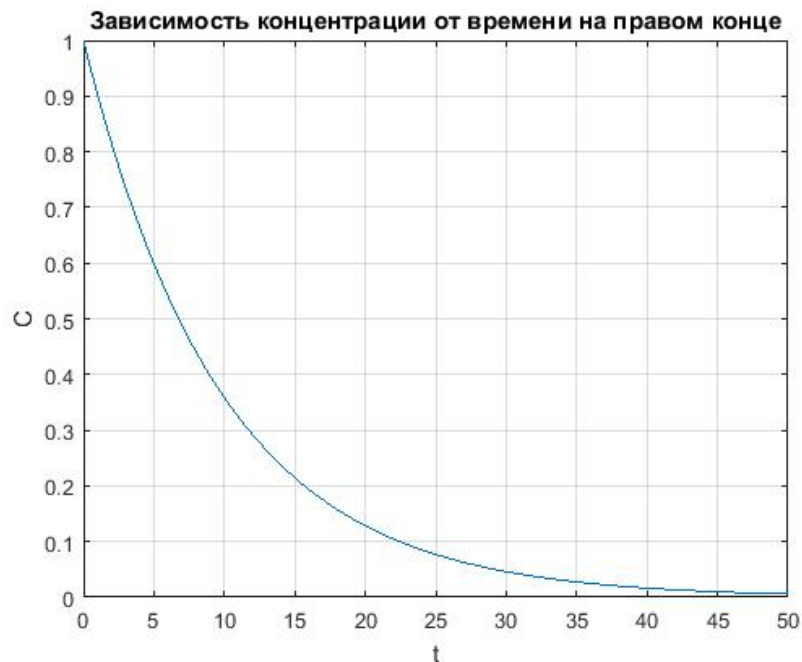


Рисунок 3.3 – Зависимость концентрации от времени на правом конце

### 3.4. Листинг вычислительной программы для примера 2

```
function LabRab3N2
clc; clear all;
%входные данные
k=0.05; %константа скорости
a=0.2; %скорость переноса реагентов
L=20; %длина
T=50; %интервал времени
h=0.5; %шаг по пространственной переменной
tau=0.5; %шаг по временной переменной
x=0:h:L; %значения пространственной переменной
t=0:tau:T; %значения временной переменной
N=L/h+1; %количество узлов по координате
K=T/tau+1; %количество узлов по времени
C=zeros(K, N); %создание массива для матрицы концентраций
C(1,:)=1; %начальные условия
for i=1:K
    C(i,1)=1; %граничные условия слева (при x=0)
end;
for i=1:K-1
    for j=2:N
        C(i+1,j)=C(i,j)-a*tau/h*(C(i,j)-C(i,j-1))-k*C(i,j);
    end;
end;
figure(1)
K5=5/tau+1; K10=10/tau+1; K20=20/tau+1; %коэффициенты соответств-
ующего временного слоя
plot(x, C(K5,:), x, C(K10,:), x, C(K20,:), x, C(K,:))
grid on
xlabel('x')
ylabel('C')
legend('C в момент t=5 с', 'C в момент t=10 с', 'C в момент t=20
с', 'C в момент t=50 с')
title('Концентрация в различные моменты времени')
figure(2)
plot(t, C(:,N))
grid on
xlabel('t')
ylabel('C')
title('Зависимость концентрации от времени на правом конце')
```

## Индивидуальные задания для самостоятельной работы

**Задание 1.** Получить концентрационные профили задачи молекулярной диффузии ионов меди (II) для заданных моментов времени с граничным условием в виде линейной развертки потенциала во времени в катодном направлении со скоростью  $\nu$  мВ/с при условии, что потенциал электрода подчиняется уравнению Нернста, развертка потенциала начинается от стандартного потенциала медного электрода. На расстоянии  $L$  см от поверхности электрода исходная концентрация не изменяется. Коэффициент диффузии ионов составляет  $a$  см<sup>2</sup>/с. Начальная концентрация ионов меди в системе составляет 1 моль/л. Все данные представлены в таблице 3.1. Шаг разностной схемы по координате принять равным  $10^{-2}$  см, по времени – 0,1 с.

Таблица 3.1 – Значения параметров задачи (варианты для задания 1)

|                                                     | Вариант           |                   |                   |                   |                   |                   |           |                   |                   |                   |
|-----------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                                     | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7         | 8                 | 9                 | 10                |
| Коэффициент диффузии ионов $a$ , см <sup>2</sup> /с | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Длина $L$ , см                                      | 0,6               | 0,7               | 0,3               | 0,4               | 0,6               | 0,2               | 0,3       | 0,4               | 0,5               | 0,6               |
| Скорость развертки потенциала $\nu$ , мВ/с          | 2                 | 6                 | 3                 | 3                 | 2                 | 7                 | 5         | 4                 | 2                 | 5                 |
| Значения моментов времени для вычисления профилей   | 15                | 10                | 5                 | 5                 | 5                 | 5                 | 10        | 10                | 5                 | 5                 |
|                                                     | 30                | 60                | 10                | 20                | 30                | 10                | 30        | 15                | 30                | 15                |
|                                                     | 90                | 120               | 30                | 60                | 60                | 20                | 60        | 30                | 60                | 30                |
|                                                     | 120               | 240               | 90                | 120               | 120               | 40                | 90        | 60                | 90                | 45                |

**Задание 2.** Получить концентрационные профили для заданных моментов времени задачи переноса в реакторе идеального вытеснения, в котором протекает реакция 1-го порядка с константой скорости  $k$ , скорость переноса реагентов составляет  $a$  см/с. Высота реактора равна  $L$  см, начальное значение концентрации реагента составляет 1 моль/л. Все данные представлены в таблице 3.2. Шаг по координате принять равным 0,25 см, шаг по времени – 0,5 с.

Таблица 3.2 – Значения параметров задачи (варианты для задания 2)

|                                                   | Вариант |      |       |       |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------|---------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
|                                                   | 1       | 2    | 3     | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
| Константа скорости $k$ ,                          | 0,03    | 0,04 | 0,009 | 0,015 | 0,06 | 0,08 | 0,05 | 0,07 | 0,01 | 0,04 |
| Скорость переноса реагентов составляет $a$ , см/с | 0,2     | 0,45 | 0,3   | 0,5   | 0,3  | 0,2  | 0,2  | 0,3  | 0,2  | 0,45 |
| Высота реактора                                   | 25      | 30   | 20    | 25    | 20   | 10   | 15   | 20   | 20   | 30   |

|                                                           |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |
|-----------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|
| равна $L$ , см                                            |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |
| Значения моментов<br>времени для вычис-<br>ления профилей | 10 | 15 | 15 | 10 | 5  | 5  | 15 | 5  | 10  | 5  |
|                                                           | 20 | 30 | 30 | 20 | 25 | 20 | 45 | 10 | 30  | 30 |
|                                                           | 50 | 45 | 60 | 40 | 45 | 45 | 75 | 20 | 60  | 60 |
|                                                           | 70 | 60 | 90 | 80 | 65 | 60 | 90 | 50 | 120 | 90 |

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ТЕПЛООБМЕННИКА «ТРУБА В ТРУБЕ»

Теплообменная аппаратура составляет весьма значительную часть технологического оборудования в химической и смежных отраслях промышленности. Удельный вес теплообменного оборудования составляет на предприятиях химической промышленности в среднем 15-18%, в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности – 50%. Это объясняется тем, что почти все основные процессы химической технологии (выпаривание, ректификация, сушка и др.) связаны с необходимостью подвода или отвода теплоты.

Использование математических моделей, численных методов, специализированных пакетов и ЭВМ является необходимым условием при решении задач моделирования, расчета и проектирования процессов и аппаратов химической промышленности. От его эффективного функционирования в значительной степени зависит протекание всего технологического процесса и качества выпускаемой нефтехимической продукции.

#### 4.1. Математическая модель теплообменника «труба в трубе»

Рассмотрим моделирование широко распространенного в химической технологии теплообменника «труба в трубе», изображенного на рис. 4.1, структура потоков которого соответствует модели «вытеснение-вытеснение». Будем рассматривать **прямоточный теплообменник** (движение сред происходит в одном направлении) и **противоточный теплообменник** (движение сред происходит встречно и параллельно).

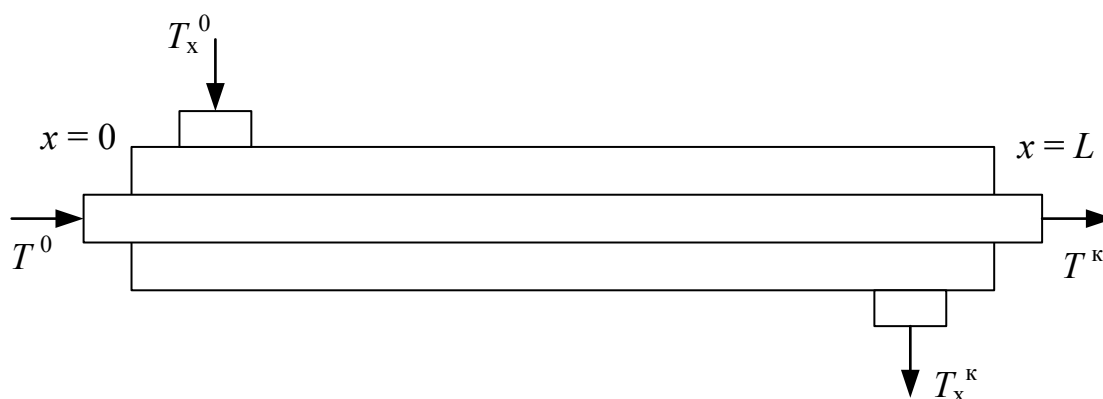


Рисунок 4.1 – Теплообменник типа «труба в трубе» (прямоточный)

Для данного теплообменника (рис. 4.1), называемого **прямоточным**, математическая модель имеет вид:

$$\begin{cases} S_{B1} C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial \tau} = -v_1 C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial l} - \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T, \\ S_{B2} C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial \tau} = -v_2 C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T, \end{cases}$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры теплоносителей 1 и 2 в произвольном сечении аппарата,

$S_{B1}, S_{B2}$  – сечения зон идеального вытеснения теплоносителей 1 и 2,

$C_{p1}, C_{p2}$  – теплоемкости теплоносителей 1 и 2,

$v_1, v_2$  – объемные скорости теплоносителей 1 и 2,

$F$  – поверхность теплообмена, отнесенная к единице объема;

$K$  – коэффициент теплопередачи;

$L$  – длина теплообменника,

$\Delta T = T_1 - T_2$  – разность температур.

При этом значения  $T_1$  и  $T_2$  изменяются по длине соответствующих зон идеального вытеснения. Построим математическую модель и рассчитаем теплообменный аппарат с известной структурой потоков.

**Требуется, при заданных параметрах горячего и холодного потоков теплообменника:**

а) рассчитать его длину, необходимую для эффективного охлаждения при прямотоке и противотоке;

б) построить графики изменения температур холодного и горячего потоков по длине рассматриваемого теплообменника.

Рассмотрим математическое описание распространенного в химической технологии теплообменного аппарата **при следующих допущениях:**

- структура потоков соответствует модели «вытеснение-вытеснение»;
- перенос тепла осуществляется в стационарном режиме;
- плотность, теплоемкость, теплопроводность для каждого теплоносителя постоянны;

– теплообмен с внешней средой отсутствует;

пренебрегаем термическим сопротивлением стенки теплообменника.

Принятые выше допущения значительно упрощают математическую модель, позволяя **перейти от дифференциальных уравнений в частных производных к обыкновенным дифференциальным уравнениям с постоянными коэффициентами.**

Исходные данные для моделирования:

1) конструкционные параметры и тип теплообменника;

2) тепловая нагрузка на теплообменник (тепло горячего потока)

$$Q = v \cdot C_p \cdot \rho \cdot (T^0 - T^k),$$

где  $v$  – объемная скорость потока (расход),  
 $C_p$  – теплоемкость теплоносителя,  
 $\rho$  – плотность потока,  
 $T^0, T^k$  – температура потока на входе и выходе теплоносителя;  
 3) параметры хладагента.

Математическое описание теплообменника состоит из уравнений теплового баланса по обоим потокам. Для **прямотока** имеем систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dx} = \frac{K_T \cdot F}{V \cdot C_p \cdot \rho} \cdot (T_x - T), \\ \frac{dT_x}{dx} = \frac{K_T \cdot F}{V_x \cdot C_{px} \cdot \rho_x} \cdot (T - T_x), \end{cases} \quad (4.1)$$

где  $T, T_x$  – текущие значения температур соответственно горячего и холодного потоков,  $^0\text{C}$ ;

$x$  – текущее значение длины теплообменника, м;

$K_T$  – коэффициент теплопередачи от горячего потока хладагенту, ккал / ( $\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot ^0\text{C}$ );

$F = \pi \cdot d$  – площадь поверхности теплообмена,  $\text{м}^2$ ;

$d$  – диаметр внутренней трубы, м;

$L$  – длина теплообменника, м;

$V, V_x$  – объемные скорости горячего и холодного потоков,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$C_p, C_{px}$  – теплоемкость горячего и холодного потоков, ккал / ( $\text{кг} \cdot ^0\text{C}$ );

$\rho, \rho_x$  – плотности горячего и холодного потоков,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Запишем **начальные условия** для системы (4.1):

$$T(x=0) = T^0, \quad T_x(x=0) = T_x^0. \quad (4.2)$$

Для **противотока** имеем следующую систему дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dx} = \frac{K_T \cdot F}{V \cdot C_p \cdot \rho} \cdot (T_x - T), \\ \frac{dT_x}{dx} = \frac{K_T \cdot F}{V_x \cdot C_{px} \cdot \rho_x} \cdot (T_x - T), \end{cases} \quad (4.3)$$

Краевые условия для противотока имеют вид:

$$T(x=0) = T^0, \quad T_x(x=L) = T_x^k. \quad (4.4)$$

Таким образом, для математического моделирования стационарного теплового поля теплообменника типа «труба в трубе» в режимах прямотока и про-

тивотока имеют место системы дифференциальных уравнений ((4.1) или (4.2)) с соответствующими начальными или краевыми условиями ((4.3) или (4.4)).

#### 4.2. Вычислительный пример для прямоточного теплообменника

Рассмотрим следующий пример. В прямоточном теплообменнике длиной 2 м охлаждается толуол с начальной температурой 105 °С. Охлаждающая вода имеет начальную температуру 13 °С. Внутренний диаметр трубы 0,01 м. Расход толуола 0,005 м³/ч, воды – 0,012 м³/ч. Теплоемкость, плотность воды и толуола при средней температуре 65 °С соответственно 4183 Дж/(кг·°С) и 1889 Дж/(кг·°С), 998 кг/м³ и 866 кг/м³. Коэффициент теплопередачи от горячего потока хладагенту равен 220 ккал / (м²·час · °С).

Система дифференциальных уравнений, описывающих процессы в данном теплообменнике, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dx} = a \cdot (T_x - T), \\ \frac{dT_x}{dx} = a_x \cdot (T - T_x), \end{cases}$$

где  $a = \frac{K_T \cdot F}{V \cdot C_p \cdot \rho}$ ,  $a_x = \frac{K_T \cdot F}{V_x \cdot C_{px} \cdot \rho_x}$ .

Начальные условия:  $T(x=0) = 105$  °С,  $T_x(x=0) = 13$  °С.

Согласно условиям задачи имеем:

$K_T = 220$  – коэффициент теплопередачи, ккал / (м²·час · °С)

$\rho = 866$ ,  $\rho_x = 998$  – плотность толуола и воды соответственно, кг/м³;

$C_p = 1889$  (Дж / (кг · °С)) = 1889/(1000 · 4,1868) = 0,451 (ккал / (кг · °С)) –

теплоемкость толуола;

$C_{px} = 4183$  (Дж / (кг · °С)) = 4183/(1000 · 4,1868) = 0,999 (ккал / (кг · °С)) –

теплоемкость воды;

$V = 0,005$ ,  $V_x = 0,012$  – объемные скорости толуола и воды соответственно, м³/ч;

$d = 0,01$  – диаметр внутренней трубы, м;

$L = 2$  – длина теплообменника, м.

Тогда вычисляем площадь поверхности теплообмена:

$$F = \pi \cdot d \cdot L = 3,14 \cdot 0,01 \cdot 2 = 0,0314 \text{ м}^2.$$

Далее вычислим коэффициенты системы дифференциальных уравнений:

$$a = 3,5392, \quad a_x = 0,5777.$$

Окончательно получаем **начальную задачу (задачу Коши) для системы дифференциальных уравнений:**

$$\begin{cases} \frac{dT}{dx} = 3,5392 \cdot (T_x - T), \\ \frac{dT_x}{dx} = 0,5777 \cdot (T - T_x), \end{cases} \quad \begin{cases} T(0) = 105, \\ T_x(0) = 13. \end{cases} \quad (4.5)$$

Найдем **аналитическое решение** полученной задачи. Из первого уравнения выразим  $T_x = T + \frac{1}{a} \cdot T'$ , продифференцируем один раз  $T'_x = T' + \frac{1}{a} \cdot T''$  и подставим во второе уравнение системы:

$$T' + \frac{1}{a} \cdot T'' = a_x \cdot (T - T - \frac{1}{a} \cdot T'),$$

$$\frac{1}{a} \cdot T'' + \left(1 + \frac{a_x}{a}\right) \cdot T' = 0 \quad \text{или} \quad T'' + (a + a_x) \cdot T' = 0.$$

Получили однородное линейное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами. Для его решения составим характеристическое уравнение

$$k^2 + (a + a_x) \cdot k = 0$$

и найдем его корни:  $k_1 = 0$ ,  $k_2 = -(a + a_x)$ . Тогда общее решение для внутренней трубы имеет вид

$$T(x) = C_1 + C_2 \cdot e^{-(a+a_x)x}.$$

Далее находим общее решение для внешней трубы

$$T_x(x) = C_1 + C_2 \cdot e^{-(a+a_x)x} + \frac{1}{a} \cdot (C_1 + C_2 \cdot e^{-(a+a_x)x})' = C_1 - \frac{C_2 \cdot a_x}{a} \cdot e^{-(a+a_x)x}.$$

Неизвестные коэффициенты находим из начальных условий:

$$\begin{cases} T(0) = C_1 + C_2 = 105, \\ T_x(0) = C_1 - \frac{C_2 \cdot a_x}{a} = 13. \end{cases}$$

$$\text{Получим } C_1 = \frac{13a + 105a_x}{a + a_x}, \quad C_2 = \frac{92a}{a + a_x}.$$

Тогда окончательно получаем **точное решение**:

$$\begin{cases} T(x) = \frac{105a_x + 13}{a + a_x + 1} + \frac{105a_x + 92}{a + a_x + 1} e^{-(a+a_x)x} \\ T_x(x) = \frac{105a_x + 13}{a + a_x + 1} \cdot \left(1 + \frac{1}{a}\right) - \frac{105a_x + 92}{a + a_x + 1} \cdot \frac{a_x}{a} \cdot e^{-(a+a_x)x}. \end{cases}$$

Найдем **численное решение** исследуемой задачи (4.5). Поскольку (4.5) представляет собой задачу Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений, то для ее решение можно применить классический метод Рун-

ге-Кутты четвертого порядка. Для решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка  $y' = f(x, y)$ ,  $y(x_0) = y_0$  расчетные формулы метода имеют вид:

$$k_1 = f(x_i, y_i),$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + h \frac{k_1}{2}\right),$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + h \frac{k_2}{2}\right),$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + h k_3),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4),$$

где  $h$  – шаг по переменной  $x$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$

Реализацию метода и построение графиков выполним в ППП MATLAB. Листинг вычислительной программы представлен в п. 4.3.

На рис. 4.1 представлены графики аналитических и численных решений задачи (4.5).

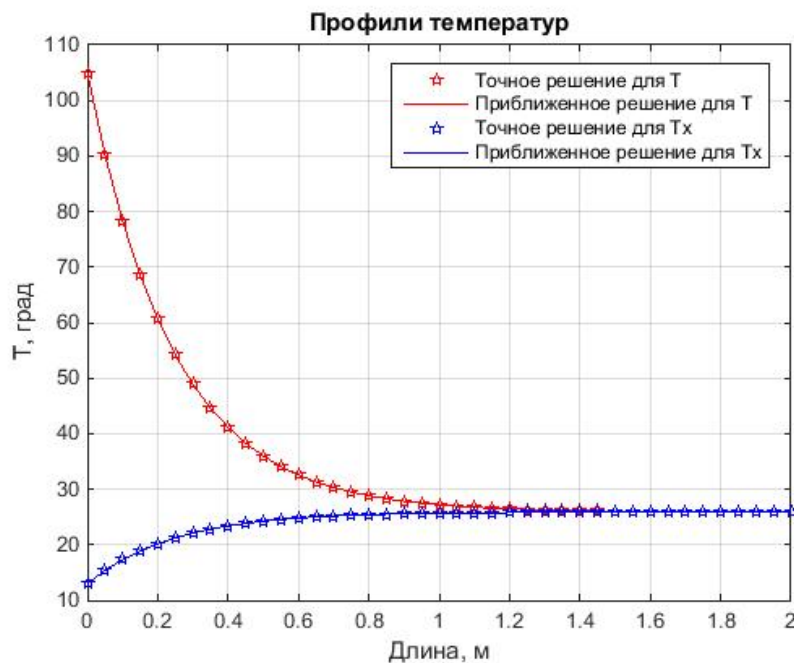


Рисунок 4.1 – Профиль изменения температур горячего ( $T$ ) и холодного ( $T_x$ ) потоков

Оценим **абсолютную погрешность** полученных приближенных решений:

для внутренней трубы

$$\Delta T = \max_{x_i} |T(x_i) - \tilde{T}(x_i)| = 5,1679 \cdot 10^{-4},$$

где  $T(x_i)$  и  $\tilde{T}(x_i)$  – значение точного и приближенного значения температур для внутренней трубы в расчетных узлах сетки;

для внешней трубы

$$\Delta T_x = \max_{x_i} |T_x(x_i) - \tilde{T}_x(x_i)| = 8,4353 \cdot 10^{-5},$$

где  $T_x(x_i)$  и  $\tilde{T}_x(x_i)$  – значение точного и приближенного значения температур для внешней трубы в расчетных узлах сетки. Полученные значения свидетельствуют о высокой точности применяемого численного алгоритма.

Кроме того, из рис. 4.1 видно, что к правому концу трубы температуры для холодного и горячего потоков становятся примерно одинаковыми и равными 25,9 °С. Если ставится **задача о минимизации длины теплообменника**, то при заданной нижней допустимой границе значения температуры горячего потока можно указать оптимальную длину теплообменника. Так, например, если в поставленной задаче указать, что толуол достаточно охладить до 28 °С, то необходимая длина теплообменника составит 0,9 м.

#### 4.3. Листинг вычислительной программы для прямоточного теплообменника

```
function LabRab4N1
clc; clear all;
%входные данные
Kt=220; %коэффициент теплопередачи, ккал / (м2*час*град)
ro=866; roх=998; % плотность толуола и воды, кг/м^3
Cp=0.451; Cpх=0.999; %теплоемкость толуола и воды, Дж / (кг*град)
V=0.005; Vх=0.012; %объемные скорости толуола и воды, м^3/ч
d=0.01; %диаметр внутренней трубы, м
L=2; %длина теплообменника, м
dx=0.05;
x=0:dx:L;
p=size(x);
disp('Площадь поверхности теплообменника')
F=pi*d
disp('Коэффициенты системы дифференциальных уравнений')
a=Kt*F/(V*Cp*ro)
ax=Kt*F/(Vх*Cpх*roх)
fun=@(x, T) ([a*(T(2)-T(1)); ax*(T(1)-T(2))] );
%задание начальных условий
T0=[105;13];
%аналитическое решение
C1=(13*a+105*ax)/(a+ax);
C2=92*a/(a+ax);
T_tochn=C1+C2*exp(-(a+ax)*x)
```

```

Tx_tochn=C1-C2*ax/a*exp(-(a+ax)*x)
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутта
T(:, 1)=T0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(x(j), T(:, j));
    k2=fun(x(j)+dx/2, T(:, j)+dx*k1/2);
    k3=fun(x(j)+dx/2, T(:, j)+dx*k2/2);
    k4=fun(x(j)+dx, T(:, j)+dx*k3);
    T(:, j+1)=T(:, j)+dx/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(x, T_tochn, 'rp', x, T(1,:), 'r', x, Tx_tochn, 'bp', x,
T(2,:), 'b')
grid on
xlabel('Длина, м')
ylabel('Т, град')
legend('Точное решение для Т', 'Приближенное решение для Т', 'Точ-
ное решение для Tx', 'Приближенное решение для Tx')
title('Профили температур')
disp('Абсолютная погрешность для внутренней (горячей) трубы')
delta_T=max(abs(T_tochn-T(1,:)))
disp('Абсолютная погрешность для внешней (холодной) трубы')
delta_Tx=max(abs(Tx_tochn-T(2,:)))

```

#### 4.4. Вычислительный пример для противоточного теплообменника

Для задачи п. 4.2 изменим тип теплообменника на противоточный. В данном случае изменится и система дифференциальных уравнений, и дополнительные условия (температура для горячего потока задается в начале трубы, для холодного потока – в конце трубы).

Математическая модель будет представлять собой **краевую задачу для системы дифференциальных уравнений**:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dx} = a \cdot (T_x - T), \\ \frac{dT_x}{dx} = a_x \cdot (T_x - T), \end{cases} \quad \begin{cases} T(0) = 105, \\ T_x(2) = 13. \end{cases} \quad (4.6)$$

Коэффициенты системы рассчитываются по тем же формулам и принимают те же значения, что для прямоточного теплообменника:  $a = 3,5392$ ,  $a_x = 0,5777$ .

**Аналитическое (точное) решение** задачи имеет вид (проверить это):

$$\begin{cases} T(x) = C_1 + C_2 \cdot e^{(a_x - a)x}, \\ T_x(x) = C_1 + \frac{C_2 \cdot a_x}{a} \cdot e^{(a_x - a)x}, \end{cases}$$

где коэффициенты

$$\begin{cases} C_1 = \frac{13a - 105 \cdot a_x \cdot e^{2 \cdot (a_x - a)}}{a - a_x \cdot e^{2 \cdot (a_x - a)}}, \\ C_2 = \frac{92a}{a - a_x \cdot e^{2 \cdot (a_x - a)}} \end{cases}$$

найлены из граничных условий.

Для **численного решения** задачи (4.6) можно использовать **метод начального параметра**, который заключается в том, что вместо второго краевого условия для холодного потока при  $x = L$  произвольно задается некоторое начальное значение при  $x = 0$ :  $T_x(x=0) = T_x^0$ . После этого система дифференциальных уравнений решается приближенно с помощью некоторого численного алгоритма (в нашем случае, классического метода Рунге-Кутты четвертого порядка). После чего полученное при решении системы значение  $\tilde{T}_x(x=L) = \tilde{T}_x^L$  сравнивается с заданным  $T_x(x=L) = T_x^L$ . На основании сравнения осуществляется коррекция начального приближения  $T_x(x=0) = T_x^{L0}$  и расчет повторяется. Данная процедура расчета повторяется до тех пор, пока не выполнится неравенство

$$|T_x^L - \tilde{T}_x^L| < \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  – заданная точность приближения,  $\tilde{T}_x^L$  – полученное на некотором шаге расчетное значение температуры холодного потока в точке  $x = L$ .

Реализуем алгоритм в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен в п. 4.5.

Зададим начальное значение температуры холодного потока  $T_x(x=0) = T_x^0 = 25^\circ\text{C}$  и проведем вычисления. На рис. 4.2 представлены полученные графики. Отклонение расчетного значения температуры горячего потока на правом конце от заданного составляет  $|T_x^L - \tilde{T}_x^L| = 3,5634^\circ\text{C}$ , что, очевидно, довольно велико. При этом из рис. 4.2 видно, что полученное расчетное значение меньше заданного, а, следовательно, начальное значение температуры холодного потока следует увеличить.

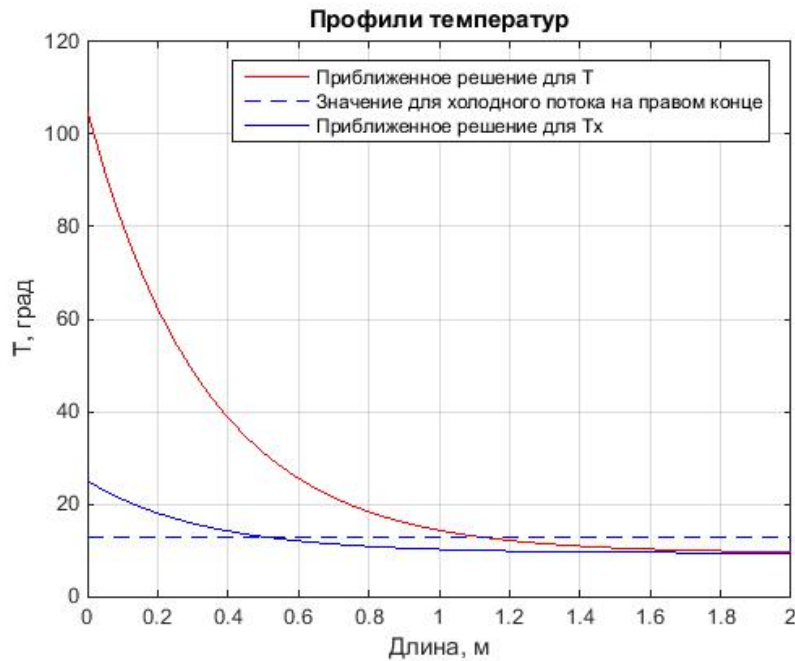


Рисунок 4.2 – Профиль изменения температур горячего ( $T$ ) и холодного ( $T_x$ ) потоков

Проведем серию вычислительных экспериментов для определения начального значения температуры холодного потока, чтобы отклонение температур на правом конце (величина  $|T_x^L - \tilde{T}_x^L|$ ) было примерно равным  $0,02^\circ\text{C}$ .

Получим  $T_x(x=0) = T_x^0 = 28^\circ\text{C}$ . Тем самым, при задании начальной температуры холодного потока (на правом конце) в  $13^\circ\text{C}$  на левом конце установится его температура, равная  $28^\circ\text{C}$ . На рис. 4.3 представлены полученные графики профилей температур (численные и аналитические решения).

Оценим **абсолютную погрешность** полученных приближенных решений:

для внутренней трубы

$$\Delta T = \max_{x_i} |T(x_i) - \tilde{T}(x_i)| = 0,0202,$$

где  $T(x_i)$  и  $\tilde{T}(x_i)$  – значение точного и приближенного значения температур для внутренней трубы в расчетных узлах сетки;

для внешней трубы

$$\Delta T_x = \max_{x_i} |T_x(x_i) - \tilde{T}_x(x_i)| = 0,0202,$$

где  $T_x(x_i)$  и  $\tilde{T}_x(x_i)$  – значение точного и приближенного значения температур для внешней трубы в расчетных узлах сетки. Полученные значения, как и в случае с прямоточным теплообменником, говорят о высокой точности приме-

няемого численного алгоритма. Однако точность в данном случае будет ниже за счет подбора начального значения  $T_x^0$ .

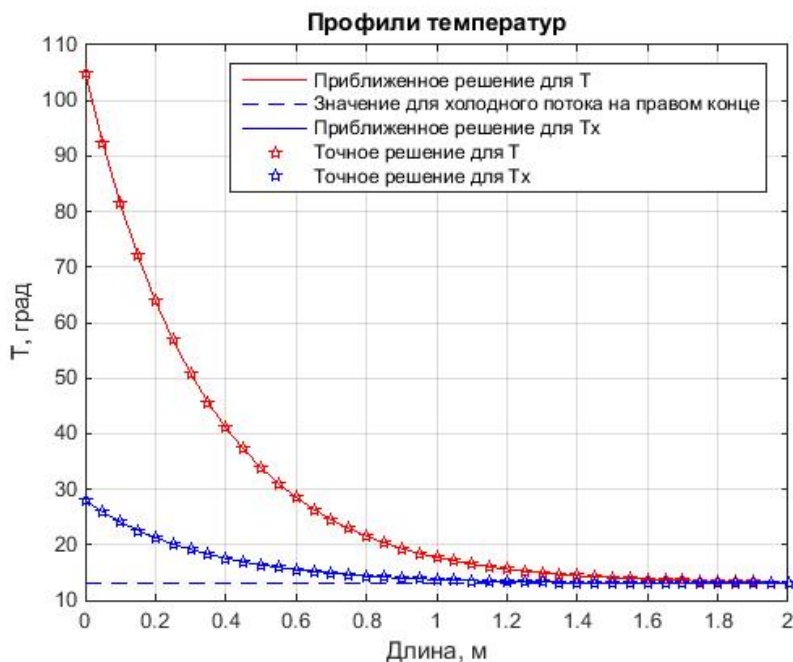


Рисунок 4.3 – Профиль изменения температур горячего ( $T$ ) и холодного ( $T_x$ ) потоков

Из анализа рис. 4.1 и 4.3 видно, что для противоточного теплообменника остывание горячего потока будет происходить гораздо быстрее.

Кроме того, если требуется **минимизировать длину аппарата**, то при моделировании противоточного теплообменника сначала следует задать необходимую длину, затем подобрать начальное значение  $T_x^0$ , провести расчеты и по их результатам сделать выводы о том, достигла ли температура горячего потока необходимого значения и при необходимости скорректировать длину.

Так пусть для заданного примера толуол достаточно охладить до  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Про рис. 4.3 предположим, что для этого длина теплообменника составит  $0,8\text{ м}$ . Для заданной длины проведем вычисления и установим, что  $T_x(x=0) = T_x^0 = 26,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Далее находим численное решение и строим графики профилей температур (рис 4.4). По результатам расчетов получили, что на правом конце теплообменника температура горячего потока будет равна  $20,18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, длину теплообменника можно еще уменьшить.

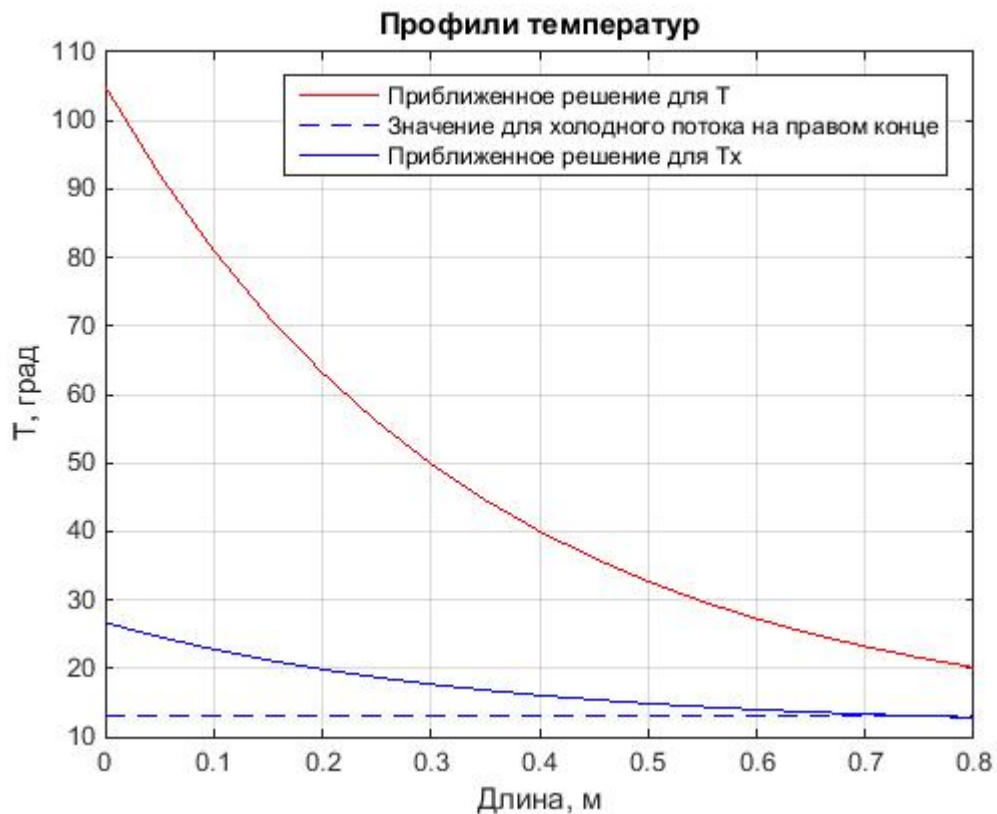


Рисунок 4.4 – Профиль изменения температур горячего ( $T$ ) и холодного ( $T_x$ ) потоков

#### 4.5. Листинг вычислительной программы для противоточного теплообменника

```
function LabRab4N2
clc; clear all;
%входные данные
Kt=220; %коэффициент теплопередачи, ккал / (м2*час*град)
ro=866; roх=998; % плотность толуола и воды, кг/м^3
Cp=0.451; Cpх=0.999; %теплоемкость толуола и воды, Дж / (кг*град)
V=0.005; Vх=0.012; %объемные скорости толуола и воды, м^3/ч
d=0.01; %диаметр внутренней трубы, м
L=2; %длина теплообменника, м
dx=0.05;
x=0:dx:L;
p=size(x);
disp('Площадь поверхности теплообменника')
F=pi*d
disp('Коэффициенты системы дифференциальных уравнений')
a=Kt*F/(V*Cp*ro)
ax=Kt*F/(Vх*Cpх*roх)
fun=@(x, T) ([a*(T(2)-T(1)); ax*(T(2)-T(1))]);
%задание граничных условий
T(1)=105;
```

```

Tx(p(2))=13;
%аналитическое решение
C1=(13*a-105*ax*exp(2*(ax-a)))/(a-ax*exp(2*(ax-a)));
C2=92*a/(a-ax*exp(2*(ax-a)));
T_tochn=C1+C2*exp((ax-a)*x);
Tx_tochn=C1+C2*ax/a*exp((ax-a)*x);
%вспомогательные значения для сравнения значения температуры хо-
лодного потока на правом конце
T_hol(1, 1:p(2))=Tx(p(2));
%задание произвольного начального значения
Tx(1)=28;
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутта
TT(:, 1)=[T(1); Tx(1)];
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(x(j), TT(:, j));
    k2=fun(x(j)+dx/2, TT(:, j)+dx*k1/2);
    k3=fun(x(j)+dx/2, TT(:, j)+dx*k2/2);
    k4=fun(x(j)+dx, TT(:, j)+dx*k3);
    TT(:, j+1)=TT(:, j)+dx/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
% plot(x, TT(1,:), 'r', x, T_hol, '--b', x, TT(2,:), 'b')
plot(x, TT(1,:), 'r', x, T_hol, '--b', x, TT(2,:), 'b', x,
T_tochn, 'rp', x, Tx_tochn, 'bp')
grid on
xlabel('Длина, м')
ylabel('T, град')
% legend('Приближенное решение для T', 'Значение для холодного по-
тока на правом конце', 'Приближенное решение для Tx')
legend('Приближенное решение для T', 'Значение для холодного пото-
ка на правом конце', 'Приближенное решение для Tx', 'Точное реше-
ние для T', 'Точное решение для Tx')
title('Профили температур')
disp('Отклонение расчетного значения температуры горячего потока
на правом конце от заданного')
err=abs(TT(2,p(2))-Tx(p(2)))
disp('Абсолютная погрешность для внутренней (горячей) трубы')
delta_T=max(abs(T_tochn-TT(1,:)))
disp('Абсолютная погрешность для внешней (холодной) трубы')
delta_Tx=max(abs(Tx_tochn-TT(2,:)))

```

## Индивидуальные задания для самостоятельной работы

**Задание 1.** В прямоточном теплообменнике типа «труба в трубе» охлаждается этиловый эфир от температуры  $T(x=0) = T^0$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) до  $T(x=L) = T^L$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Охлаждение эфира осуществляется рассолом, поступающим из холодильной установки при температуре  $T_x(x=0) = T_x^0$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Объемный расход эфира  $0,098 \text{ м}^3/\text{ч}$ , рассола –  $0,061 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; диаметр внутренней трубы –  $d$  м; плотность эфира  $716 \text{ кг}/\text{м}^3$ , рассола –  $1150 \text{ кг}/\text{м}^3$ ; теплоемкость эфира –  $0,514 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$ , рассола –  $0,813 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot^{\circ}\text{C})$ ; коэффициент теплопередачи –  $475 \text{ ккал}/(\text{м}^2\cdot\text{ч}\cdot^{\circ}\text{C})$ . Найти длину теплообменника, необходимого для снижения температуры эфира до заданного значения. Определить профили температур эфира и рассола по длине теплообменника.

**Задание 2.** Исследовать стационарный режим работы теплообменника типа «труба в трубе», используя данные, приведенные в задании 1 для случая противотока. Сопоставить эффективность теплообмена в обоих случаях, если длина теплообменника  $0,6 \text{ м}$ .

Таблица 4.1 – Значения параметров задачи (варианты для заданий 1 и 2)

|                                                            | Вариант |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                            | 1       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| Начальная температура эфира $T^0$ , $^{\circ}\text{C}$     | 30      | 45    | 32    | 40    | 41    | 35    | 56    | 48    | 50    | 70    |
| Конечная температура эфира $T^L$ , $^{\circ}\text{C}$      | 5       | 10    | 7     | 12    | 3     | 8     | 15    | 10    | 3     | 6     |
| Начальная температура рассола $T_x^0$ , $^{\circ}\text{C}$ | –17     | –5    | –10   | –6    | –15   | –10   | –5    | –13   | –20   | –10   |
| Диаметр внутренней трубы, $d$ м                            | 0,038   | 0,027 | 0,031 | 0,036 | 0,029 | 0,028 | 0,021 | 0,035 | 0,034 | 0,025 |

**Дополнение.** Для обоих вариантов задания типа теплообменника следует определить аналитическое и численное решения для профилей температур. При численном решении шаг аппроксимации положить равным  $dx = L/50$ , где  $L$  – длина теплообменника. Оценить абсолютную погрешность полученного численного решения.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 5

### МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Химическая кинетика** – это раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций. Химическая кинетика включает два типа задач: прямую и обратную задачи. **Прямая задача** заключается в решении аналитическими либо численными методами дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций. Другими словами, для заданной структуры математической модели кинетики, вытекающей из механизма реакции, и значений её параметров нужно определить значения концентраций реагирующих веществ на интервале времени  $t \in [0, \tau]$ . Далее полученное решение анализируется соответствующими методами и делаются выводы с целью управления процессом и его оптимизации.

Смысл **обратной задачи** химической кинетики заключается в следующем: на основании полученных в результате спланированного эксперимента (в соответствии с выдвинутой гипотезой о механизме реакции) данных об изменении концентраций реагирующих веществ определить значения параметров дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции, для выбранной структуры математической модели.

#### 5.1. Классификация типов и уравнений кинетики химических реакций

Приведем примеры простых элементарных реакций и соответствующие им кинетические уравнения (табл. 5.1). В таблице приняты обозначения  $k$  – константа скорости реакции;  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_D$  – концентрации соответствующих реагентов реакции.

Таблица 5.1 – Простые реакции и соответствующие им кинетические уравнения

| Реакция                       | Кинетическое уравнение                               |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|
| $A \xrightarrow{k} S$         | $\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A$                     |
| $A + B \xrightarrow{k} S$     | $\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B$           |
| $2A \xrightarrow{k} S$        | $\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A^2$                   |
| $A + B + D \xrightarrow{k} S$ | $\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_D$ |

| Реакция                    | Кинетическое уравнение                       |
|----------------------------|----------------------------------------------|
| $2A + B \xrightarrow{k} S$ | $\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A^2 \cdot C_B$ |
| $nA \xrightarrow{k} S$     | $\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A^n$           |

Большинство химических реакций протекают в несколько стадий и при этом могут иметь прямое и обратное направления. Приведём примеры сложных химических реакций и соответствующие им кинетические уравнения (табл. 5.2).

Таблица 5.2 – Сложные реакции и соответствующие им кинетические уравнения

| Реакция                                                                                                          | Кинетическое уравнение                                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Последовательная реакция</p> $A \xrightarrow{k_1} S \xrightarrow{k_2} R$                                      | $\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_S, \\ \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_S. \end{cases}$                                             |
| <p>Параллельная реакция</p> $A \xrightarrow{k_1} S$ $A \xrightarrow{k_2} R$                                      | $\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_A, \\ \frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_A. \end{cases}$                                                     |
| <p>Смешанная реакция</p> $A \xrightarrow{k_1} S \xrightarrow{k_2} R$ $A \xrightarrow{k_1} S \xrightarrow{k_3} Q$ | $\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A - (k_2 + k_3) \cdot C_S, \\ \frac{dC_R}{dt} = k_2 \cdot C_S, \\ \frac{dC_Q}{dt} = k_3 \cdot C_S. \end{cases}$ |

| Реакция                                                                                         | Кинетическое уравнение                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Обратимая химическая реакция</p> $n_A A + n_B B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} n_R R + n_S S$ | $\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} + k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}, \\ \frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} + k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}, \\ \frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} - k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}, \\ \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} - k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}. \end{cases}$ |

Для исследования моделей, описываемых кинетическими уравнениями, необходимо задать значения констант скоростей химически реакций и начальные условия – значения концентраций в начальный момент времени.

## 5.2. Метод Эйлера для аналитического решения систем линейных дифференциальных уравнений

Рассмотрим систему линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами:

$$\begin{cases} \frac{dy_1(t)}{dt} = a_{11}y_1 + a_{12}y_2 + \dots + a_{1n}y_n, \\ \frac{dy_2(t)}{dt} = a_{21}y_1 + a_{22}y_2 + \dots + a_{2n}y_n, \\ \dots \\ \frac{dy_n(t)}{dt} = a_{n1}y_1 + a_{n2}y_2 + \dots + a_{nn}y_n. \end{cases} \quad (5.1)$$

Согласно методу Эйлера решение системы будем искать в виде  $y_i(t) = b_i \cdot e^{rt}$ ,  $i = \overline{1, n}$ , где  $b_i$  – некоторые константы,  $r$  – параметр, подлежащий определению. Подставив вид решений в систему уравнений (5.1), получаем:

$$\begin{cases} b_1 \cdot r \cdot e^{rt} = a_{11} \cdot b_1 \cdot e^{rt} + a_{12} \cdot b_2 \cdot e^{rt} + \dots + a_{1n} \cdot b_n \cdot e^{rt}, \\ b_2 \cdot r \cdot e^{rt} = a_{21} \cdot b_1 \cdot e^{rt} + a_{22} \cdot b_2 \cdot e^{rt} + \dots + a_{2n} \cdot b_n \cdot e^{rt}, \\ \dots \\ b_n \cdot r \cdot e^{rt} = a_{n1} \cdot b_1 \cdot e^{rt} + a_{n2} \cdot b_2 \cdot e^{rt} + \dots + a_{nn} \cdot b_n \cdot e^{rt}. \end{cases}$$

Сократив на  $e^{rt}$ , приведем полученную систему к виду:

$$\begin{cases} (a_{11} - r) \cdot b_1 + a_{12} \cdot b_2 + \dots + a_{1n} \cdot b_n = 0, \\ a_{21} \cdot b_1 + (a_{22} - r) \cdot b_2 + \dots + a_{2n} \cdot b_n = 0, \\ \dots \\ a_{n1} \cdot b_1 + a_{n2} \cdot b_2 + \dots + (a_{nn} - r) \cdot b_n = 0. \end{cases} \quad (5.2)$$

Полученная система (5.2) представляет собой однородную систему линейных алгебраических уравнений. Для получения нетривиального (ненулевого) решения необходимо, чтобы определитель системы был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - r & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - r & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} - r \end{vmatrix} = 0. \quad (5.3)$$

После раскрытия определителя (5.3) получаем алгебраическое уравнение относительно неизвестного  $r$ :

$$B_n \cdot r^n + B_{n-1} \cdot r^{n-1} + \dots + B_1 \cdot r + B_0 = 0, \quad (5.4)$$

где  $B_0, B_1, \dots, B_{n-1}, B_n$  – некоторые коэффициенты. Уравнение (5.4) называется **характеристическим уравнением** для системы (5.1).

В зависимости от получаемых решений, называемых **характеристическими корнями**, уравнения (5.4) будем получать различные **базисные решения** системы (5.1). Подробно вид базисного решения в зависимости от характеристических корней представлен в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Вид базисного решения в зависимости от характеристического корня

| Характеристический корень                                                                   | Вид базисного решения                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Простой (однократный) действительный корень: $r = \alpha$                                   | Одно базисное решение вида $e^{\alpha t}$                                                                                                                                                                                                                                               |
| Кратный (кратности $p$ ) действительный корень: $r = \alpha$                                | $p$ базисных решений вида $e^{\alpha t}, t \cdot e^{\alpha t}, t^2 \cdot e^{\alpha t}, \dots, t^{p-1} \cdot e^{\alpha t}$                                                                                                                                                               |
| Пара сопряженных комплексных корней: $r = \alpha \pm \beta \cdot i$                         | Два базисных решения вида $e^{\alpha t} \cdot \cos \beta t, e^{\alpha t} \cdot \sin \beta t$                                                                                                                                                                                            |
| Пары сопряженных комплексных корней, имеющих кратность $p$ : $r = \alpha \pm \beta \cdot i$ | $p$ пар базисных решений вида $e^{\alpha t} \cdot \cos \beta t, e^{\alpha t} \cdot \sin \beta t, t \cdot e^{\alpha t} \cdot \cos \beta t, t \cdot e^{\alpha t} \cdot \sin \beta t, \dots, t^{p-1} \cdot e^{\alpha t} \cdot \cos \beta t, t^{p-1} \cdot e^{\alpha t} \cdot \sin \beta t$ |

Далее, подставляя поочередно найденные значения характеристических корней в систему (5.2), находим соответствующие им значения неизвестных коэффициентов  $b_i$  (поскольку решений будет бесконечно много, то следует найти какое-то одно) и соответствующие им базисные решения. После общее решение для каждой из функций представим в виде линейной комбинации полученных базисных решений с некоторыми коэффициентами  $C_i$ . Эти коэффициенты находятся из начальных условий.

### 5.3. Метод Рунге-Кутты для численного решения систем линейных дифференциальных уравнений

Для решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка  $y' = f(t, y)$ ,  $y(t_0) = y_0$  существует много численных методов: методы Эйлера, методы Рунге-Кутты, методы Адамса и др. Наиболее эффективным методом считается классический метод Рунге-Кутты, имеющий четвертый порядок точности. Расчетные формулы метода имеют вид:

$$\begin{cases} k_1 = f(t_i, y_i), \\ k_2 = f(t_i + \frac{h}{2}, y_i + h \frac{k_1}{2}), \\ k_3 = f(t_i + \frac{h}{2}, y_i + h \frac{k_2}{2}), \\ k_4 = f(t_i + h, y_i + h k_3), \\ y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \end{cases} \quad (5.5)$$

где  $h$  – шаг по переменной  $x$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$

Для решения начальных задач систем дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{dy_1(t)}{dt} = f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_n), \\ \frac{dy_2(t)}{dt} = f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_n), \\ \dots \\ \frac{dy_n(t)}{dt} = f_n(t, y_1, y_2, \dots, y_n), \end{cases} \quad \begin{cases} y_1(t_0) = y_{10}, \\ y_2(t_0) = y_{20}, \\ \dots \\ y_n(t_0) = y_{n0}, \end{cases}$$

расчетные формулы метода остаются неизменными, если ввести обозначения:

$$Y(t) = (y_1(t) \quad y_2(t) \quad \dots \quad y_n(t))^T,$$

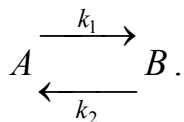
$$F(t, Y) = (f_1(t, Y) \quad f_2(t, Y) \quad \dots \quad f_n(t, Y))^T,$$

$$Y_0 = (y_{10} \quad y_{20} \quad \dots \quad y_{n0})^T.$$

Далее метод реализуется по формулам (5.5), где все коэффициенты  $k_i$  и функция  $y_i$  являются векторными величинами.

#### 5.4. Вычислительный пример № 1

Рассмотрим реакцию первого порядка следующего вида:



Заданы следующие исходные данные: константы скоростей химических реакций –  $k_1 = 1,5$  (1/с),  $k_2 = 0,5$  (1/с); начальные условия –  $C_{A0} = 100$  (моль/л),  $C_{B0} = 0$  (моль/л).

Для решения этой задачи построим математическую модель, основой которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, т.е. изменение концентраций реагирующих веществ во времени. В указанной реакции во взаимодействие вступают два вещества с текущими концентрациями  $C_1(t) = C_A(t)$ ,  $C_2(t) = C_B(t)$ . Изменение концентраций этих веществ во времени записываем в виде дифференциалов  $dC_A/dt$ ,  $dC_B/dt$ , которые используем в качестве левых частей дифференциальных уравнений. Правыми частями уравнений кинетики будут соотношения, записанные на основании табл. 5.1 и 5.2.

В принятых обозначениях полученная система имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - k_2 \cdot C_2, \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -1,5 \cdot C_1 + 0,5 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = 1,5 \cdot C_1 - 0,5 \cdot C_2. \end{cases} \quad (5.6)$$

Соответствующие начальные условия:  $C_1(0) = 100$ ,  $C_2(0) = 0$ .

Найдем **аналитическое решение** системы (5.6) **методом Эйлера**, описанным в п. 5.2.

Решение системы будем искать в виде  $C_i(t) = b_i \cdot e^{rt}$ ,  $i = 1, 2$ . Запишем систему типа (5.2) для определения неизвестных параметров

$$\begin{cases} (-1,5 - r) \cdot b_1 + 0,5 \cdot b_2 = 0, \\ 1,5 \cdot b_1 + (-0,5 - r) \cdot b_2 = 0. \end{cases} \quad (5.7)$$

Условие разрешимости (5.3) для данной системы принимает вид:

$$\begin{vmatrix} -1,5 - r & 0,5 \\ 1,5 & -0,5 - r \end{vmatrix} = 0.$$

Вычисляя определитель в левой части, получим алгебраическое уравнение

$$(1,5 + r) \cdot (0,5 + r) - 0,75 = 0 \text{ или } r^2 + 2 \cdot r = 0.$$

Получаем характеристические корни:  $r_1 = 0$ ,  $r_2 = -2$ .

Для каждого из характеристических корней запишем систему (5.7). Для  $r_1 = 0$  получаем:

$$\begin{cases} -1,5 \cdot b_1 + 0,5 \cdot b_2 = 0, \\ 1,5 \cdot b_1 - 0,5 \cdot b_2 = 0. \end{cases}$$

Откуда, положив  $b_1 = 1$ , находим  $b_2 = 3$ . Тогда соответствующие базисные решения принимают вид:  $C_1^{(1)}(t) = 1 \cdot e^{0 \cdot t} = 1$ ,  $C_2^{(1)}(t) = 3 \cdot e^{0 \cdot t} = 3$ .

Для  $r_2 = -2$  получаем:

$$\begin{cases} 0,5 \cdot b_1 + 0,5 \cdot b_2 = 0, \\ 1,5 \cdot b_1 + 1,5 \cdot b_2 = 0. \end{cases}$$

Откуда, положив  $b_1 = 1$ , находим  $b_2 = -1$ . Тогда соответствующие базисные решения принимают вид:  $C_1^{(2)}(t) = 1 \cdot e^{-2 \cdot t} = e^{-2t}$ ,  $C_2^{(2)}(t) = -1 \cdot e^{-2 \cdot t} = -e^{-2t}$ .

Общие решения записываем в виде линейных комбинаций полученных базисных решений:  $C_i(t) = B_1 \cdot C_i^{(1)}(t) + B_2 \cdot C_i^{(2)}(t)$ ,  $i = 1, 2$ .

Получаем общее решение системы (5.6):

$$C_1(t) = B_1 + B_2 \cdot e^{-2t}, \quad C_2(t) = 3B_1 - B_2 \cdot e^{-2t}.$$

Неизвестные константы находим из начальных условий:

$$\begin{cases} C_1(0) = B_1 + B_2 = 100, \\ C_2(0) = 3B_1 - B_2 = 0, \end{cases}$$

Решение этой системы:  $B_1 = 25$ ,  $B_2 = 75$ . Окончательно получаем **точное решение** системы (5.6) с заданными начальными условиями:

$$C_1(t) = 25 + 75 \cdot e^{-2t}, \quad C_2(t) = 75 - 75 \cdot e^{-2t}.$$

Реализацию **численного метода Рунге-Кутты** и построение графиков выполним в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен ниже. На рис. 5.1 представлены графики аналитических и численных решений исследуемой задачи.

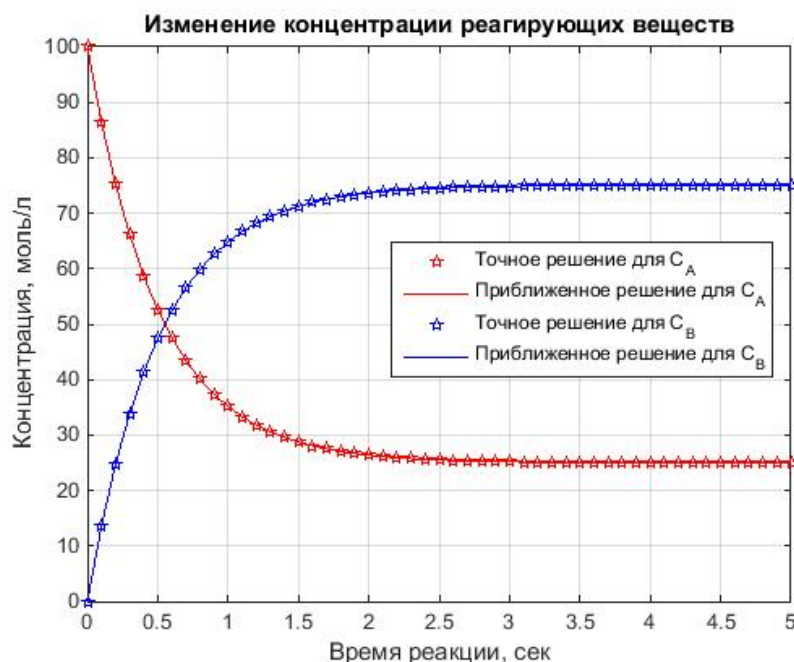


Рисунок 5.1 – Изменение концентраций реагирующих веществ

При реализации и построении графиков был выбран временной промежуток, равный 5 секундам. Как видно из построенного графика, примерно после 3 секунд концентрация фиксируется на уровне 25 (моль/л) и 75 (моль/л) для первого и второго реагента и далее остается неизменной.

Оценим **абсолютную погрешность** полученных приближенных решений:

для реагента  $A$

$$\Delta C_A = \max_{t_i} |C_A(t_i) - \tilde{C}_A(t_i)| = 4,3477 \cdot 10^{-4},$$

где  $C_A(t_i)$  и  $\tilde{C}_A(t_i)$  – значение точного и приближенного значения концентраций реагента  $A$  в расчетных узлах сетки;

для реагента  $B$

$$\Delta C_B = \max_{t_i} |C_B(t_i) - \tilde{C}_B(t_i)| = 4,3477 \cdot 10^{-4},$$

где  $C_B(t_i)$  и  $\tilde{C}_B(t_i)$  – значение точного и приближенного значения концентраций реагента  $B$  в расчетных узлах сетки.

Полученные значения свидетельствуют о высокой точности применяемого численного метода.

### Листинг вычислительной программы для примера №1

```
function LabRab5N1
clc; clear all;
%входные данные
```

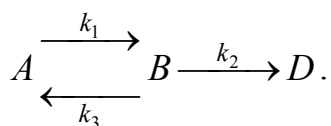
```

k1=1.5; k2=0.5; %константы скоростей химических реакций, 1/сек
CA0=100; CB0=0; %начальные концентрации, моль/л
T=5; %время реакции, сек
dt=0.1; %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([-k1*C(1)+k2*C(2); k1*C(1)-k2*C(2)]);
%начальные условия
C0=[CA0; CB0];
%аналитическое решение
B1=25;
B2=75;
CA_tochn=B1+B2*exp(-2*t);
CB_tochn=3*B1-B2*exp(-2*t);
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутты
C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, CA_tochn, 'rp', t, C(1,:), 'r', t, CB_tochn, 'bp', t,
C(2,:), 'b')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Точное решение для C_A', 'Приближенное решение для C_A',
'Tочное решение для C_B', 'Приближенное решение для C_B')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ')
disp('Абсолютная погрешность для реагента A')
delta_CA=max(abs(CA_tochn-C(1,:)))
disp('Абсолютная погрешность для реагента B')
delta_CB=max(abs(CB_tochn-C(2,:)))

```

## 5.5. Вычислительный пример № 2

Рассмотрим систему реакций следующего вида:



Заданы следующие исходные данные: константы скоростей химических реакций –  $k_1 = 1,5$  (1/с),  $k_2 = 0,5$  (1/с),  $k_3 = 0,1$  (1/с); начальные условия –  $C_{A0} = 100$  (моль/л),  $C_{B0} = C_{D0} = 0$  (моль/л).

Для решения этой задачи построим математическую модель, основой которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, т.е. изменение концентраций реагирующих веществ во времени. В указанной реакции во взаимодействие вступают три вещества с текущими концентрациями  $C_1(t) = C_A(t)$ ,  $C_2(t) = C_B(t)$ ,  $C_3(t) = C_D(t)$ . Изменение концентраций этих веществ во времени записываем в виде дифференциалов  $dC_A/dt$ ,  $dC_B/dt$ ,  $dC_D/dt$ , которые используем в качестве левых частей дифференциальных уравнений. Правыми частями уравнений кинетики будут соотношения, записанные на основании табл. 5.1 и 5.2.

В принятых обозначениях полученная система имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_3 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - (k_2 + k_3) \cdot C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_2 \cdot C_2, \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -1,5 \cdot C_1 + 0,1 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = 1,5 \cdot C_1 - 0,6 \cdot C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = 0,5 \cdot C_2. \end{cases} \quad (5.8)$$

Соответствующие начальные условия:  $C_1(0) = 100$ ,  $C_2(0) = C_3(0) = 0$ .

Найти **аналитическое решение** системы (5.6) можно, но характеристические корни будут иррациональными, что повлечет громоздкость формул точных решений.

Найдем **приближенное решение** метода Рунге-Кутты с реализацией в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен ниже. На рис. 5.2 представлены графики численных решений исследуемой задачи.

При реализации и построении графиков был выбран временной промежуток, равный 15 секундам. Как видно из построенного графика, к окончанию времени реакции концентрация первого и второго реагентов приближается к нулю (моль/л), концентрация третьего реагента – к 100 (моль/л).

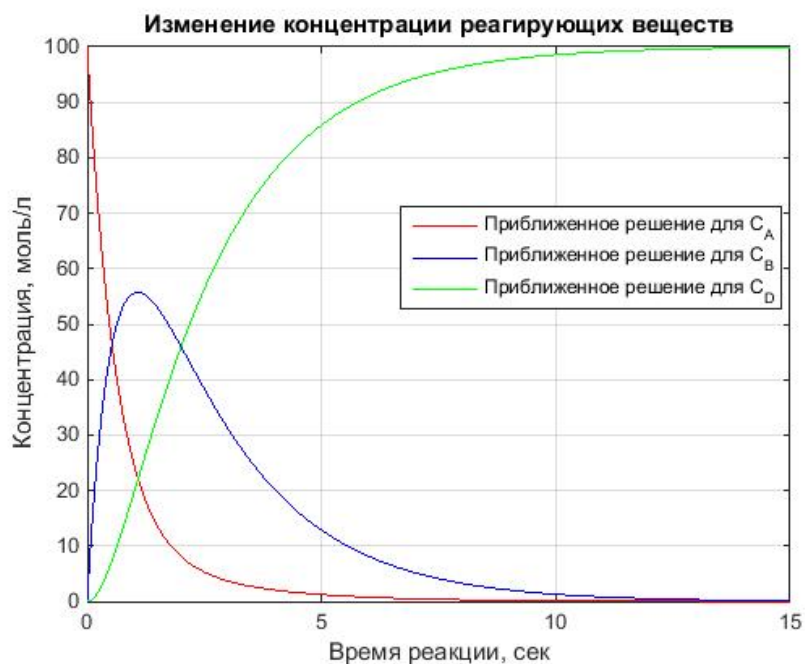


Рисунок 5.2 – Изменение концентраций реагирующих веществ

Изменим начальные концентрации реагентов и установим следующие их значения:  $C_{A0} = 80$  (моль/л),  $C_{B0} = C_{D0} = 10$  (моль/л). Результаты вычислений представлены на рис. 5.3. Как видно, к концу реакции концентрация реагирующих веществ устанавливается на тех же уровнях, что и при прежних начальных условиях.

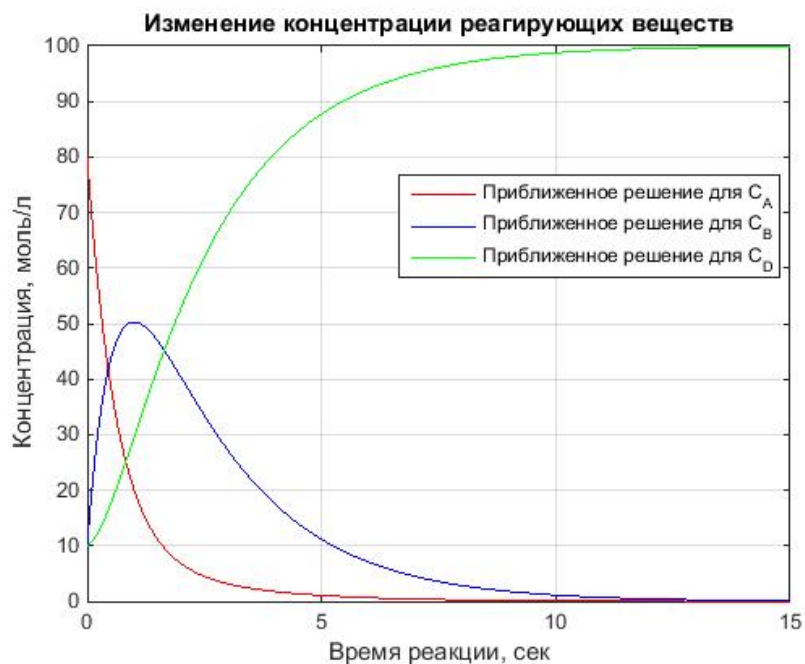


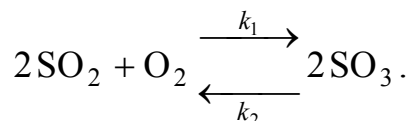
Рисунок 5.3 – Изменение концентраций реагирующих веществ

## Листинг вычислительной программы для примера №2

```
function LabRab5N2
clc; clear all;
%входные данные
k1=1.5; k2=0.5; k3=0.1; %константы скоростей химических реакций,
1/сек
CA0=100; CB0=0; CD0=0; %начальные концентрации, моль/л
T=15; %время реакции, сек
dt=0.05; %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([-k1*C(1)+k3*C(2); k1*C(1)-(k2+k3)*C(2); k2*C(2)]);
%начальные условия
C0=[CA0; CB0; CD0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутты
C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, C(1,:), 'r', t, C(2,:), 'b', t, C(3,:), 'g')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Приближенное решение для C_A', 'Приближенное решение для
C_B', 'Приближенное решение для C_D')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ')
```

## 5.6. Вычислительный пример № 3

Рассмотрим обратимую реакцию следующего вида:



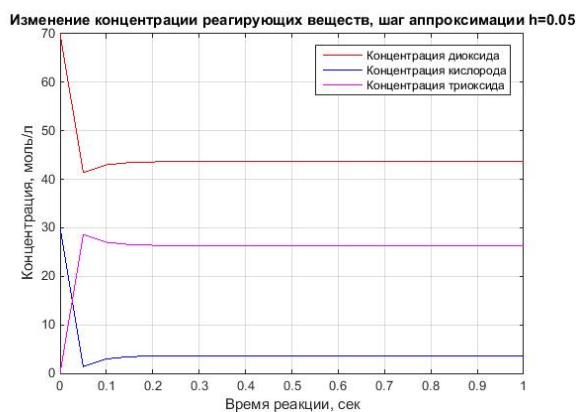
Заданы следующие исходные данные: константы скоростей химических реакций –  $k_1 = 0,01$  (1/с),  $k_2 = 0,1$  (1/с); начальные условия –  $C_{\text{диоксид}}(0) = 70$  (моль/л),  $C_{\text{кислород}}(0) = 30$  (моль/л),  $C_{\text{триоксид}}(0) = 0$  (моль/л).

Для решения этой задачи построим математическую модель. Введем следующие обозначения:  $C_1(t) = C_{\text{диоксид}}(t)$ ,  $C_2(t) = C_{\text{кислород}}(t)$ ,  $C_3(t) = C_{\text{триоксид}}(t)$ . В принятых обозначениях полученная система имеет вид:

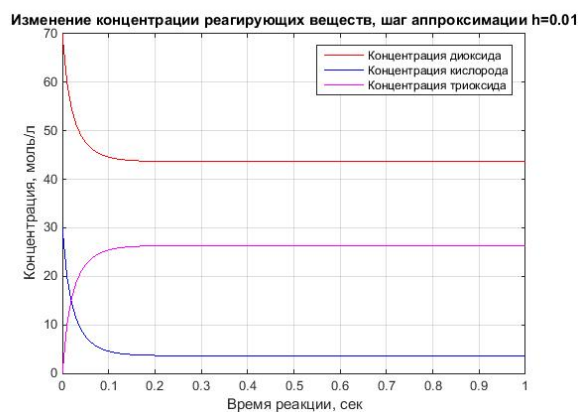
$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 + k_2 \cdot C_3^2, \\ \frac{dC_2}{dt} = -k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 + k_2 \cdot C_3^2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 - k_2 \cdot C_3^2. \end{cases} \quad (5.9)$$

Соответствующие начальные условия:  $C_1(0) = 70$ ,  $C_2(0) = 30$ ,  $C_3(0) = 0$ .

Найдем **приближенное решение** метода Рунге-Кутты с реализацией в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен ниже. При реализации и построении графиков был выбран временной промежуток, равный 1 секунде. На рис. 5.4 представлены графики численных решений исследуемой задачи. Следует обратить внимание, что точность численного решения в начале реакции зависит от шага аппроксимации. Однако, как видно из построенных графиков и выведенных значений, при разных значениях шага к окончанию времени реакции концентрация реагирующих не будет сильно отличаться и составит: диоксида – 43,6459 (моль/л), для кислорода – 3,6459 (моль/л), для триоксида – 26,3541 (моль/л).



а)



б)

Рисунок 5.4 – Изменение концентраций реагирующих веществ (а – для шага аппроксимации  $h = 0,05$ ; б – для шага аппроксимации  $h = 0,01$ )

### Листинг вычислительной программы для примера №3

```
function LabRab5N3
clc; clear all;
%входные данные
k1=0.01; k2=0.1; %константы скоростей химических реакций, 1/сек
CA0=70; CB0=30; CS0=0; %начальные концентрации, моль/л
```

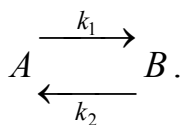
```

T=1; %время реакции, сек
dt=0.05; %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([-k1*C(1)^2*C(2)+k2*C(3)^2;
              -k1*C(1)^2*C(2)+k2*C(3)^2;
              k1*C(1)^2*C(2)-k2*C(3)^2]);
%начальные условия
C0=[CA0; CB0; CS0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутта
C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, C(1,:), 'r', t, C(2,:), 'b', t, C(3,:), 'm')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Концентрация диоксида', 'Концентрация кислорода', 'Концен-
трация триоксида')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ, шаг аппроксима-
ции h=0.01')
disp('значение концентрации реагирующих веществ на момент оконча-
ния реакции')
C(:, p(2))

```

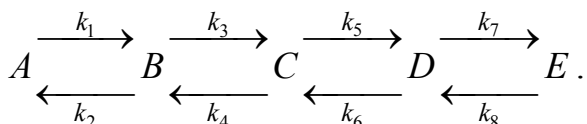
## Индивидуальные задания для самостоятельной работы

**Задание 1.** Приведены значения констант скоростей реакций, начальные концентрации реагирующих веществ (табл. 5.3) и механизм химической реакции:



Требуется составить математическую модель кинетики химических реакций, определить аналитически и численно значений концентраций реагирующих веществ. Время реакции определить самостоятельно.

**Задание 2.** Приведены значения констант скоростей реакций, начальные концентрации реагирующих веществ (табл. 5.3) и механизм химической реакции:

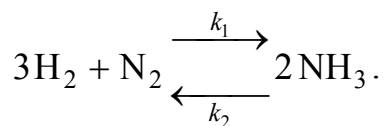


Требуется составить математическую модель кинетики химических реакций, определить численно значений концентраций реагирующих веществ. Время реакции определить самостоятельно.

Таблица 5.3 – Значения параметров задачи (варианты для заданий 1 и 2)

|       | Вариант |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|       | 1       | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
| $A_0$ | 80      | 70  | 60  | 90  | 70  | 80  | 60  | 90  | 80  | 70  |
| $B_0$ | 20      | 20  | 20  | 10  | 30  | 10  | 30  | 10  | 20  | 20  |
| $C_0$ | 0       | 10  | 10  | 0   | 0   | 10  | 10  | 0   | 0   | 10  |
| $D_0$ | 0       | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| $E_0$ | 0       | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| $k_1$ | 0,9     | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 0,8 |
| $k_2$ | 0,3     | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| $k_3$ | 0,5     | 0,6 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,5 |
| $k_4$ | 0,2     | —   | —   | 0,1 | —   | —   | 0,2 | —   | —   | 0,2 |
| $k_5$ | 0,2     | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| $k_6$ | —       | —   | —   | —   | 0,1 | 0,1 | —   | —   | 0,1 | 0,1 |
| $k_7$ | 0,1     | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| $k_8$ | —       | 0,1 | 0,1 | 0,1 | —   | —   | —   | 0,1 | —   | —   |

**Задание 3.** Дана обратимая реакция следующего вида:



Заданы следующие исходные данные: константы скоростей химических реакций –  $k_1 = 0,0015 - 0,0001 \cdot N$  (1/с),  $k_2 = 0,025 + 0,001 \cdot N$  (1/с); начальные условия –  $C_{\text{водород}}(0) = 60 + 2 \cdot N$  (моль/л),  $C_{\text{азот}}(0) = 40 - 2 \cdot N$  (моль/л),  $C_{\text{аммиак}}(0) = 0$  (моль/л), где  $N$  – номер варианта.

Требуется составить математическую модель кинетики химических реакций, определить численно значений концентраций реагирующих веществ. Время реакции и шаг аппроксимации определить самостоятельно.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 6

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

**Химическим реактором** называется аппарат, в котором осуществляются химические процессы, сочетающие химические реакции с массо- и теплопереносом, с целью получения определенного вещества.

**Типичные реакторы** – это контактные аппараты, реакторы с механическим, пневматическим и струйным перемешиванием, промышленные печи и т. д. От правильности выбора реактора и его совершенства зависит эффективность всего технологического процесса.

Реальные химические реакторы существенно отличаются друг от друга, следовательно, задача построения математических моделей должна решаться в каждом конкретном случае с учетом особенностей процесса и его конструктивного оформления.

В химической технологии применяют всевозможные типы реакторов, имеющие существенные различия. Тем не менее, реакторы можно классифицировать по некоторым признакам.

#### 6.1. Математические модели реакторов идеального смешения

Уравнение модели РИС записывается в виде математического выражения, характеризующего изменения концентрации в реакционной среде во времени, которое обуславливается, во-первых, движением потока и, во-вторых, химическим превращением. Поэтому указанную модель следует строить на основе типовой МИС с учетом скорости химической реакции, т.е.

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{v}{V} \cdot (C_{i_{ex}} - C_i) \pm W_j, \quad (6.1)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го вещества, моль/м<sup>3</sup>;

$v$  – объемная скорость, м<sup>3</sup>/с;

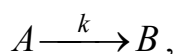
$V$  – объем реактора, м<sup>3</sup>;

$W_j$  – скорость  $j$ -й химической реакции, моль/(м<sup>3</sup>·с).

Уравнение (7.3) записывается по каждому из компонент, участвующих в реакции. Если принять, что исходным является вещество  $A$  и заменить величины  $C_{ex} = C_{A0}$ ,  $C = C_A$ ,  $W_i = -W_A$  (вещество  $A$  убывает), а также представить **время пребывания**, как отношение реакционного объема к объемной скорости  $\tau = V/v$ , то уравнение (6.1) примет вид

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{A0} - C_A) - W_A. \quad (6.2)$$

Модель реактора идеального перемешивания, в которой протекает простая элементарная реакция типа



имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{A0} - C_A) - kC_A, \\ \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{B0} - C_B) + kC_A. \end{cases} \quad (6.3)$$

Начальные условия: при  $t = 0$  имеем  $C_A(0) = C_{A0}$ ,  $C_B(0) = 0$ .

Система (6.3) представляет собой систему материального баланса для динамического режима работы реактора. В стационарном режиме работы аппарата

$$\frac{dC_A}{dt} = 0, \quad \frac{dC_B}{dt} = 0.$$

## 6.2. Математические модели химических реакторов идеального вытеснения

С достаточным приближением МИВ соответствует структуре потока в трубчатых проточных аппаратах при турбулентном движении потоков и больших отношениях длин труб к их диаметрам ( $L/d > 100$ ).

Математическое описание реактора идеального вытеснения характеризует изменение концентраций в реакционной среде во времени, которое обусловлено движением потока (гидродинамический фактор) и химическим превращением (кинетический фактор). Поэтому модель реактора идеального вытеснения можно построить на основании типовой гидродинамической модели идеального вытеснения формула с учетом скорости химической реакции.

С учетом кинетического фактора динамическая модель изотермического реактора идеального вытеснения непрерывного действия будет иметь вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_i, \quad (6.4)$$

где  $C_i$  – концентрация соответствующего вещества, моль/м<sup>3</sup>;

$U = v/S$  – средняя линейная скорость потока, м/с;

$W_i$  – скорость реакции по  $i$ -му веществу, моль/(м<sup>3</sup>·с).

Уравнение (6.4) записывается по каждому из компонентов, участвующих в реакции. Например, для реакции  $A \xrightarrow{k} B$ , протекающей в изотермическом реакторе идеального вытеснения, математическая модель (динамический режим) будет иметь вид

$$\begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial t} = -U \cdot \frac{\partial C_A}{\partial l} - k \cdot C_A, \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} = -U \cdot \frac{\partial C_B}{\partial l} + k \cdot C_A. \end{cases} \quad (6.5)$$

В установившемся (стационарном) режиме работы реактора  $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ ,  $\frac{\partial C_B}{\partial t} = 0$ , тогда уравнения (6.5) примут следующий вид:

$$\begin{cases} U \cdot \frac{\partial C_A}{\partial l} = -k \cdot C_A, \\ U \cdot \frac{\partial C_B}{\partial l} = k \cdot C_A. \end{cases} \quad (6.6)$$

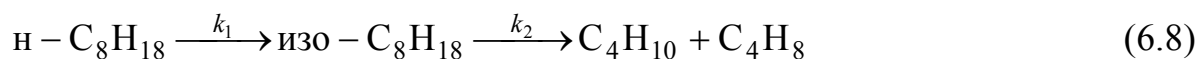
Так как  $\frac{l}{U} = \tau$  – **время контакта или среднее время пребывания** (с), то уравнения (6.6) примут вид

$$\begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -k \cdot C_A, \\ \frac{\partial C_B}{\partial \tau} = k \cdot C_A. \end{cases} \quad (6.7)$$

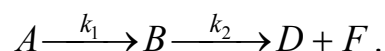
Для того чтобы с применением данной модели выполнить исследования химико-технологического процесса, протекающего в реакторе идеального вытеснения, необходимо решить систему дифференциальных уравнений (6.7).

### 6.3. Исследование химического процесса, протекающего в реакторе идеального смешения

Пусть в реакторе идеального смешения протекает химическая реакция *n*-октана в *и*-октан и в продукты крекинга:



или



Математическая модель процесса, представленного реакциями (6.8), с учетом уравнения (6.2), может быть записана в виде следующей системы уравнений материального баланса:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{A_0} - C_A) - k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{B_0} - C_B) + k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B, \\ \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{D_0} - C_D) + k_2 \cdot C_B, \\ \frac{dC_F}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_{F_0} - C_F) + k_2 \cdot C_B. \end{cases} \quad (6.9)$$

Начальные условия для системы имеют вид: при  $t = 0$  начальные концентрации равны  $C_A(0) = C_{A_0} = 1$ ,  $C_B(0) = C_D(0) = C_F(0) = 0$  (моль·доли). Пусть значения констант скоростей химических реакций равны  $k_1 = 0,19$ ,  $k_2 = 0,2$  (1/сек).

Для исследования построенной математической модели применим классический метод Рунге-Кутты четвертого порядка точности (шаг аппроксимации  $h = 0,1$ ). Реализацию метода и построение графиков выполним в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен ниже.

Время наблюдения за процессом установим равным 15 сек. Время контакта реагирующих веществ пример равным 3 и 8 сек. На рис. 6.1 изображены концентрации реагирующих веществ. Как видно из построенных графиков система постепенно приходит в равновесие (скорость изменений концентраций замедляется) сразу после окончания времени контакта (для графиков в виде звездочки после 3 сек, для графиков в виде пунктирной линии – после 8 сек). Изменим временной промежуток наблюдений и время контакта и получим другие графики изменений концентраций (рис. 6.2).

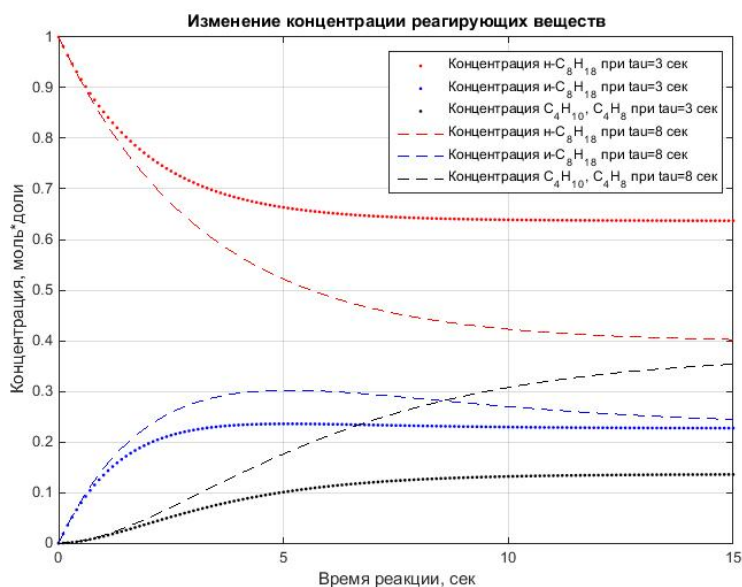


Рисунок 6.1 – Изменение концентраций реагирующих веществ (время наблюдения 15 сек, время контакта 3 и 8 сек)

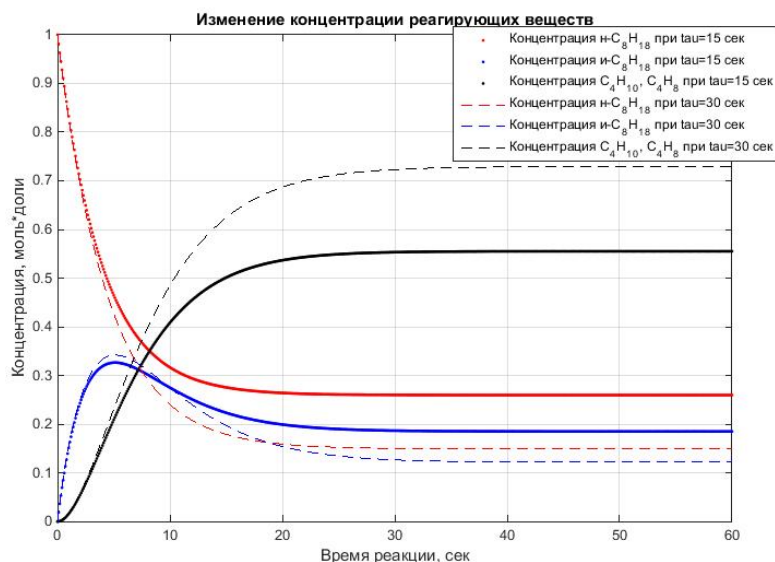


Рисунок 6.2 – Изменение концентраций реагирующих веществ (время наблюдения 15 сек, время контакта 3 и 8 сек)

### Листинг программы для вычислительного примера

```
function LabRab6N1
clc; clear all;
%входные данные
k1=0.19; k2=0.2; %константы скоростей химических реакций, 1/сек
CA0=1; CB0=0; CD0=0; CF0=0; %начальные концентрации, моль*доли
T=60; %время реакции, сек
dt=0.1; %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);

%задание времени пребывания
tau1=15;
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([1/tau1*(CA0-C(1))-k1*C(1);
    1/tau1*(CB0-C(2))+k1*C(1)-k2*C(2);
    1/tau1*(CD0-C(3))+k2*C(2);
    1/tau1*(CF0-C(4))+k2*C(2)]);
%начальные условия
C10=[CA0; CB0; CD0; CF0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутты
C1(:, 1)=C10;
for j=1:(p(2)-1)
    K1=fun(t(j), C1(:, j));
    K2=fun(t(j)+dt/2, C1(:, j)+dt*K1/2);
    K3=fun(t(j)+dt/2, C1(:, j)+dt*K2/2);
    K4=fun(t(j)+dt, C1(:, j)+dt*K3);
    C1(:, j+1)=C1(:, j)+dt/6*(K1+2*K2+2*K3+K4);
end
```

```

end;

%задание времени пребывания
tau2=30;
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([1/tau2*(CA0-C(1))-k1*C(1);
    1/tau2*(CB0-C(2))+k1*C(1)-k2*C(2);
    1/tau2*(CD0-C(3))+k2*C(2);
    1/tau2*(CF0-C(4))+k2*C(2)]);
%начальные условия
C20=[CA0; CB0; CD0; CF0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутты
C2(:, 1)=C20;
for j=1:(p(2)-1)
    K1=fun(t(j), C2(:, j));
    K2=fun(t(j)+dt/2, C2(:, j)+dt*K1/2);
    K3=fun(t(j)+dt/2, C2(:, j)+dt*K2/2);
    K4=fun(t(j)+dt, C2(:, j)+dt*K3);
    C2(:, j+1)=C2(:, j)+dt/6*(K1+2*K2+2*K3+K4);
end;

figure(1)
plot(t, C1(1,:), 'r.', t, C1(2,:), 'b.', t, C1(3,:), 'k.', t,
C2(1,:), 'r--', t, C2(2,:), 'b--', t, C2(3,:), 'k--')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль*доли')
legend('Концентрация н-С_8Н_1_8 при tau=15 сек', 'Концентрация и-
С_8Н_1_8 при tau=15 сек', 'Концентрация С_4Н_1_0, С_4Н_8 при
tau=15 сек', 'Концентрация н-С_8Н_1_8 при tau=30 сек', 'Концентра-
ция и-С_8Н_1_8 при tau=30 сек', 'Концентрация С_4Н_1_0, С_4Н_8 при
tau=30 сек')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ')

```

#### 6.4. Исследование химического процесса, протекающего в реакторе идеального вытеснения

Исследование закономерностей протекания химической реакции в реакторе идеального вытеснения заключается в определении концентраций реагирующих веществ на выходе из реактора.

Пусть в реакторе идеального вытеснения протекает химическая реакция *n*-октана в *и*-октан и в продукты крекинга, аналогичная (6.8).

Тогда математическая модель химического процесса может быть записана в виде следующей системы уравнений материальных балансов:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A, \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B, \\ \frac{dC_D}{d\tau} = k_2 \cdot C_B, \\ \frac{dC_F}{d\tau} = k_2 \cdot C_B. \end{cases} \quad (6.10)$$

Начальные условия для системы имеют вид: при  $\tau = 0$  начальные концентрации равны  $C_A(0) = C_{A0} = 1$ ,  $C_B(0) = C_D(0) = C_F(0) = 0$  (моль·доли). Значения констант скоростей химических реакций равны  $k_1 = 0,19$ ,  $k_2 = 0,2$  (1/сек).

Для исследования построенной математической модели применим классический метод Рунге-Кутты четвертого порядка точности (шаг аппроксимации  $h = \tau/100$ ). Реализацию метода и построения графиков в ППП MATLAB **выполнить самостоятельно**.

Будем изменять время контакта реагирующих веществ. После проведения вычислений получим следующие графики (рис. 6.3-6.5). Как видно из последнего рисунка, примерно через 50 сек от начала реакции система приходит в равновесие. Концентрации н –  $C_8H_{18}$  и изо –  $C_8H_{18}$  приближаются к нулю, и в реакторе остаются продукты крекинга.

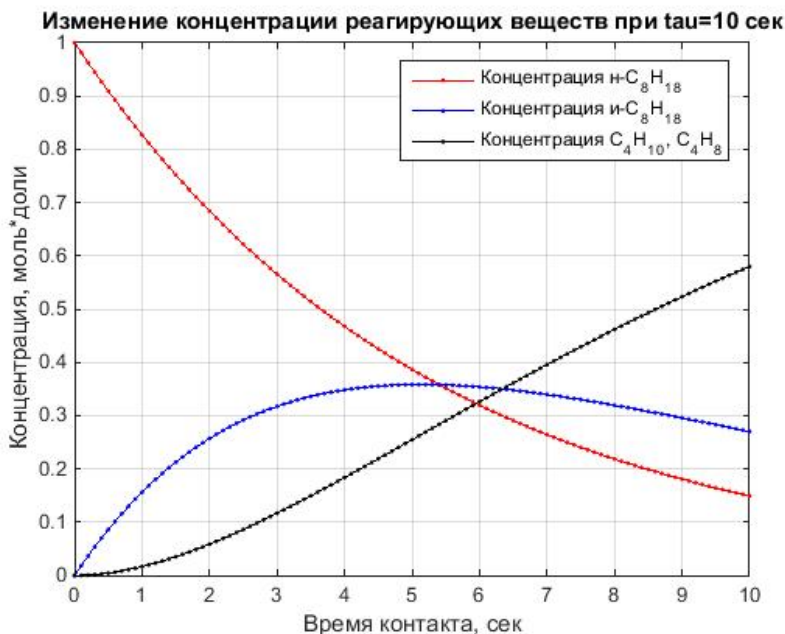


Рисунок 6.3 – Изменение концентраций реагирующих веществ (время контакта 10 сек)

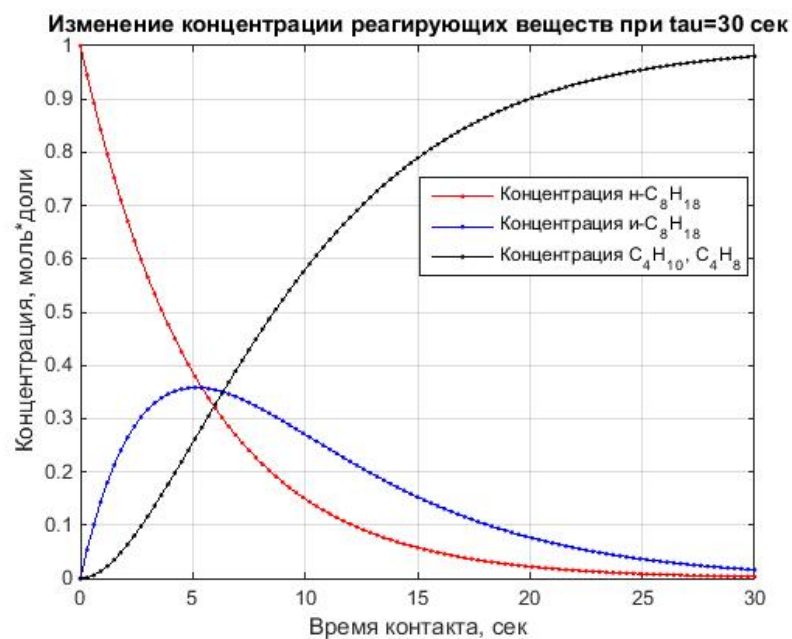


Рисунок 6.4 – Изменение концентраций реагирующих веществ (время контакта 30 сек)

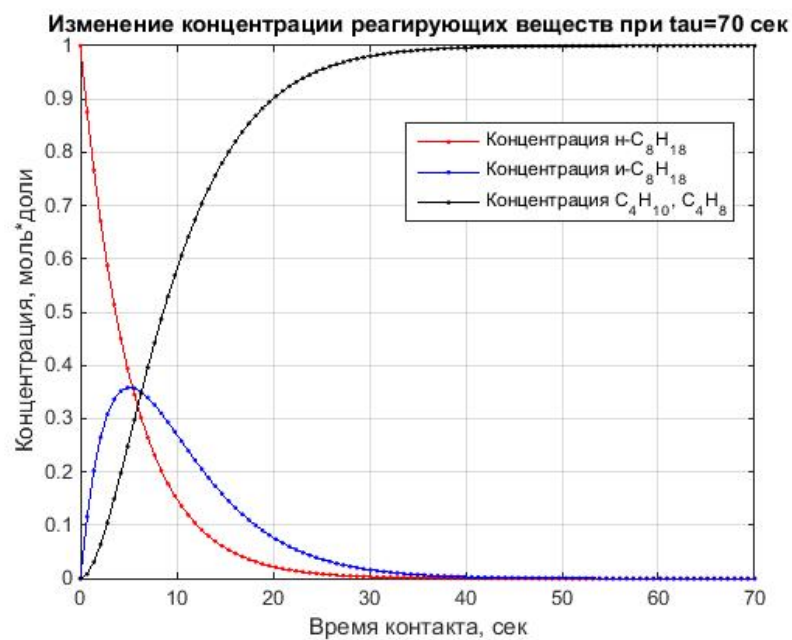


Рисунок 6.5 – Изменение концентраций реагирующих веществ (время контакта 70 сек)

### Индивидуальные задания для самостоятельной работы

Пусть в реакторе протекает химическая реакция *n*-октана в *и*-октан и в продукты крекинга, описанная уравнением (6.8). Заданы начальные концентрации реагирующих веществ  $C_{n-C_8H_{18}}(0) = 1$ ,  $C_{изо-C_8H_{18}}(0) = C_{C_4H_{10}}(0) = C_{C_4H_8}(0) = 0$  (моль·доли). Значения констант скоростей химических реакций составляют  $k_1 = 0,4 - 0,02 \cdot N$ ,  $k_2 = 0,3 + 0,02 \cdot N$  (1/сек), где *N* – номер варианта.

**Задание 1.** Построить и исследовать математическую модель химического процесса, протекающего в реакторе идеального смешения. Положить время наблюдения равным  $t = 10 + N$  (*N* – номер варианта), время контакта –  $\tau_1 = t / 4$  и  $\tau_1 = 2t / 3$ . Положить шаг аппроксимации равным  $h = t / 100$ .

**Задание 2.** Построить и исследовать математическую модель химического процесса, протекающего в реакторе идеального вытеснения. Определить, после какого значения времени контакта система придет в равновесие. Положить шаг аппроксимации равным  $h = \tau / 100$ .

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 7

### НЕДЕТЕРМИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

#### 7.1. Статистические модели объектов на основе пассивного эксперимента

Эмпирические модели строятся на основе пассивных и активных экспериментов. Эмпирическая модель представляет собой уравнение, описывающее экспериментальные данные.

Суть **пассивного эксперимента**: исследователь собирает некоторый объем экспериментальной информации, т.е. значений параметров (факторов)  $x_i$  и выходного параметра  $y_i$ , причем происходит это в режиме нормальной эксплуатации объекта. Данные (выборка) берутся с промышленной или с лабораторной установок.

В общем виде эмпирические модели могут быть представлены в виде приближенных уравнений регрессии:

$$y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n, b_0, b_1, \dots, b_m). \quad (7.1)$$

Для получения конкретного вида эмпирической модели (7.1) необходимо выполнить следующее:

- найти конкретный вид функции  $\varphi$  в уравнении (7.1);
- определить значения коэффициентов регрессии  $b_i$ ;
- выполнить статистический анализ полученных результатов.

Для получения статистических математических моделей в виде полиномов используют **методы корреляционного и регрессионного анализа**.

##### 7.1.1. Метод корреляционного анализа

**Корреляционный анализ** основывается на предпосылке о том, что переменные величины  $y$  (выходной параметр) и  $x_i$  (факторы) являются случайными величинами и между ними может существовать так называемая **корреляционная связь**, при которой с изменением одной величины изменяется распределение другой.

Простой коэффициент корреляции, или **коэффициент парной корреляции**, определяет величину (тесноту) зависимости между двумя переменными ( $x$  или  $y$ ) и определяется по формуле

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{(n-1) \cdot S_x \cdot S_y}, \quad (7.2)$$

где  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ ,  $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$  – среднеарифметические значения переменных  $x, y$ ;

$n$  – число опытов;

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad \text{– среднеквадратические отклонения}$$

случайных величин.

Коэффициент корреляции характеризует степень тесноты линейной зависимости. Если случайные величины  $x$  и  $y$  связаны **точной линейной функциональной** зависимостью  $\hat{y} = b_0 + b_1 \cdot x_1$ , то  $r_{xy} = \pm 1$ , при этом знак коэффициента корреляции соответствует знаку коэффициента  $b_1$ .

В том случае, когда величины  $x$  и  $y$  связаны **произвольной стохастической зависимостью**, коэффициент корреляции может принимать значение в интервале  $-1 < r_{xy} < 1$ .

Если  $r_{xy} = 0$ , то  $x$  и  $y$  **независимы**, корреляции нет. При  $r_{xy} > 0$  существует положительная корреляционная связь между  $x$  и  $y$  (с ростом  $x$  увеличивается  $y$ ), если  $r_{xy} < 0$  – отрицательная (с ростом  $x$  уменьшается  $y$ ).

О наличии или отсутствии корреляции между двумя случайными величинами качественно можно судить по виду поля корреляции (рис. 7.1).

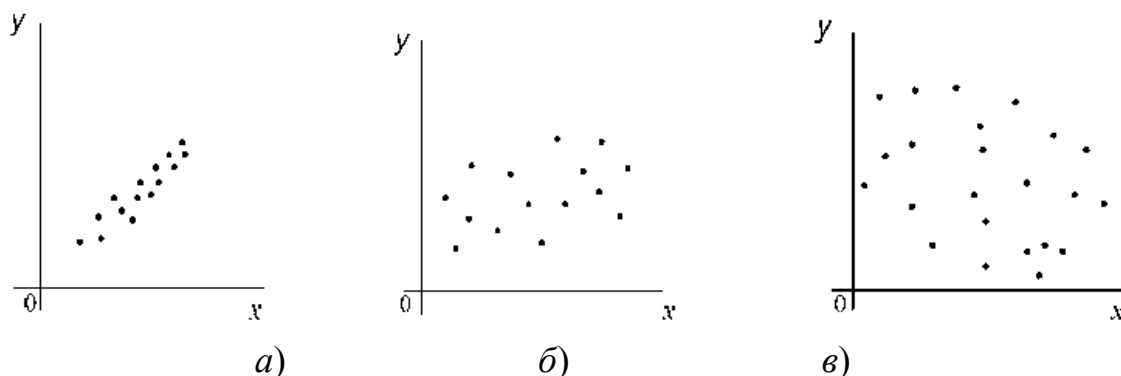


Рисунок 7.1 – Поля корреляции случайной величины ( $a$  – сильная положительная корреляция между  $x$  и  $y$ ,  $b$  – слабая корреляция,  $v$  – корреляции нет)

### 7.1.2. Метод регрессионного анализа

**Регрессионный анализ** предполагает (рассматривает) связь между зависимой величиной  $y$  и независимыми переменными  $x_i$ . Эта связь представляется с помощью математической модели, т. е. уравнения, которое связывает зависимую и независимые переменные.

Для характеристики формы связи пользуются **уравнением регрессии**. Пусть по данной выборке объема  $n$  найти уравнение приближенной регрессии и

оценить допускаемую при этом ошибку. Эта задача решается методом корреляционного и регрессионного анализов.

Нужно найти  $\hat{y} = f(x, b_0, b_1, \dots, b_m)$ .

По сгущениям точек можно найти определенную зависимость, т.е. получить вид уравнения регрессии. Если разброс точек значительный, то регрессии не будет. Вид уравнения регрессии зависит от выбираемого метода приближения.

Обычно пользуются **методом наименьших квадратов**, согласно которому коэффициенты эмпирической модели могут быть найдены из условия **минимума** функции

$$F(b_0, b_1, \dots, b_m) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i, b_0, b_1, \dots, b_m))^2, \quad (7.3)$$

представляющей сумму квадратов отклонений экспериментальных данных  $y_i$  от расчетных значений  $f(x_i, b_0, b_1, \dots, b_m)$  выходной величины в экспериментальных точках  $x_i$ . В силу вида функции (7.3) **необходимое условие экстремума** (равенство нулю частных производных) является одновременно и **достаточным условием**. При этом, очевидно, что в стационарной точке будет достигаться **минимум**.

При обработке результатов пассивных экспериментов получают линейные и нелинейные эмпирические модели, которые должны достаточно точно описывать всю совокупность опытных данных. Сложность в этом случае заключается в правильном выборе вида модели и определении параметров модели (коэффициентов уравнения).

### 7.1.2. Линейная регрессионная модель с одной независимой переменной

Рассмотрим случай линейной регрессии от одного параметра. При моделировании химико-технологических процессов (ХТП) во многих случаях связь между входными ( $x$ ) и выходными ( $y$ ) параметрами можно аппроксимировать линейным уравнением

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x. \quad (7.4)$$

Для получения вида математической модели необходимо определить коэффициенты уравнения регрессии  $b_0$  и  $b_1$ . Подставляя в (7.3) функцию (7.4), дифференцируя по коэффициентам и приравнявая частные производные к нулю, с учетом  $\left(\sum_{i=1}^n 1\right) = n$ , получим следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} n \cdot b_0 + \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot b_1 = \sum_{i=1}^n y_i, \\ \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot b_0 + \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) \cdot b_1 = \sum_{i=1}^n y_i \cdot x_i. \end{cases} \quad (7.5)$$

Далее решаем систему уравнений (7.5) любым известным методом и находим неизвестные коэффициенты  $b_0$  и  $b_1$ .

После вычисления коэффициентов уравнения (7.4) приступают к исследованию полученной математической модели. Такое исследование называется **статистическим (регрессионным) анализом**. Рассмотрим последовательность данного анализа.

## 7.2. Алгоритм обработки экспериментальных данных

Пусть дана таблица экспериментальных данных (табл. 7.1) однофакторного эксперимента.

Таблица 7.1 – Экспериментальные данные

| № опыта | Значение фактора $x_i$ | Значение параметра $y_{iu}$ в параллельных опытах |          |     |          |
|---------|------------------------|---------------------------------------------------|----------|-----|----------|
|         |                        | $y_1$                                             | $y_2$    | ... | $y_m$    |
| 1       | $x_1$                  | $y_{11}$                                          | $y_{12}$ | ... | $y_{1m}$ |
| 2       | $x_2$                  | $y_{21}$                                          | $y_{22}$ | ... | $y_{2m}$ |
| ...     | ...                    | ...                                               | ...      | ... | ...      |
| $n$     | $x_n$                  | $y_{n1}$                                          | $y_{n2}$ | ... | $y_{nm}$ |

1. Для оценки тесноты линейной зависимости между факторами рассчитывают коэффициенты парной корреляции  $r_{xy}$  по формуле (7.5). **Чем ближе значение  $r_{xy}$  к 1, тем вероятнее наличие линейной связи.** Следовательно, зависимость между  $x$  и  $y$  в определенном диапазоне будет иметь вид

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x.$$

2. Проверка однородности дисперсий (при наличии параллельных опытов).

1) Вычисляется среднее по результатам параллельных опытов (если есть параллельные опыты):

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m}, \quad i = \overline{1, n}. \quad (7.6)$$

где  $m$  – число параллельных опытов,  $n$  – количество опытов в выборке.

2) определяются выборочные дисперсии:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1}, \quad i = \overline{1, n}; \quad (7.7)$$

3) составляется отношение (расчетное значение критерия Кохрена)

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}, \quad (7.8)$$

где  $S_{\text{max}}^2$  – максимальное значение из всех выборочных дисперсий,

$\sum_{i=1}^n S_i^2$  – сумма всех выборочных дисперсий;

4) проверяется однородность дисперсий по критерию Кохрена (при одинаковом количестве параллельных опытов). Для этого **по таблице распределения Кохрена** при заданном уровне значимости (как правило  $\alpha = 0,05$ ) с вычисленными степенями свободы  $f_1 = m - 1, f_2 = n$  определяется табличное значение критерия  $G_{\text{табл}}$  и сравнивается с расчетным.

**Гипотеза об однородности дисперсий подтверждается, если экспериментальное значение критерия Кохрена не превышает табличного значения, т.е. имеет место неравенство  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ .** Тогда имеющиеся экспериментальные данные можно использовать для обработки, дисперсии можно усреднять;

5) определяется дисперсия воспроизводимости по формуле

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{n \cdot (m-1)} = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n}. \quad (7.9)$$

**3. По методу наименьших квадратов определяются коэффициенты аппроксимирующего полинома и производится оценка значимости этих коэффициентов по критерию Стьюдента ( $t$ ).** Для каждого коэффициента в случае линейного полинома рассчитываются дисперсии по следующим формулам:

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad S_{b_1}^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2 \cdot n}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (7.10)$$

Далее вычисляются расчетные значения критерия:

$$t_{b_i} = \frac{|b_i|}{\sqrt{S_{b_i}^2}}. \quad (7.11)$$

По **таблице распределения Стьюдента** при заданном уровне значимости (как правило  $\alpha = 0,05$ ) со степенью свободы  $f = n \cdot (m - 1)$  определяется табличное значение критерия  $t_{\text{табл}}$ .

**Коэффициент  $b_i$  значим, если расчетное значение критерия больше табличного значения, т.е.  $t_{b_i} > t_{\text{табл}}$ .**

В математическую модель следует включать только те коэффициенты, которые являются значимыми.

**4. Проверка модели (полученного уравнения) на адекватность** осуществляется по критерию Фишера.

Полагают, что уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый процесс, если остаточная дисперсия выходной величины  $y$ , рассчитанной по уравнению регрессии относительно экспериментальных данных, не превосходит ошибки опыта.

При наличии параллельных опытов и их одинакового числа выражение для остаточной дисперсии имеет вид

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{m \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{n - q}, \quad (7.12)$$

где  $\bar{y}_i$  – среднее значение выходного параметра по результатам параллельных опытов,

$\hat{y}_i$  – расчетное значение выходного параметра,

$q$  – число членов аппроксимирующего полинома (число коэффициентов регрессии, включая свободный член).

Далее вычисляют расчетное значение критерия

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2}. \quad (7.13)$$

Определяют числа степеней свободы  $f_1 = n - q$  для дисперсии адекватности и  $f_2 = n \cdot (m - 1)$  для дисперсии воспроизводимости, выбирают уровень значимости и по ним в **таблице распределения Фишера** находят критическое значение  $F_{\text{крит}}$ .

**Если  $F_{\text{расч}} \leq F_{\text{крит}}$ , то математическое описание уравнением регрессии считается адекватным (уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый объект).**

Если математическая модель неадекватна данным эксперимента, то необходимо перейти к более сложной форме уравнения регрессии.

### 7.3. Пример построения однофакторной регрессионной модели

Требуется определить зависимость растворимости хлорида бария в воде ( $y$ ) в присутствии хлорида кальция ( $x$ ) при температуре  $70^{\circ}\text{C}$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 7.2. Объем выборки равен  $n = 10$ . Для каждого значения  $x$  проводилось по 3 параллельных опыта.

Все вычисления и построения графиков выполнены в **ППП MATLAB**. Листинг вычислительной программы представлен в п. 7.4.

Таблица 7.2 – Экспериментальные данные

| № опыта | Концентрация хлорида кальция ( $x$ ), % | Растворимость хлорида бария в воде ( $y$ ), % |       |       |
|---------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|
|         |                                         | $y_1$                                         | $y_2$ | $y_3$ |
| 1       | 0                                       | 32                                            | 29    | 31    |
| 2       | 3                                       | 30                                            | 27    | 25    |
| 3       | 5                                       | 25                                            | 27    | 24    |
| 4       | 7                                       | 22                                            | 20    | 23    |
| 5       | 10                                      | 17                                            | 15    | 18    |
| 6       | 11                                      | 15                                            | 14    | 16    |
| 7       | 13                                      | 13                                            | 12    | 9     |
| 8       | 15                                      | 11                                            | 10    | 8     |
| 9       | 19                                      | 7                                             | 9     | 7     |
| 10      | 20                                      | 5                                             | 4     | 3     |

Для определения вида функциональной зависимости для каждой серии параллельных опытов вычислим по формуле (7.6) средние значения  $\bar{y}_i$  и построим зависимость  $(x_i, \bar{y}_i)$  на графике (рис. 7.1). Полученные данные занесем в табл. 7.3.

Таблица 7.3 – Обработка экспериментальных данных

| № опыта | $x$ | $y_1$ | $y_2$ | $y_3$ | Среднее $\bar{y}_i$ | Построчные дисперсии $S_i^2$ |
|---------|-----|-------|-------|-------|---------------------|------------------------------|
| 1       | 0   | 32    | 29    | 31    | 30,6667             | 2,3333                       |
| 2       | 3   | 30    | 27    | 25    | 27,3333             | 6,3333                       |
| 3       | 5   | 25    | 27    | 24    | 25,3333             | 2,3333                       |
| 4       | 7   | 22    | 20    | 23    | 21,6667             | 2,3333                       |
| 5       | 10  | 17    | 15    | 18    | 16,6667             | 2,3333                       |
| 6       | 11  | 15    | 14    | 16    | 15,0000             | 1,0000                       |

| № опыта      | $x$        | $y_1$ | $y_2$ | $y_3$ | Среднее $\bar{y}_i$ | Построчные дисперсии $S_i^2$ |
|--------------|------------|-------|-------|-------|---------------------|------------------------------|
| 7            | 13         | 13    | 12    | 9     | 11,3333             | 4,3333                       |
| 8            | 15         | 11    | 10    | 8     | 9,6667              | 2,3333                       |
| 9            | 19         | 7     | 9     | 7     | 7,6667              | 1,3333                       |
| 10           | 20         | 5     | 4     | 3     | 4,0000              | 1,0000                       |
| <b>Сумма</b> | <b>105</b> |       |       |       | <b>169,3333</b>     | <b>25,6667</b>               |

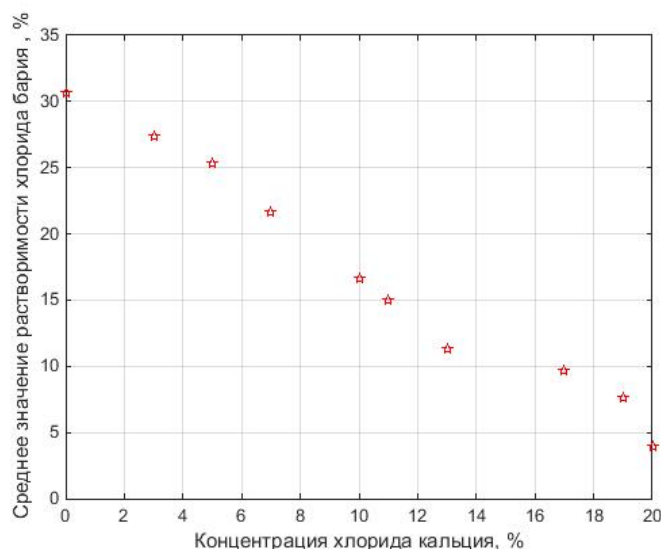


Рисунок 7.1 – График зависимости  $(x_i, \bar{y}_i)$

### 7.3.1. Корреляционный анализ

По виду зависимости на рис. 7.1 можно сделать предположение о наличии линейной связи между фактором  $x$  и параметром  $y$ . Следовательно, для определения величины (тесноты) зависимости между двумя переменными ( $x$  и  $\bar{y}$ ) по формуле (7.1) вычислим коэффициент парной корреляции. Для этого найдем:

- среднее значение фактора  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{105}{10} = 10,5$ ;
- среднее значение параметра  $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{y}_i}{n} = \frac{169,3333}{10} \approx 16,9333$ ;
- дисперсию и среднеквадратическое отклонение фактора

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \approx 46,7222, \quad S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \approx 6,8354;$$

– дисперсию и среднеквадратическое отклонение параметра

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \approx 81,2049, \quad S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \approx 9,0114.$$

Далее вычисляем коэффициент корреляции

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{(n-1) \cdot S_x \cdot S_y} \approx -0,9897.$$

Поскольку модуль  $|r_{xy}| = 0,9897$  очень близок к единице, то между  $x$  и  $\bar{y}$  существует сильная корреляционная зависимость. Отрицательный знак коэффициента  $r_{xy}$  говорит об отрицательной корреляционной зависимости.

### 7.3.2. Дисперсионный анализ: проверка однородности дисперсий

Для проверки однородности дисперсий по **критерию Кохрена** вычислим построчные выборочные дисперсии по формуле (7.7) и занесем результаты в последний столбец табл. 7.3. Составим отношение (расчетное значение критерия Кохрена) по формуле (7.8)

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} = \frac{6,3333}{25,6667} \approx 0,2468.$$

Далее по **таблице распределения Кохрена** при заданном уровне значимости  $\alpha = 0,05$  со степенями свободы  $f_1 = m - 1 = 3 - 1 = 2$ ,  $f_2 = n = 10$  находим табличное значение критерия  $G_{\text{табл}} = 0,4450$  и сравним его с расчетным.

**Поскольку экспериментальное (расчетное) значение критерия Кохрена не превышает табличного значения, т.е. имеет место неравенство  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$ , то гипотеза об однородности дисперсий подтверждается.**

Следовательно, имеющиеся экспериментальные данные можно использовать для обработки, а дисперсии можно усреднять. Вычислим дисперсию воспроизводимости по формуле (7.9):

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n} = \frac{25,6667}{10} \approx 2,5667.$$

### 7.3.3. Построение уравнения регрессии и проверка значимости коэффициентов

Для нахождения коэффициентов уравнения регрессии  $b_0$  и  $b_1$  составим систему (7.5), получим:

$$\begin{cases} 10 \cdot b_0 + 105 \cdot b_1 = 169,3, \\ 105 \cdot b_0 + 1523 \cdot b_1 = 1229,3. \end{cases}$$

Далее находим решение данной системы  $b_0 = 30,6667$  и  $b_1 = -1,3048$ . Тем самым, получаем уравнений регрессии следующего вида:

$$\hat{y} = 30,6667 - 1,3048 \cdot x. \quad (7.14)$$

Далее следует провести оценку значимости этих коэффициентов по **критерию Стьюдента**. Для каждого коэффициента рассчитываем дисперсии по формулам (7.10):

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \approx 0,0641, \quad S_{b_1}^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2 \cdot n}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \approx 0,0061.$$

Вычисляем расчетные значения критерия по формулам (7.11):

$$t_{b_0} = \frac{|b_0|}{\sqrt{S_{b_0}^2}} \approx 121,0049, \quad t_{b_1} = \frac{|b_1|}{\sqrt{S_{b_1}^2}} \approx 16,7009.$$

По **таблице распределения Стьюдента** при заданном уровне значимости  $\alpha = 0,05$  со степенью свободы  $f = n \cdot (m - 1) = 10 \cdot (3 - 1) = 20$  определяем табличное значение критерия  $t_{\text{табл}} = 2,086$ .

**Поскольку для всех коэффициентов расчетные значения критериев больше табличного значения, т.е.  $t_{b_i} > t_{\text{табл}}$ , то все коэффициенты  $b_i$  являются значимыми.**

Таким образом, окончательно получаем, что уравнение регрессии примет вид (7.14). Проверим адекватность построенной модели.

### 7.3.4. Проверка адекватности уравнения регрессии

Для проверки модели (полученного уравнения регрессии) на адекватность по **критерию Фишера** вычислим остаточную дисперсию (дисперсию адекватности) по формуле (7.12):

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{m \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{n - q} = \frac{3 \cdot 14,9464}{10 - 2} \approx 5,6049.$$

Далее по формуле (7.13) вычисляем расчетное значение критерия

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} = \frac{5,6049}{2,5667} \approx 2,1837.$$

В таблице распределения Фишера при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  и при степенях свободы  $f_1 = n - q = 10 - 2 = 8$  и  $f_2 = n \cdot (m - 1) = 10 \cdot (3 - 1) = 20$  находим критическое значение  $F_{\text{крит}} = 2,45$ .

Поскольку  $F_{\text{расч}} \leq F_{\text{крит}}$ , то математическое описание уравнением регрессии считается адекватным (уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый объект).

Построим график уравнения регрессии (рис. 7.2).

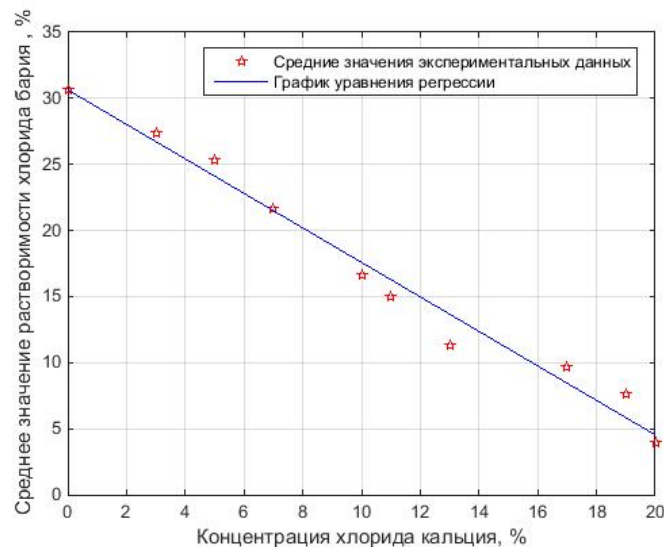


Рисунок 7.2 – Экспериментальные данные и график уравнения регрессии

#### 7.4. Листинг программы для вычислительного примера

```
function LabRab7N1
clc
clear
n=10; %число экспериментов
%входные данные
x=[0 3 5 7 10 11 13 17 19 20]
sum_x=sum(x)
Y=[32 29 31;
  30 27 25;
  25 27 24;
  22 20 23;
  17 15 18;
  15 14 16;
  13 12 9;
  11 10 8;
  7 9 7;
  5 4 3]
```

```

p=size(Y);
disp('Число параллельных опытов')
m=p(2)
disp('Средние значения откликов')
Ymi=sum(Y,2)/m
sum_Ymi=sum(Ymi)
figure(1)
plot(x, Ymi, 'rp')
grid on
xlabel('Концентрация хлорида кальция, %')
ylabel('Среднее значение растворимости хлорида бария, %')
%-----
disp('Среднее значение фактора')
xmi=sum(x)/n
disp('Среднее значение параметра')
Ymi_mi=sum_Ymi/n
disp('Дисперсия фактора')
S2x=sum((x-xmi).^2)/(n-1)
disp('Дисперсия параметра')
S2y=sum((Ymi-Ymi_mi).^2)/(n-1)
disp('Среднеквадратическое отклонение фактора')
Sx=sqrt(S2x)
disp('Среднеквадратическое отклонение параметра')
Sy=sqrt(S2y)
disp('Коэффициент корреляции')
rxy=sum((x-xmi)*(Ymi-Ymi_mi))/(n-1)/Sx/Sy
%-----
disp('Построчные выборочные дисперсии')
for i=1:n
    S2yi(i,1)=sum((Y(i,:)-Ymi(i)).^2)/(m-1);
end;
S2yi
disp('Проверка однородности по критерию Кохрена')
disp('Расчетное значение коэффициента Кохрена')
S2yi_max=max(S2yi)
sum_S2yi=sum(S2yi)
G_rasch=S2yi_max/sum_S2yi
disp('Уровень значимости')
alpha=0.05
disp('Число степеней свободы')
f1=m-1
f2=n
disp('Табличное значение коэффициента Кохрена')
G_t=0.445
if G_rasch<G_t

```

```

    disp('Построчные дисперсии однородны')
else disp('Построчные дисперсии неоднородны')
end;
disp('Дисперсия воспроизводимости')
S2_vospr=sum(S2yi)/n
%-----
%матрица и вектор правых частей для определения коэффициентов регрессии
A=[n sum(x);
    sum(x) sum(x.^2)]
B=[sum(Ymi); x*Ymi]
disp('Коэффициенты регрессии')
b=A^-1*B;
b0=b(1)
b1=b(2)
disp('Проверка значимости коэффициентов регрессии')
disp('Дисперсии коэффициентов регрессии')
S2b0=S2_vospr*sum(x)/(n*sum(x.^2)-(sum(x))^2)
S2b1=S2_vospr*n/(n*sum(x.^2)-(sum(x))^2)
disp('Расчетные значения коэффициента Стьюдента')
tb0=abs(b0)/sqrt(S2b0)
tb1=abs(b1)/sqrt(S2b1)
disp('Уровень значимости')
alpha=0.05
disp('Число степеней свободы')
f=n*(m-1)
disp('Табличное значение коэффициента Стьюдента')
t_t=2.086
if tb0<t_t
    disp('Коэффициент b0 не значим')
else disp('Коэффициент b0 значим')
end;
if tb1<t_t
    disp('Коэффициент b1 не значим')
else disp('Коэффициент b1 значим')
end;
disp('Уравнение регрессии')
y_regr=inline('b0+b1*x')
%-----
disp('Проверка адекватности модели')
disp('Значение уравнения регрессии')
for i=1:n
    yy(i,1)=y_regr(b0, b1, x(i));
end;
yy
disp('Сумма квадратов отклонений')

```

```

for i=1:n
    S2ad(i,1)=(yy(i, 1)-Ymi(i,1))^2;
end;
Sum_kv_otkl=sum(S2ad)
q=2 %число коэффициентов модели
disp('Остаточная дисперсия (дисперсия адекватности)')
S2ad=m*sum(S2ad)/(n-q)
disp('Расчетное значение коэффициента Фишера')
F=S2ad/S2_vospr
disp('Уровень значимости')
alpha=0.05
disp('Число степеней свободы')
f1=n-q
f2=n*(m-1)
disp('Табличное значение коэффициента Фишера')
F_t=2.45
if F<F_t
    disp('Модель адекватна')
else disp('Модель неадекватна')
end;
%-----
figure(2)
xx=min(x):0.01:max(x);
YY=y_regr(b0, b1, xx);
plot(x, Ymi, 'rp', xx, YY, 'b')
grid on
xlabel('Концентрация хлорида кальция, %')
ylabel('Среднее значение растворимости хлорида бария , %')
legend('Средние значения экспериментальных данных', 'График уравнения регрессии')

```

### Индивидуальные задания для самостоятельной работы

**Задание.** В экспериментальной таблице (табл. 7.4) представлены экспериментальные данные зависимости удельного веса водяного пара во влажном воздухе ( $y$ , кг<sub>воды</sub>/кг<sub>сух.возд</sub>) при относительной влажности 30% от температуры ( $x$ , °C). Объем выборки равен  $n = 15$ . Для каждого значения  $x$  проводились 2 параллельных опыта.

**Примечание.** Значения функции отклика следует определить с использованием встроенной функции MATLAB `rand`, которая формирует случайное число, подчиняющееся равномерному закону распределения в интервале (0, 1). Для каждого опыта задать значение отклика согласно указанной зависимости (для каждого повторного опыта значение генерировать отдельно).

Таблица 7.4 – Экспериментальные данные

| № опыта | Температура ( $x$ , °C) | Удельный вес водяного пара во влажном воздухе ( $y$ , кг <sub>воды</sub> /кг <sub>сух.возд</sub> ) (повторные опыты $m = 1, 2$ ) |
|---------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1       | 4                       | $0+1 \cdot \text{rand}$                                                                                                          |
| 2       | 8                       | $2+3 \cdot \text{rand}$                                                                                                          |
| 3       | 12                      | $8+3 \cdot \text{rand}$                                                                                                          |
| 4       | 19                      | $15+4 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 5       | 25                      | $21+4 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 6       | 29                      | $25+4 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 7       | 36                      | $35+4 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 8       | 43                      | $43+5 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 9       | 47                      | $45+6 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 10      | 51                      | $49+6 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 11      | 59                      | $58+6 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 12      | 65                      | $63+7 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 13      | 69                      | $69+7 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 14      | 73                      | $75+8 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |
| 15      | 80                      | $83+8 \cdot \text{rand}$                                                                                                         |

Требуется.

1. Провести корреляционный анализ полученных данных.
2. Провести регрессионный анализ для проверки однородности дисперсий.
3. Найти коэффициенты уравнения линейной регрессии и оценить значимость коэффициентов.
4. Построить уравнение регрессии, включив в него только значимые коэффициенты.
5. Проверить адекватность модели оригиналу.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Беккер, В.Ф. Моделирование химико-технологических объектов управления: Учебн. Пособие – В.Ф. Беккер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014. – 142 с.
- 2 Боровков, А.А. Математическая статистика: учебник / А.А. Боровков. – 4-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2010. – 704 с. – Лань: электронно-библиотечная система. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/3810>
- 3 Волков, Е.А. Численные методы: учебник / Е.А. Волков. – 5-е изд. – Санкт-Петербург: Лань, 2008. – 256 с. – Лань: электронно-библиотечная система. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/54>
- 4 Гумеров, А.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / А.М. Гумеров. – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 176 с. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система «Лань». – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/41014>
- 5 Закгейм, А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.Ю. Закгейм. – Электрон. текстовые данные. – М.: Логос, 2012. – 304 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/9103.html>
- 6 Заусаев, А.Ф. Дискретные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений: учебное пособие / А.Ф. Заусаев, М.А. Романюк. – Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2018. – 116 с. – Электронно-библиотечная система IPR BOOKS. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/90484.html>
- 7 Киреев, В.И. Численные методы в примерах и задачах: учебное пособие / В.И. Киреев, А.В. Пантелеев. – 4-е изд., испр. – Санкт-Петербург: Лань, 2015. – Лань: электронно-библиотечная система. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/65043>
- 8 Клинов, А.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.В. Клинов, А.Г. Мухаметзянова. – Электрон. текстовые данные. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. – 144 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/62483.html>
- 9 Липкин, М.С. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учеб.-метод. пособие для практических занятий студентов / М.С. Липкин, В.М. Липкин В.М. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2016. – 68 с.

10 Математические методы решения химических задач: учеб. пособие для студ. учреждений высш. проф. образования/ А.И. Козко, Е.С. Соболева, А.В. Субботин и др.; под ред. А. И. Козко. – М.: Издательский центр «Академия», 2013. – 368 с.

11 Мойзес, Б. Б. Статистические методы контроля качества и обработка экспериментальных данных: учебное пособие / Б.Б. Мойзес, И.В. Плотникова, Л.А. Редько. – Томск: Томский политехнический университет, 2016. – 119 с. – Электронно-библиотечная система IPR BOOKS. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/83986.html>

12 Самойлов, Н.А. Примеры и задачи по курсу «Математическое моделирование химико-технологических процессов»: учебное пособие / Н.А. Самойлов. – Санкт-Петербург: Лань, 2013. – 176 с. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система «Лань». – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/37359>

13 Тарасенко, А.В. Дифференциальные уравнения с частными производными: учебно-методическое пособие / А. В. Тарасенко, И. П. Егорова, В. Г. Гумеров. — Самара: Самарский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2018. – 98 с. – Электронно-библиотечная система IPR BOOKS. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/90486.html>

14 Ушева, Н.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, О.Е. Митянина, Е.А. Кузьменко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 135 с.

15 Федосеев, А.М. Математическое моделирование кинетики сложных химических реакций: учеб. пособие. Ч. I / А.М. Федосеев, В.Н. Кетиков. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. – 223 с.

16 Холоднов, В.А. Системный анализ и принятие решений. Математическое моделирование гидродинамической структуры однофазных потоков в химических реакторах: учебное пособие / В.А. Холоднов, В.П. Решетиловский, Е.С. Боровинская, В.П. Андреева. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2009. – 35 с.

17 Щербакова, Ю.В. Дифференциальные уравнения: учебное пособие / Ю.В. Щербакова. – 2-е изд. – Саратов: Научная книга, 2019. – 159 с. – Электронно-библиотечная система IPR BOOKS. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/81007.html>

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# **Методические указания**

*по организации лабораторных работ по  
дисциплине*

***Общая химическая технология и основы моделирования***  
для студентов направления подготовки  
04.03.01 Химия  
профиль «Химия окружающей среды,  
химическая экспертиза и экологическая безопасность»

**Ставрополь  
2026**

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Лабораторная работа №1. <i>Анализ воды и ее умягчение методом ионного обмена</i>                          | 4  |
| Лабораторная работа №2. <i>Изучение кинетических характеристик сорбции красителя</i>                      | 8  |
| Лабораторная работа №3. <i>Влияние pH на сорбцию красителя</i>                                            | 10 |
| Лабораторная работа №4. <i>Изучение динамической сорбции красителя</i>                                    | 12 |
| Лабораторная работа №5. <i>Приготовление легкоплавких стекол</i>                                          | 13 |
| Лабораторная работа №6. <i>Получение металлов и сплавов</i>                                               | 15 |
| Лабораторная работа №7. <i>Анализ твердого и жидкого топлива</i>                                          | 18 |
| Лабораторная работа №8. <i>Получение минеральных удобрений</i>                                            | 22 |
| Лабораторная работа №9. <i>Получение и анализ сернистого натрия</i>                                       | 25 |
| Лабораторная работа №10. <i>Получение гипохлорита натрия электролизом водного раствора хлорида натрия</i> | 29 |
| Лабораторная работа №11. <i>Сухая перегонка (полукоксование) дерева</i>                                   | 34 |
| Библиографический список                                                                                  | 38 |

## **ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие соответствующий инструктаж по безопасным методам работы и ознакомленные со свойствами химических реактивов, продуктов реакции, их токсичностью, пожаро-и взрывоопасностью и с мерами первой помощи.

При всех работах следует соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с приборами и свойствами веществ, могут повлечь за собой появление несчастных случаев.

Работая по заданию, нужно выполнять только ту работу, которая поручена и разъяснена, и не отвлекаться посторонними делами и разговорами.

На рабочем месте не следует принимать пищу, пить воду. По окончании работы следует тщательно вымыть руки.

### **Лабораторная работа № 1.**

#### **Анализ воды и ее умягчение методом ионного обмена**

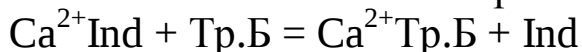
**Цель работы:** Умягчить водопроводную воду катионитовым методом. Определить кальций-магниевую и карбонатную жесткость воды до и после умягчения. Ознакомиться с методом приготовления катионита.

#### **Теоретические сведения**

Самым распространенным методом определения жесткости является титрование воды раствором трилона Б в присутствии специальных индикаторов – хромогенов, а именно кислотного хрома темно-синего или кислотного хрома черного. Титрование проводится в аммиачной среде при значении рН раствора в пределах 9 – 10.

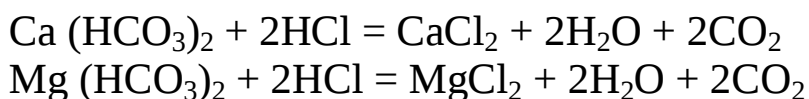
Хромогены образуют с ионами магния и другими ионами комплексные соединения, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. При титровании трилоном Б содержащиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , а также ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

реагируют с ним и образуют малодиссоциированные соединения. В конце титрования ионы магния, кальция и другие переходят от комплексного соединения с хромогеном к трилону Б и раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет – цвет самого красителя, что указывает на окончание титрования.



Определение каждого иона нужно проводить при таком значении pH среды, при котором трилон Б дает с определенным ионом более прочное соединение по сравнению с индикатором. Например, жесткость воды, т.е. определение содержания кальция и магния, проводится при  $\text{pH} > 9$ , железа – при  $\text{pH} = 1-2$ , кальция в присутствии индикатора мурексида – при  $\text{pH}=12$ .

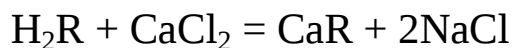
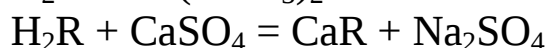
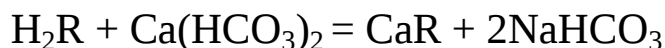
Карбонатную жесткость определяют титрованием воды соляной кислотой. Некарбонатную жесткость находят по разности между общей и карбонатной жесткостью.



Из рек и ручьев отбирают пробы воды на глубине 0,75 м в нескольких местах, около берегов и середине реки. Отдельные пробы смешивают вместе. Анализ воды проводят сразу же после взятия пробы или, при соответствующем хранении, спустя несколько часов.

Метод ионного обмена для умягчения воды основан на способности ионитов поглощать из раствора одни ионы и отдавать взамен другие. Иониты, способные обменивать находящиеся в растворе катионы называются катионитами. Их характерной особенностью является наличие в них большого числа кислотных групп: силикатных, карбоксильных и сульфогрупп. Эти кислотные группы содержат ионы водорода, которые подвижны и могут быть заменены на различные катионы.

Для умягчения воды применяются обычно катиониты в водородной (H-катиониты) и натриевой (Na-катиониты) форме. Если обозначить весь катионит, кроме подвижного иона (например, водорода), буквой R, то реакция ионного обмена в жесткой воде могут быть выражены следующими уравнениями:



Количество катионов кальция и магния, которое может быть поглощено определенным количеством катионита, называется емкостью поглощения  $E$  и выражается в грамм-эквивалентах на  $1\text{м}^3$  ионита.

После длительной работы ионит регенерируют, т.е. пропускают через него 6-8 %-ный раствор хлорида натрия или 2М раствор  $\text{HCl}$ . При этом ионы кальция вытесняются ионами  $\text{Na}^+$  или протонами  $\text{H}^+$ . Затем проводится промывка водой (dist) до полного исчезновения реакции на  $\text{Cl}^-$ -ион (проба с нитратом серебра) или до нейтрального значения pH среды.

**Материальное обеспечение:** катионитовая колонка, колбы для титрования, бюретка, мерные пипетки, цилиндр, 0,05 н. раствор трилона Б, индикатор кислотный эриохром темно-синий или кислотный эриохром черный, аммиачный буферный раствор ( $\text{pH} > 9$ ), индикатор метиловый оранжевый, 0,1 н. раствор  $\text{HCl}$ .

### Ход работы:

#### 1. Определение жесткости воды

*Проведение анализа на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ :*

В коническую колбу для титрования отмеряют 100 мл воды, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, несколько капель индикатора эриохрома и приступают к титрованию. Титруют 0,05н. раствором трилона Б по каплям до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в сине-фиолетовую. Жесткость воды (Ж) рассчитывается по формуле:

$$\text{Ж} = \text{C}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) = 1000 V_{\text{ТрБ}} N_{\text{ТрБ}} / V_{\text{воды}},$$

где  $\text{C}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$  - концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , мг-экв/л;  
 $V_{\text{ТрБ}}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование, мл;

$N_{\text{ТрБ}}$  – нормальность трилона Б, г-экв/л;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, взятой для титрования, мл.

## 2. Определение карбонатной жесткости

Проба воды должна характеризовать действительный ее состав, поэтому при отборе пробы из водопровода воду спускают 10 – 15 мин. Когда склянка наполнится, воду некоторое время переливают через край.

*Проведение анализа:*

В коническую колбу на 250 мл отбирают 100 мл анализируемой воды и титруют ее 0,1 н. раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым до появления розового окрашивания.

Карбонатная жесткость рассчитывается по формуле:

$$C(\text{HCO}_3^-) = N V_1 1000 / V_2 ,$$

где  $N$  – нормальность соляной кислоты, г-экв/л;

$V_1$  – объем кислоты, затраченной на титрование, мл;

$V_2$  – объем воды, взятой для титрования, мл.

## 3. Умягчение воды методом ионного обмена

В качестве катионитовой колонки применяют стеклянную трубку диаметром 2-3 см и длиной 30-50 см. Нижнюю ее часть закрывают пробкой с узкой стеклянной трубкой. Можно также использовать делительную воронку на дно которой помещается кусочек ваты. Оптимальная скорость фильтрации 1-2 капли в секунду.

В ионитовую колонку вносят 100 см<sup>3</sup> заранее подготовленного и промытого катионита. Избыток промывной жидкости выдувают из колонки с помощью резиновой груши, после чего через катионит пропускают 200 мл воды, подлежащей умягчению, например, водопроводной. Затем проверяют жесткость профильтрованной и сырой водопроводной воды (см. выше). По полученным экспериментальным данным рассчитывают ионообменную емкость  $E$  катионита (г-экв  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ /м<sup>3</sup> смолы).

*Контрольные вопросы:*

1. Природная вода как источник водоснабжения химических производств: морская, атмосферная, поверхностная и подземная вода.
2. Приведите важнейшие характеристики промышленной воды.
3. Приведите пример технологической схемы промышленной водоподготовки: устройство и принцип системы водоочистки, основные технологические стадии.
4. Основные операции промышленной водоподготовки.
5. Градири в водооборотных циклах химических производств.

**Лабораторная работа № 2.****Изучение кинетических характеристик сорбции красителя**

**Цель работы:** оценить способности ионообменных сорбентов и активированных углей извлекать красители.

**Теоретические сведения**

Сорбенты – твердые вещества или жидкости, применяются для поглощения газов, паров или растворенных веществ. Часто в качестве сорбентов используют активированные угли, силикагели, окись алюминия, цеолиты.

Большую группу сорбентов представляют синтетические ионообменные смолы и их разновидности – ионообменные волокна. Ионообменные сорбенты содержат функциональные группы, способные к реакции ионного обмена. Для улучшения сорбционной способности активированных углей их модифицируют, например, путем дополнительного окисления и такие угли содержат функциональные группы (чаще всего - COOH), способные к ионному обмену.

Жидкие сорбенты – дибутилфталат, трикрезилфосфат и др. – применяются в химической промышленности и в качестве поглощающей фазы в газожидкостной хроматографии.

**Материальное обеспечение:** бюретки для титрования, фотоколориметр КФК-2, аналитические весы, колбы плоскодонные

емкостью 50 мл, пробки, колбы плоскодонные емкостью 100 мл, пипетки.

### **Ход работы:**

#### **1. Построение калибровочного графика раствора красителя**

Готовят стандартный раствор красителя концентрацией 0,1 г/л (берут кислотный синий, синьку или др.). Из него готовят серию растворов, отбирая в мерные колбы 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 15 мл, 20 мл исходного раствора и доводят водой до метки (в мерных колбах на 100 мл). С помощью колориметра ФЭК ( $\lambda=590$  нм, чувствительность 3,  $l=10,090$  мм), определяют оптическую плотность растворов и строят калибровочный график.

#### **2. Определение кинетических характеристик сорбции красителя**

Взвешивают на аналитических весах 5 образцов сорбента (по указанию преподавателя) массой  $0,25 \pm 0,01$  г. Помещают сорбент в колбы, заливают с помощью пипетки 50 мл раствора с красителем, концентрация которого известна (т.е. с пробой красителя, использовавшейся для построения калибровочного графика), прикрывают пробками и оставляют для извлечения красителя сорбентом в статических условиях на 15, 30, 80, 120 минут.

По истечении указанного времени определяют содержание красителя, измерив оптическую плотность. Рассчитывают количество адсорбированного красителя. Результаты исследования сорбционной способности сорбента заносят в таблицу 1.

**Таблица 1. Кинетическая характеристика сорбции красителя**

| № пробы | Время, мин | Масса сорбента, г | Оптическая плотность | Концентрация красителя в растворе, мг/л | Сорбция красителя, г/кг |
|---------|------------|-------------------|----------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| 1       | 15         |                   |                      |                                         |                         |
| 2       | 30         |                   |                      |                                         |                         |
| 3       | 60         |                   |                      |                                         |                         |
| 4       | 120        |                   |                      |                                         |                         |
| 5       | 150        |                   |                      |                                         |                         |

По данным эксперимента строят график зависимости сорбции красителя сорбентом во времени, откладывая по оси координат сорбцию красителя (г красителя/г сорбента), по оси абсцисс – время (мин).

*Контрольные вопросы:*

1. Методы получения анионитов и области их использования.
2. Способы получения ионообменных смол.
3. Краткая характеристика и области применения жидких сорбентов.

### **Лабораторная работа № 3. Влияние pH на сорбцию красителя**

**Цель работы:** оценить влияние pH на способность ионообменных сорбентов и активированных углей извлекать красители.

**Материальное обеспечение:** бюретки для титрования, pH-метр/ иономер Мультитест ИПЛ-111, фотоколориметр ФЭК, колбы плоскодонные емкостью 50 мл, пробки, колбы плоскодонные емкостью 100 мл, пипетки.

**Ход работы:**

#### **1. Построение калибровочного графика раствора красителя**

Готовят стандартный раствор красителя концентрацией 0,1 г/л (берут кислотный синий, синьку или др.). Из него готовят серию растворов, отбирая в мерные колбы 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 15 мл, 20 мл исходного раствора и доводят водой до метки (в мерных колбах емкостью 100 мл). С помощью колориметра КФК-2 ( $\lambda=590$  нм, чувствительность 3,  $l=10,090$  мм), определяют оптическую плотность растворов и строят калибровочный график.

#### **2. Изучение влияния pH равновесного раствора на сорбцию красителя**

Взвешивают на аналитических или торсионных весах 5 образцов сорбента массой около  $0,25 \pm 0,01$  г, помещают сорбент в

колбы, заливают с помощью пипетки 50,0 мл отобранного раствора с красителем и добавляют в колбы 0,1 мл, 0,2 мл, 0,5 мл, 0,1 н HCl, а также 0,1 мл и 0,5 мл 0,1 н NaOH. Прикрывают колбы пробками и оставляют для извлечения красителя в статических условиях на 120 минут.

По истечении указанного времени определяют pH равновесного раствора с помощью pH-метра и определяют содержание красителя в растворе. Рассчитывают количество адсорбированного красителя. Данные заносят в таблицу 2.

**Таблица 2. Влияние pH раствора на сорбцию красителя**

| № образца | Масса образца, г | pH равновесного раствора | Оптическая плотность | Концентрация красителя в растворе, мг/л | Сорбция красителя, г/кг |
|-----------|------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| 1         |                  |                          |                      |                                         |                         |
| 2         |                  |                          |                      |                                         |                         |
| 3         |                  |                          |                      |                                         |                         |
| 4         |                  |                          |                      |                                         |                         |
| 5         |                  |                          |                      |                                         |                         |

Строят график зависимости сорбции красителя от величины pH равновесного раствора, откладывая по оси абсцисс pH равновесного раствора, по оси ординат сорбцию красителя.

*Контрольные вопросы:*

1. Имеется 100 мл раствора красителя кислотного синего К, pH которого составляет 3,78. Как изменится pH раствора, если к нему добавить: а) 10 мл 0,2 н раствора HCl; б) 20 мл 0,5 н раствора гидроксида натрия.

2. Какие функциональные группы отвечают за проявление кислотно-основных свойств, ответ поясните.

3. На основании эксперимента сформулируйте зависимость сорбции от величины pH.

## Лабораторная работа № 4. Изучение динамической сорбции красителя

**Цель работы:** оценить способности ионообменных сорбентов извлекать красители.

**Материальное обеспечение:** бюретки для титрования, фотоколориметр КФК-2, магнитная мешалка, колбы плоскодонные емкостью 50 мл, пробки, колбы плоскодонные емкостью 100 мл, пипетки.

**Ход работы:**

### 1. Построение калибровочного графика раствора красителя

Готовят стандартный раствор красителя концентрацией 1 г/л (берут кислотный синий, синьку или др.). Из него готовят серию растворов, отбирая в мерные колбы 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 15 мл, 20 мл исходного раствора и доводят водой до метки (в мерных колбах на 100 мл). С помощью колориметра КФК-2 ( $\lambda=590$  нм, чувствительность 3,  $l=10,090$  мм), определяют оптическую плотность растворов и строят калибровочный график.

### 2. Изучение сорбции красителя в динамических условиях.

Для этого отбирают в колбу или стакан 100 мл раствора с известной концентрацией и перемешивают его с помощью магнитной мешалки в течение 120 минут. Каждые полчаса отбираю пробы и исследуют оптической плотность. Полученные данные заносят в таблицу 3.

**Таблица 3. Сорбция красителя в динамических условиях**

| № пробы | Время, мин | Оптическая плотность | Концентрация красителя в растворе, кг/г |
|---------|------------|----------------------|-----------------------------------------|
| 1       |            |                      |                                         |
| 2       |            |                      |                                         |
| 3       |            |                      |                                         |
| 4       |            |                      |                                         |
| 5       |            |                      |                                         |

Построить выходную кривую сорбции красителя сорбентом в динамических условиях.

По оси ординат отложить концентрацию красителя в растворе (мг/л), по оси абсцисс время динамической сорбции.

*Контрольные вопросы:*

1. Чем отличается динамическая сорбция от статической?
2. Какие функциональные группы отвечают за проявление сорбции красителя?
3. На основании эксперимента сформулируйте зависимость сорбции от времени динамического воздействия и поясните свои выводы.

### **Лабораторная работа № 5. Приготовление легкоплавких стекол**

**Цель работы:** Изучить сущность метода химических и физико-химических процессов варки стекла. Получить легкоплавкое окрашенное стекло.

#### **Теоретические сведения**

Для варки стекла используются оксиды, носящие название стеклообразователей. К ним относятся кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ , сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , известняк  $\text{CaCO}_3$ , борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , оксиды свинца  $\text{PbO}_2$  и  $\text{PbO}$ . Кроме того, в состав шихты могут входить обесцвечиватели, удаляющие слабую окраску стекол, глушители, делающие стекло матовым и красители, придающие стеклу любую окраску.

**Материальное обеспечение:** шамотный, корундовый или фарфоровый тигель емкостью 20 – 30 см<sup>3</sup>, тигельные щипцы, муфельная печь, ступка с пестиком, сито, весы, кварцевый песок.

#### **Ход работы:**

##### **1. Приготовление легкоплавких стекол.**

Варку стекла ведут при температурах от 1273 до 1773К, но, меняя состав шихты, можно получить легкоплавкие стекла при

температуре 760-1000 К. Обычно к таким легкоплавким стеклам относятся свинцовые и боратные стекла, содержащие оксиды калия или натрия.

Для приготовления прозрачных и легкоплавких стекол - борсвинцовосиликатных - можно рекомендовать смеси, представленные в таблице 4.

Для того, чтобы варка стекла проходила успешно, выбирают те смеси, температура плавления которых примерно на 50-100°C ниже температуры печи. Расчет ведут на 1-1,5 г шихты.

**Таблица 4. Состав шихты**

| №<br>п/п | Состав шихты, % |                               |                  | $t_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$ |
|----------|-----------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------------|
|          | PbO             | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |                                        |
| 1        | 84,0            | 11,5                          | 4,5              | 484                                    |
| 2        | 75,0            | 15,0                          | 10,0             | 540                                    |
| 3        | 86,6            | 13,4                          | -                | 497                                    |
| 4        | 92,7            | 7,3                           | -                | 565                                    |

Предварительно оксиды растирают в ступке и просеивают через сито. Оксиды отвешивают на весах с точностью до 0,01 г и тщательно перемешивают. Затем 0,5-0,8 г смеси всыпают в тигель и помещают в нагретую печь. После того как смесь перейдет в вязкую жидкость, тигель вынимают, всыпают в него новую порцию шихты и снова помещают в печь. Полученная масса должна быть совершенно однородной. Для этого ее выдерживают в расплавленном состоянии в течение 10-15 мин.

На основе вышеперечисленных прозрачных стекол можно приготовить окрашенные стекла. Для этого к приготовленной шихте, дающей прозрачные стекла, нужно добавить оксид, сообщающий стеклу соответствующую окраску (таблица 5). Интенсивность окраски зависит от количества добавленного оксида.

**Таблица 5. Красители для легкоплавких стекол**

| N<br>п\п | Краситель          | Масса оксидов, г | Окраска       |
|----------|--------------------|------------------|---------------|
| 1        | Оксид железа (II)  | 0,2-0,3          | Сине-зеленая  |
| 2        | Оксид железа (III) | 0,3-0,5          | Желто-зеленая |
| 3        | Оксид кобальта     | 0,003-0,1        | Синяя         |

|    |                   |           |                 |
|----|-------------------|-----------|-----------------|
| 4  | Оксид никеля      | 0,1-0,2   | Сине-зеленая    |
| 5  | Оксид меди (II)   | 0,1-0,2   | Голубая         |
| 6  | Оксид хрома (III) | 0,05-0,1  | Зеленая         |
| 7  | Оксид марганца    | 0,01-0,05 | Дымчато-красная |
| 8  | Нитрат серебра    | 0,1-0,3   | Желтая          |
| 9  | Сера              | 1-2       | Черная          |
| 10 | Оксид олова       | 5-6       | Молочное стекло |

Записать состав шихты для получения легкоплавкого стекла, методы его окраски и привести расчет состава шихты.

*Контрольные вопросы:*

1. Перечислите вещества, способные давать стекла.
2. Почему при медленном охлаждении расплавленного стекла оно иногда становится мутным?
3. Какую роль при изготовлении стекла выполняют осветлители и глушители?
4. Сколько нужно взять кальцинированной соды, мела и кварцевого песка для приготовления 100 кг оконного стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} * \text{CaO} * 6\text{SiO}_2$ .
5. Сколько нужно взять поташа, содержащего 80%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , мела, содержащего 90%  $\text{CaCO}_3$  и песка, содержащего 95%  $\text{SiO}_2$ , чтобы получить 300 кг стекла состава  $\text{K}_2\text{O} * \text{CaO} * 6\text{SiO}_2$ ?

### **Лабораторная работа № 6.** **Получение металлов и сплавов**

**Цель:** получить металл или его сплав восстановлением оксида металла или смеси оксидов металлов твердым углеродом или газообразным восстановителем и определить выход металла.

#### **Теоретические сведения**

Металлы встречаются в природе:

- 1) в самородном состоянии: Pt, Au, Ag, Cu.
- 2) в виде минералов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – красный железняк,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – бурый железняк,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнитный железняк, PbS – свинцовый блеск, ZnS – галенит, HgS – киноварь.

Перед получением металлов из руд их обычно обогащают, т.е. отделяют пустую породу и примеси.

Металлургия – наука о методах и процессах производства металлов из руд и других металлосодержащих продуктов, о получении сплавов и обработки металлов.

Виды металлургии:

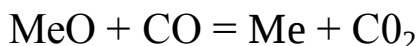
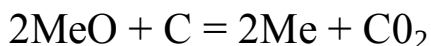
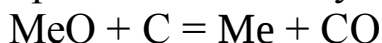
1. Пирометаллургия (металлургия высоких температур)
2. Гидрометаллургия (получение металлов из растворов)
3. Электрометаллургия (получение металлов электролизом)
4. Микробиологическое получение металлов.

**Материальное обеспечение:** муфельная печь; фарфоровый тигель с крышкой; фарфоровая ступка с пестиком; весы; сито.

**Ход работы:**

**1. Восстановление оксидов металлов в тигле твердым углем.**

При восстановлении оксидов металлов твердым углеродом протекают реакции, сопровождающиеся выделением газообразных оксидов углерода:



При тщательном измельчении и перемешивании исходных компонентов эти реакции протекают с достаточной скоростью по достижении определенной температуры, различной для разных оксидов металлов.

Массу навески оксида металла (РbО, CuO) берут с таким расчетом, чтобы получить 2-3 г металла, а древесный уголь - в полуторном количестве по сравнению со стехиометрическими значениями, в качестве флюса добавляют 1-2% хлорида натрия или калия. Эту смесь хорошо измельчают, перетирают и тщательно перемешивают.

Однородный порошок засыпают в тигель, уплотняют пестиком и на поверхность укладывают слой древесного угля с размером кусков 1-2 см. Тигель плотно закрывают крышкой,

помещают в муфельную печь и нагревают до температуры 800-1000°C, при которой выдерживают 20-30 мин. После этого вынимают тигель из печи и ставят охлаждать. Затем содержимое высыпают, отделяют королек металла или сплава, которые должны были выделиться в результате восстановления, и, зная массу полученного металла, рассчитывают его выход.

## **2. Получением металлов металлотермическим методом.**

Для опыта берут 5 г сухих измельченных оксидов (высушивание производится при 200-300°C). Массу алюминия рассчитывают в соответствии с уравнением реакции.

Состав смеси:

- 1) 37%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 63%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- 2) 55%  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  + 45%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

Вещества отвешивают на весах с точностью до 0,01 г, тщательно перемешивают и пересыпают в тигель. Верх шихты засыпают зажигательной смесью, которую составляют из 2,25 мас.ч. калиевой селитры и 1 мас.ч. порошка алюминия. Зажигательную смесь перемешивают и перетирают в ступке.

Смесь зажигается от ленты магния, которую предварительно готовят приклеивая магниевый порошок к фильтровальной бумаге. Реакция проходит с сильным разбрасыванием раскаленных частичек, поэтому ее проводят в вытяжном шкафу. После охлаждения тигля вынимают образовавшийся королек металла. Рассчитывают выход продукта.

*Контрольные вопросы:*

1. Сырье для доменной плавки и его подготовка.
  2. Физико-химические процессы, протекающие при плавке чугуна.
  3. Науглероживание, шлакообразование и другие процессы плавки чугуна.
  4. Сырье для выплавки стали и его подготовка к плавке.
- Состав шихты.
5. Физико-химические процессы, происходящие при выплавке стали в мартеновской печи.
  6. Вычислите расход руды для выплавки 1000 кг чугуна,

массовая доля железа в котором 93% с использованием: а) магнетита, в котором 25% пустой породы; б) гематита, в котором 27% пустой породы; в) лимонита, в котором 30% пустой породы; г) гетита  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором 29% пустой породы; д) сидерита  $\text{FeCO}_3$ , в котором 32% пустой породы. При расчетах принять во внимание, что во всех случаях из руды в чугун переходит 97% железа (по массе).

7. Сколько чугуна, в составе которого 92% железа (по массе), можно получить из окатышей, которые производит в течение 30 дней установка мощностью 2500 т/сут. Массовая доля  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в окатышах 85%, а в чугун переходит 98% железа (по массе).

### **Лабораторная работа № 7.** **Анализ твердого и жидкого топлива**

#### **Цель работы:**

1. Провести анализ твердого топлива на содержание отдельных компонентов.
2. Провести анализ жидкого топлива на содержание отдельных компонентов.

**Материальное обеспечение:** сушильный шкаф; муфельная печь; аналитические весы; ступка; бюкс; сито; набор стеклянной посуды для перегонки; термометр.

#### **Ход работы:**

##### **1. Определение влажности твердого топлива.**

Каменный уголь измельчают в ступке и просеивают. Берут 1-2 г топлива и помещают в предварительно взвешенный бюкс, распределяют топливо ровным слоем и высушивают при 102-105°C около 2 ч до постоянной массы. Высушенное топливо вынимают из сушильного шкафа, закрывают бюкс крышкой и охлаждают. После этого бюкс взвешивают. Содержание влаги рассчитывается по формуле в %:

$$w = m \cdot 100 / m_1,$$

где  $m_1$  - навеска топлива, г.

После первого определения проводят повторное просушивание при 104-105°C в течение 30 мин. Потеря в массе не должна превышать 0,01 г. Высушивание повторяют до тех пор, пока убыль в массе окажется меньше 0,01 г. Результаты оформить в таблице.

**Таблица 6. Определение влажности твердого топлива**

| Масса навески топлива, г | Масса навески после высушивания, г | Убыль в массе, г | Влажность, % |
|--------------------------|------------------------------------|------------------|--------------|
|                          |                                    |                  |              |

## **2. Определение количества летучих веществ в топливе.**

Навеску измельченного твердого топлива массой 1 г помещают в сухой, предварительно взвешенный тигель. Тигель закрывают крышкой и помещают в муфельную печь при температуре 850°C. Тигель выдерживают в печи 7 мин. При этом происходит удаление влаги и летучих веществ. Затем тигель вынимают и охлаждают на воздухе. Охлажденный тигель взвешивают и количество летучих веществ рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{лв}) = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \cdot 100}{m_1},$$

где  $m_1$  - масса навески топлива, г;

$m_2$  - масса навески после прокаливания, г;

$m_3$  - масса влаги в топливе, г.

Количество влаги вычисляется, исходя из процентного содержания влаги в угле. Результаты оформить в таблице.

**Таблица 7. Определение летучих веществ в топливе**

| Навеска топлива, г | Убыль в массе, г | Влажность, г | Количество летучих веществ, г | Количество летучих веществ, % |
|--------------------|------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                    |                  |              |                               |                               |

### 3. Определение зольности твердого топлива.

В предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель или лодочку отвешивают 1-2 г топлива и помещают в муфельную печь. Нагревают тигель 1 ч при 800°C. После этого тигель вынимают из печи, охлаждают и взвешивают. Зольность рассчитывается по формуле:

$$\omega(z) = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где  $m$  - масса зольного остатка, г;

$m_1$  - масса топлива, г.

Для проверки правильного определения зольности топлива тигель с зольным остатком можно еще раз прокалить. Между двумя определениями разница массе не должна превышать 0,001 г. Результаты оформить в таблице.

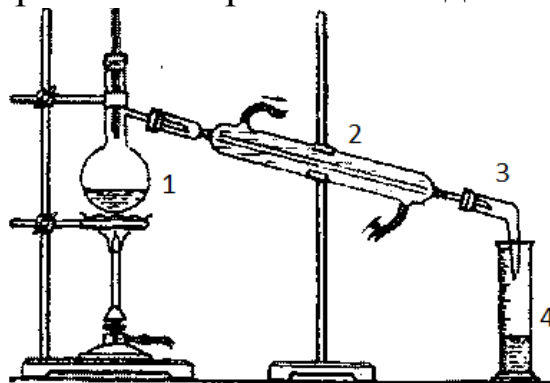
**Таблица 8. Определение зольности твердого топлива**

| Масса топлива, г | Масса золы, г | Зольность, % |
|------------------|---------------|--------------|
|                  |               |              |

### 4. Определение фракционного состава нефти.

Собрать установку по схеме, изображенной на рисунке 1.

Отмерить 25 мл нефти, влить ее через воронку в перегонную колбу и закрыть колбу пробкой с термометром на 300°C. Нагревают колбу в колбонагревателе. Отмечают температуру начала перегонки, т.е. ту температуру, при которой стекут в приемник первые капли дистиллята.



- 1- колба Вюрца с термометром;
- 2 - холодильник;
- 3 - аллонж; 4 - приемник

**Рисунок 1. Схема установки**

Перегонку ведут со скоростью 1 капля в 1 сек. Когда

температура в перегонной колбе достигнет 170°C, записывают объем образовавшейся бензиновой фракции. Продолжая нагревание перегонной колбы, собирают лигроиновую фракцию (170-230°C), затем - газойлевую (230-300°C). Остаток в колбе представляет собой мазут. На основании полученных данных вычисляют фракционный состав нефти в процентах. Результаты оформить в таблице 9.

**Таблица 9. Фракционный состав нефти**

| Фракция | Объем, мл | Фракционный состав, % |
|---------|-----------|-----------------------|
| Нефть   |           |                       |
| Бензин  |           |                       |
| Лигроин |           |                       |
| Газойль |           |                       |
| Мазут   |           |                       |

*Контрольные вопросы:*

1. При сухой перегонке древесины из березы при 450-500°C в среднем получается древесного угля 32%, газа 14%, смолы 16%, воды 28%, уксусной кислоты 7%, метилового спирта 1,6%, ацетона 0,9%. Газ содержит 46% диоксида углерода, 33% оксида углерода, 17% метана, 2% этилена и 2% водорода. Определить, сколько получается неорганических и органических веществ из одной тонны березовой древесины (в %).

2. Почему при повышении температуры сухой перегонки количество органических веществ и диоксида углерода в продуктах перегонки уменьшается, а количество оксида углерода и водорода увеличивается?

3. При газификации твердого топлива при нормальном давлении образуется около 2,7% метана, а при 20 атм. его образуется 22,2%. Чем это объясняется?

## **Лабораторная работа № 8.**

### **Получение минеральных удобрений**

**Цель работы:**

1. Получить аммиачную селитру в кристаллическом виде, определить ее выход по азотной кислоте и содержание в ней аммонийного азота.

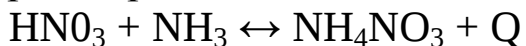
2. Получить сульфат аммония в кристаллическом виде, определить его выход по серной кислоте и содержание в нем аммонийного азота.

**Материальное обеспечение:** колбонагреватель, электроплитка, термометр, капельная воронка, колба Вюрца, фарфоровая чашка, сатуратор, кристаллизатор, аналитические весы, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, насос Камовского.

**Ход работы:**

#### **1. Получение аммиачной селитры**

Аммиачная селитра получается путем нейтрализации 50-60%-ного раствора азотной кислоты газообразным аммиаком.

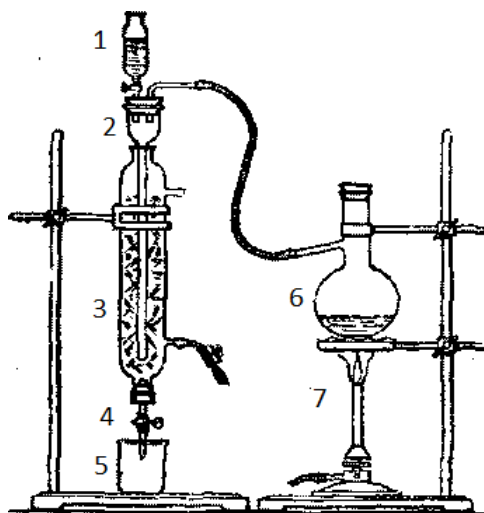


В промышленности теплоту реакции используют для испарения воды и концентрирования аммиачной селитры.

Аммиачную селитру можно получить в приборе, представленном на рисунке 2.

Перед началом работы проверяют концентрацию азотной кислоты, и аммиака. Она должна быть 48-60% для азотной кислоты и не менее 25% для раствора аммиака.

После этого по заданию преподавателя 15-20 мл азотной кислоты наливают в капельную воронку, а в колбу Вюрца 75-100 мл раствора аммиака. Колбу Вюрца закрывают пробкой и нагревают на колбонагревателе. После того как аммиак начинает поступать в нейтрализатор, открывают кран капельной воронки и медленно, по каплям пропускают через нейтрализатор азотную кислоту.



- 1 - воронка с  $\text{HNO}_3$ , 2 –  
переходник, 3 – реактор, 4 –  
кран,  
5 - фарфоровая чашка, 6 - колба  
Вюрца с  $\text{NH}_3$  конц.,  
7 - колбонагреватель

**Рисунок 2. Схема установки**

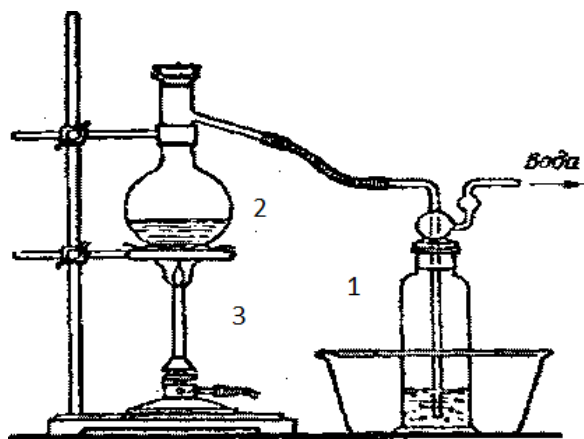
Образующаяся в виде белого тумана аммиачная селитра конденсируется и непрерывно стекает в нижнюю часть реактора и оттуда в отдельно взвешенную фарфоровую чашку.

Закончив приливать кислоту, закрывают кран капельной воронки и продолжают еще несколько минут пропускать аммиак. Затем проверяют раствора аммиачной селитры лакмусовой бумажкой. Если раствор имеет кислую реакцию, то его переливают в капельную воронку и пропускают через нейтрализатор, не прекращая подачу аммиака. Эту операцию осуществляют до появления щелочной реакции раствора

После этого прекращают подачу аммиака из колбы Вюрца, ополаскивают воронку 3-4 раза порциями дистиллированной воды по 5 мл и промывают этими порциями нейтрализатор. Промывные воды присоединяют к раствору аммиачной селитры и ставят фарфоровую чашку с раствором на песчаную баню. Помешивая раствор стеклянной палочкой, упаривают его до появления белых паров, температура при этом достигает 433К. После охлаждения и кристаллизации аммиачной селитры взвешивают чашку и, высчитав массу полученной селитры, определяют ее выход в процентах, от количества взятой азотной кислоты.

## **2. Получение сульфата аммония.**

Сульфат аммония можно получить в приборе, представленном на рисунке 3.



1 – сатуратор, 2 - колба Вюрца с  $\text{NH}_{3\text{конц.}}$ ,  
3 - спиртовка

**Рисунок 3. Схема установки**

Собрав прибор по схеме 3, отмерьте 20 мл 75%-ного раствора серной кислоты в сатуратор. В колбу Вюрца налейте 100 мл 25%-ного раствора аммиака.

Закройте колбу пробкой и осторожно нагрейте, доведя аммиак до кипения. Процесс ведут до получения слабокислого раствора и выделения кристаллов сульфата аммония. Испытав раствор на кислотность, отфильтруйте выпавшие кристаллы сульфата аммония, промойте 2-3 раза холодной дистиллированной водой, перенесите в фарфоровую чашку и высушите в сушильном шкафу до постоянного веса. Высчитав массу полученного сульфата аммония, определяют его выход в процентах, исходя из количества взятой серной кислоты.

*Контрольные вопросы:*

1. Какие азотные и фосфорные вы знаете? Составьте уравнения реакций их получения. Для чего растениям необходимы азот, фосфор и калий?

2. Рассчитайте массу сульфата аммония, который следует взять, чтобы внести в почву на площадь 5 га азот массой 2 т. Какая масса удобрения должна попасть на каждый квадратный метр почвы?

3. Массовая доля оксида фосфора (V) в суперфосфате равна 20%. Определите массу удобрения, которую надо внести под плодовое дерево, если для его нормального развития требуется 15,5 г фосфора.

## **Лабораторная работа № 9.**

### **Получение и анализ сернистого натрия**

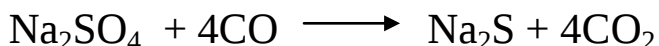
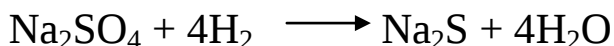
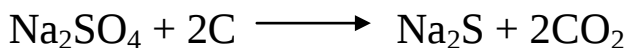
#### **Цель работы:**

1. Ознакомление с производством сернистого натрия и его свойствами.
2. Получение сернистого натрия в лабораторных условиях, его анализ и составление материального баланса процесса.

#### **Теоретические сведения**

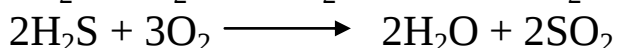
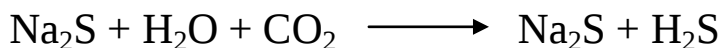
Сернистый натрий применяется в анилино-красочной промышленности для производства сернистых красителей, ряда полупродуктов и в текстильной промышленности в качестве восстановления (крашение сернистыми красителями), а также в кожевенной, химической промышленности для получения полисульфидов, сульфгидрида натрия (NaHS), тиосульфата натрия и др.

Сернистый натрий получают восстановлением сульфата натрия. Восстановление может протекать под действием угля или газов: водорода и окиси углерода.



Основным промышленным методом получения сернистого натрия является восстановление сульфата натрия малозольным каменным углем. Компоненты золы могут образовывать с натрием нерастворимые в воде силикаты и тем самым снижать выход сернистого натрия.

В присутствии влаги, вносимой с углем, часть сернистого натрия, реагируя с уголекислотой, может превращаться в соду. Выделяющийся при этом сероводород окисляется кислородом, что также может снизить выход.



Восстановление сульфата натрия углем осуществляется в механических печах периодического или непрерывного действия. Сырьем служит хорошо измельченная шихта, состоящая из сульфата натрия и угля в отношении 1:0,3-0,4. Из полученного плава после охлаждения и дробления извлекают водой (выщелачивают) сернистый натрий. Растворы после отстаивания и декантации упаривают при температуре 175-185°C до концентрации сернистого натрия не менее 62,5%. Готовый продукт в виде расплава сливают в железные барабаны (емкостью 160-200 кг), которые запаивают. Выход сернистого натрия составляет 80-85% теоретического.

**Материальное обеспечение:** аналитические весы, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровый тигель, фарфоровый стакан, тигельные щипцы, муфельная печь, электроплитка, сушильный шкаф, термометр, набор стеклянной посуды, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, насос Камовского.

### **Ход работы:**

#### **1. Получение сернистого натрия.**

Навеску сульфата натрия и навеску угля (количество определяет преподаватель) тщательно измельчают в ступке, перемешивают и помещают в фарфоровый тигель. Последний закрывают сверху взвешенным асбестовым кружком и засыпают сверху тонким слоем взвешенного песка (10г).

Тигель (при помощи тигельных щипцов) ставят в муфельную печь предварительно нагретую до температуры 800-900°C и затем процесс ведут при этой температуре в течение 40 минут. По окончании восстановления тигель вынимают из печи, охлаждают до температуры 30-40°C и опускают в фарфоровый стакан, в который налито 300 мл дистиллированной воды для выщелачивания плава.

Воду вместе с плавом и тиглем нагревают на электроплитке 20-30 минут для полного растворения сернистого натрия. Раствор фильтруют в колбу Бунзена с помощью насоса через предварительно взвешенный фильтр. Весь нерастворимый осадок из стакана переносят на фильтр с помощью другого взвешенного

фильтра и промывают небольшими порциями горячей воды, которую прибавляют к основному маточнику. Фильтрат переводят в мерную колбу, охлаждают, доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

В полученном растворе определяют количественное содержание сернистого натрия.

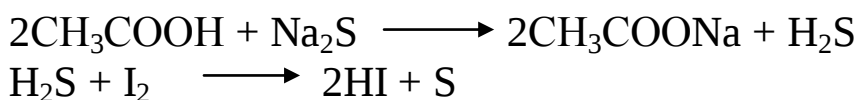
Осадок вместе с фильтрами помещают в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 110-120°C, взвешивают. Определяют массу остатка и находят количество не прореагировавшего угля (за вычетом масс фильтров, асбеста, песка).

## **2. Количественное определение сернистого натрия.**

Количественное определение сернистого натрия основано на его взаимодействии с избыточным количеством титрованного раствора йода и обратном титровании последнего раствором тиосульфата натрия.

В колбу на 500 мл наливают пипеткой 25 мл 0,1 н раствора йода, 20 мл уксусной кислоты (20%-ной) и добавляют 200-250 мл дистиллированной воды. Затем медленно приливают 5 мл испытуемого раствора (приготовленного в мерной колбе как указано выше). Колбу закрывают пробкой, и содержимое хорошо перемешивают.

При этом происходят следующие процессы:



Избыток йода оттитровывают 0,1 н тиосульфатом натрия в присутствии крахмала, который добавлять в конце титрования (при изменении окраски содержимого колбы до светло-желтого). Проводят два параллельных определения. Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт, причем вместо раствора сернистого натрия берут такое же количество воды.

Количество  $\text{Na}_2\text{S}$  в (г) вычисляется по формуле:

$$Q = \frac{E * V_K (V_1 - V_2) * n}{1000 * n},$$

где  $E$  – эквивалент сернистого натрия, равный  $78:2=39$ ,

$V_K$  – объем мерной колбы, мл,

$V_1$  – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование в контрольном опыте, мл;

$V_2$  – объем тиосульфата натрия, пошедшее на титрование испытуемого раствора, мл;

$n$  – нормальность тиосульфата натрия,

$p$  – объем раствора, взятого на титрование, мл.

### 3. Расчет выхода продуктов

1) Рассчитывают теоретический выход сернистого натрия на основании взятого количества сульфата натрия и его анализа.

2) Зная количество практически полученного сернистого натрия на основании данных анализа рассчитывают степень превращения (конверсию) исходных реагентов.

### 4. Составление материального баланса

Материальный баланс выражают в виде таблицы 10, состоящей из двух частей: приходной – для введения веществ и расходной - для полученных веществ и потерь.

Количество углекислого газа принимают на основании стехиометрического расчета, согласно основной реакции синтеза с учетом количества образовавшегося сернистого натрия. Необходимо учесть, что часть угля сгорает.

Количество не прореагировавшего сульфата натрия определяют по разности взятого для реакции вещества и израсходованного, согласно количеству полученного сернистого натрия.

**Таблица 10. Материальный баланс процесса**

| Приход           |   |      | Расход                               |   |      |
|------------------|---|------|--------------------------------------|---|------|
| Наименование     | г | моль | Наименование                         | г | моль |
| 1.Сульфат натрия |   |      | 1.Сернистый натрий                   |   |      |
| 2.Уголь          |   |      | 2.Углекислый газ (по расчету)        |   |      |
| 3.Песок          |   |      | 3.Углекислый газ (при сгорании угля) |   |      |
| 4.Асбест         |   |      |                                      |   |      |
| 5.Фильтры        |   |      |                                      |   |      |

|        |  |  |                                                                                                                                                           |  |  |
|--------|--|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
|        |  |  | 4.Непрореагировавший сульфат натрия (по расчету)<br>5.Непрорегировавший уголь<br>6.Минеральный остаток (асбест, песок)<br>7.Фильтры<br>8.Неувязка баланса |  |  |
| Итого: |  |  | Итого:                                                                                                                                                    |  |  |

*Контрольные вопросы:*

1. Использование сернистого натрия в текстильной и химической промышленности.
2. Основные способы получения сернистого натрия.
3. Степень превращения исходных реагентов в целевой продукт, конверсия.

**Лабораторная работа № 10.**

**Получение гипохлорита натрия электролизом водного раствора хлорида натрия**

**Цель работы:**

1. Исследовать процесс электрохимического получения гипохлорита натрия при проведении электролиза раствора хлористого натрия.
2. Исследовать зависимость концентрации гипохлорита в растворе, получаемом электролизом раствора хлористого натрия от концентрации хлористого натрия, силы тока и времени электролиза.

**Теоретические сведения**

Гипохлорит натрия или хлорноватистокислый натрий - энергичный окислитель. Как отбеливающее вещество он находит широкое применение в текстильной и бумажно-целлюлозной промышленности, в цветной металлургии, для хлорирования питьевой и сточной вод. При длительном хранении, особенно на свету, разлагается.

Получают его химическим и электрохимическим способами. Среди химических способов наиболее часто применяются следующие:

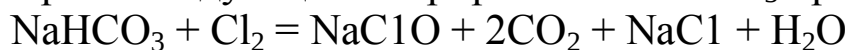
Хлорирование растворов гидроксида натрия (до 30% NaOH)



Хлорирование содового раствора



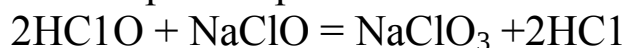
При последующем хлорировании  $\text{NaHCO}_3$  протекает реакция



Образовавшаяся двуокись углерода вытесняет из раствора гипохлорита хлорноватистую кислоту  $\text{HClO}$

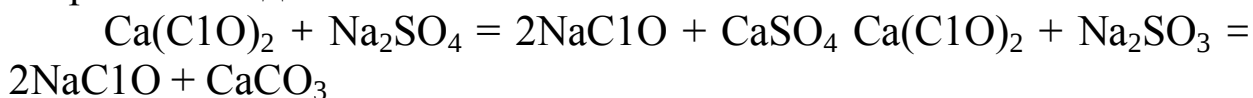


Свободная хлорноватистая кислота окисляет гипохлорит натрия в хлорат натрия



Во избежание превращения гипохлорита в хлорат хлорировать соду следует до нейтральной или слабощелочной реакции, не допуская выделения диоксида углерода, в противном случае ввиду перехода гипохлорита в хлорат полученный раствор будет малостабильным

Обменное разложение гипохлорита кальция с сульфатом натрия или содой.

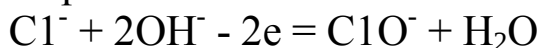


При слабощелочной реакции растворы гипохлорита натрия могут храниться 10-15 суток. Если же добавить в раствор гипохлорита натрия немного органических примесей, например ацетона, стабильность раствора можно значительно увеличить.

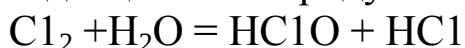
Для получения гипохлорита натрия методом хлорирования едкой щелочи обычно применяют 20-30% раствор гидроксида натрия, что позволяет избежать выпадения хлористого натрия в твердую фазу. Процесс осуществляют в башнях с непрерывной циркуляцией растворов или в бетонных резервуарах, снабженных змеевиками для охлаждения и мешалками для перемешивания.

Сущность электрохимического способа получения гипохлорита натрия сводится к следующему. При электролизе растворов поваренной соли в электролизерах без диафрагмы на

аноде разряжаются ионы хлора и гидроксил- ион - образуется гипохлорит-ион:



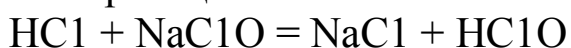
Одновременно в электролизере происходит химическое образование гипохлорита за счет взаимодействия образовавшейся на катоде щелочи с продуктами гидролиза хлора:



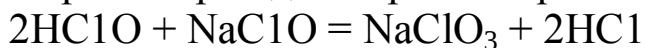
Суммарная реакция:



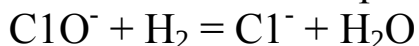
Ионы  $\text{ClO}^-$  разряжаются на аноде с образованием  $\text{ClO}^{3-}$  легче, чем ионы хлора. Из-за этого электролиз в определенных условиях весь может переключиться на образование хлората натрия. Поэтому, чтобы улучшить выход по гипохлориту, необходимо создать такие условия электролиза, при которых будет легче происходить разряд ионов хлора и затруднен разряд ионов  $\text{ClO}^-$ . Этому благоприятствует низкая температура, высокая анодная плотность тока, высокая концентрация хлористого натрия и отсутствие механического перемешивания электролита. Свободная щелочь в электролите отрицательно влияет на процесс, так как увеличивается разряд гидроксид-ионов с выделением свободного кислорода. Соляная кислота тоже вредит процессу, так как протекает реакция:



и образовавшаяся хлорноватистая кислота окисляет гипохлорит натрия до хлората натрия:



Поэтому электролиз следует вести в нейтральной среде. Снижение выхода по току происходит и вследствие восстановления гипохлорита натрия на катоде:



Чтобы предотвратить катодное восстановление гипохлорита, в электролит вводят кальциевые соли. Действие этих добавок состоит в том, что на катоде образуется тонкая пленка гидроксида кальция, которая служит как бы диафрагмой, предотвращая соприкосновение гипохлорита с катодом. Лучшей добавкой является бихромат, однако его применение исключается из-за

окрашивания растворов, применяемых для отбеливания тканей и хлорирования воды.

Добавка кальциевых солей оказывает благоприятное действие только в нейтральной или слабощелочной среде, в кислой же среде ввиду растворения гидроксида кальция эта добавка не дает положительного эффекта.

Электролиз проводят при температуре 20-25<sup>0</sup>С.

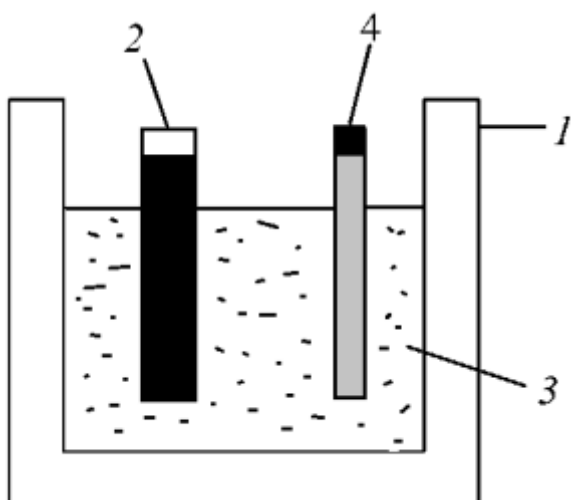
Наилучший анодный материал для получения гипохлорита - платинированная платина, на которой хлор выделяется почти без перенапряжения. Однако ввиду плохой стойкости платинирования применение таких анодов становится невозможным. Лучше зарекомендовали себя графитовые аноды, хотя они вследствие низкого перенапряжения для выделения кислорода сравнительно быстро разрушаются. Но это оправдывается значительно более низкой стоимостью графита в сравнении с платиной. В последнее время стали применять аноды из PbO<sub>2</sub> на титановой основе, магнетит и платинированный титан.

**Материальное обеспечение:** электролизер с графитовым электродом; бюретка; конические колбы на 100 мл; пипетки; химический стакан; резиновая груша; штатив; фильтровальная бумага; хлорид натрия; раствор тиосульфата натрия 0.1 н; 5% раствор йодида калия; 1% раствор крахмала; дистиллированная вода; 1н раствор серной кислоты.

### **Ход работы:**

#### **1. Получение гипохлорита натрия.**

Проводят электролиз (опыт проводят в вытяжном шкафу) раствора поваренной соли (с различными концентрациями хлорида натрия (5-10%)) в течение 2-х часов при температуре 20-25<sup>0</sup>С и силе тока 0.5-1 А на установке, представленной на рисунке 4. Для установления концентрации гипохлорита натрия через равные промежутки времени проводят отбор проб анализируемого раствора.



1 - сосуд, 2 - графитовый электрод; 3 - раствор хлорида натрия; 4 - металлический электрод

**Рисунок 4. Схема установки**

## **2. Количественное определение гипохлорита натрия.**

Для определения концентрации гипохлорита натрия в анализируемом растворе применяется метод иодометрического титрования. Отбирают пипеткой 20 мл анализируемого раствора из электролизера, переносят в коническую колбу, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора йодида калия. Титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. Добавляют 1 мл крахмала. Раствор окрашивается в синий цвет, и титруют до обесцвечивания.

Титрование повторяют три раза и результаты титрования заносят в таблицу 11. Расчет концентрации гипохлорита натрия проводят по результатам титрования с использованием закона эквивалентов.

**Таблица 11. Результаты титрования**

| Концентрация NaCl, % | Сила тока I, А | Температура, °С | Время электролиза, мин | Объем титранта 0.1н Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл | Концентрация гипохлорита натрия |
|----------------------|----------------|-----------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1.                   |                |                 |                        |                                                                        |                                 |
| 2.                   |                |                 |                        |                                                                        |                                 |
| 3.                   |                |                 |                        |                                                                        |                                 |
| 4.                   |                |                 |                        |                                                                        |                                 |
| 5.                   |                |                 |                        |                                                                        |                                 |

*Контрольные вопросы:*

1. Основные области промышленного применения гипохлорита натрия.
2. Основные способы получения гипохлорита натрия натрия.

**Лабораторная работа № 11.**  
**Сухая перегонка (полукоксование) дерева**

**Цель работы:** Ознакомление с процессом пиролиза древесины, составление материального баланса процесса, расчет выхода продуктов пиролиза.

**Теоретические сведения**

Сухая перегонка (или пиролиз) древесины – это процесс разложения древесины при нагревании без доступа воздуха. Как и другие процессы пиролиза, сухая перегонка древесины представляет собой сложный гетерогенный высокотемпературный процесс. В результате перегонки получаются обогащенный углеродом твердый продукт (древесный уголь), жидкие продукты (смолы, вода, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и др.) и газы (оксид и диоксид углерода, метан, водород и др.).

Характер и свойства выделяющихся в ходе пиролиза продуктов определяются температурой нагрева древесины. При температуре 100 – 170<sup>0</sup>С наблюдается слабое разложение древесины и выделяются водяные пары. В интервале 170 – 270<sup>0</sup>С происходит ускорение процесса, наблюдается заметное разложение древесины с выделением небольшого количества уксусной кислоты и газа, состоящего на одну треть из оксида углерода и на две трети из диоксида углерода.

При температурах до 270<sup>0</sup>С процесс разложения древесины идет с поглощением тепла. При температурах выше 270<sup>0</sup>С начинают протекать экзотермические процессы, приводящие к быстрому обугливанию древесины.

В интервале 280 – 380<sup>0</sup>С происходит обильное выделение паров уксусной кислоты, метилового спирта, ацетона, а также легкой смолы и углеводородов. При температурах 380 – 500<sup>0</sup>С выделяются газообразные продукты и образуется небольшое

количество тяжелой смолы. В газообразных продуктах уменьшается содержание оксида и диоксида углерода и возрастает содержание углеводородов (метан, этан, этилен и др.).

В интервале 500 – 700<sup>0</sup>С происходит разложение летучих продуктов с образованием водорода (раскаленный уголь катализирует этот процесс).

На практике обычно ограничиваются нагреванием древесины до 400 – 450<sup>0</sup>С. Парогазовая смесь при охлаждении разделяется на конденсат и неконденсирующиеся газы. Конденсат при отстаивании образует два слоя: смолу и водный конденсат. Лиственные породы дают смолу более тяжелую, чем водный конденсат, который в связи с этим называется надсмольной водой. Хвойные породы, наоборот, дают более легкую смолу и соответственно надсмольную воду.

Основные компоненты конденсата: вода, растворенная смола, уксусная кислота, ацетон, метиловый и аллиловый спирты, альдегиды, метилацетон. Наибольший практический интерес представляют метиловый спирт и уксусная кислота. В конденсате лиственных пород содержится около 3% метилового спирта и до 10% уксусной кислоты. В конденсате хвойных пород содержится до 1,5% метилового спирта и до 4% уксусной кислоты (от массы древесины).

Смола представляет собой жидкость от желтого до черного цвета. Она содержит алифатические углеводороды, фенолы, терпены и т.п. Смола хвойных пород содержит скипидар и продукты перегонки канифоли, отсутствующие в смоле лиственных пород. Из смолы получают ценные продукты: креозот, гваякол, терпены и др.

Выход продуктов сухой перегонки зависит от скорости подъема температуры, т.е. от продолжительности процесса. При медленном нагреве возрастает количество вторичных реакций, что уменьшает выход смолы и увеличивает выход угля.

Твердая фаза (древесный уголь) состоит из углерода, неорганических веществ (зола) и остаточного количества летучих. Состав угля мало зависит от породы древесины. Древесный уголь используется для получения активных углей, широко

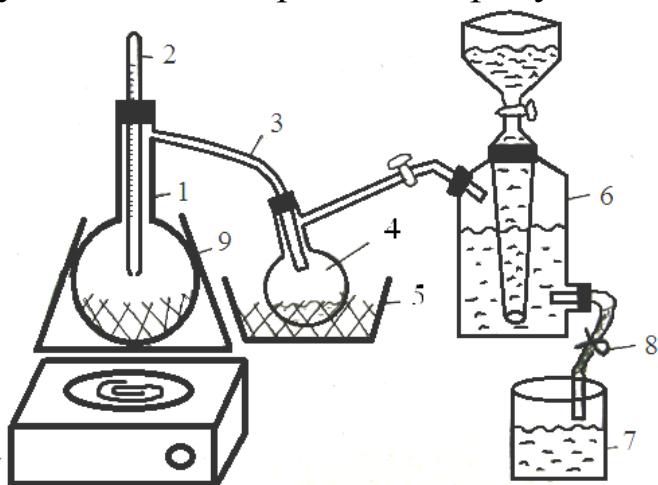
использующихся в качестве адсорбентов, а также как топливо и восстановитель.

**Материальное обеспечение:** герметически закрывающаяся реторта (можно заменить колбой); термометр на  $500^{\circ}\text{C}$ ; приемники для жидких и газообразных продуктов; древесинные опилки или кусочки дерева; известковая вода; бромная вода; 0,1 н. раствор NaOH; фенолфталеин.

### Ход работы:

#### 1. Проведение сухой перегонки.

Для сухой перегонки дерева можно воспользоваться железной ретортой или в крайнем случае литровой стеклянной колбой. Реторту загружают до половины ее объема предварительно взвешенными опилками или кусочками дерева (около 20 г). Схема установки изображена на рисунке 5.



1 – колба с опилками, 2 – термометр, 3 – газоотводная трубка, 4 – приёмник, 5 – охлаждающая смесь, 6 – газометр – приёмник газообразных продуктов, 7 – сосуд для вытекающей воды, 8 – зажим, 9 – асбест

**Рисунок 5. Схема установки**

Жидкие продукты перегонки собираются в стеклянном приемнике, а газообразные в газометре. Количество газообразных продуктов определяется по объему воды вытекшей из газометра. Собранную установку испытывают на герметичность, т.е. открывают зажим. Если прибор герметичен, то вода вытекает непродолжительное время, а затем ее ток прекращается. Когда ток воды прекратится, закрывают зажим, резиновый шланг отсоединяют от приемника и нагревают колбу до  $100 - 110^{\circ}\text{C}$ , выпуская воздух в атмосферу. Шланг присоединяют к приемнику, открывают зажим и нагревают колбу до  $400^{\circ}\text{C}$ . После окончания

опыта выключают электроплитку и отделяют приемник, чтобы жидкие продукты не засосались в реактор.

Замеряют объем жидких продуктов мерным цилиндром, переливают их в колбу, соединенную с холодильником, и содержимое колбы постепенно нагревают до 120 °С. Вначале происходит отгонка метилового спирта, затем воды и уксусной кислоты. Прибор для перегонки должен иметь небольшие размеры: колба на 20 – 30 мл, холодильник длиной 20 см.

Для определения уксусной кислоты дистиллят переливают в стакан и оттитровывают 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Для качественного анализа газообразные продукты вытесняют из газометра водой. Оксид углерода (IV) обнаруживается при пропускании его через раствор гидроксида кальция. Наличие непредельных соединений доказывают пропусканием собранного газа через бромную воду.

Газообразные продукты горючи. Это можно показать, поджигая газ, выходящий из газометра. Для этого в газометр наливают воду и газ, выходящий из газоотводной трубки, поджигают. Анализ газообразных продуктов в газоанализаторе проводится по указанию преподавателя.

## **2. Методика обработки экспериментальных данных**

Масса угля и жидких продуктов перегонки определяется по разности взвешиваний контейнера и колбы до и после эксперимента.

Объем газообразных продуктов перегонки определяется по объему жидкости, вытекшей из газометра в сливной сосуд, и приводится к нормальным условиям с учетом температуры и барометрического давления в помещении.

Масса газа ( $G_r$ ) определяется по формуле:

$$G_r = V_r^0 \cdot \rho^0,$$

где  $V_r^0$  - объем газообразных продуктов, приведенный к нормальным условиям (дм<sup>3</sup>),

$\rho^0$  - плотность газообразных продуктов при нормальных условиях.

Плотность газообразных продуктов определяется с учетом их состава (2/3 объема – CO<sub>2</sub> и 1/3 объема – CO).

По полученным результатам составляется материальный баланс процесса:

$$G_d = G_t + G_{ж} + G_g,$$

где  $G_d$  – масса загруженных опилок,

$G_t$  – масса полученного твердого продукта (угля),

$G_{ж}$  – масса жидких продуктов,

$G_g$  – масса выделившихся газов.

Выход отдельных продуктов рассчитывается по отношению к массе исходной древесины:

$$x_i = \frac{G_i}{G_d} \cdot 100$$

Результаты расчетов оформляются в виде таблицы материального баланса.

#### *Контрольные вопросы*

1. Что такое сухая перегонка древесины?
2. Дать характеристику твердого продукта перегонки, назвать области применения древесного угля.
3. Жидкие продукты перегонки, их характеристика и использование.
4. Газообразные продукты перегонки, их состав

#### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:**

1. Мухленов И.П. Общая химическая технология: в 2 ч. Учебник Ч 1. Теоретические основы химической технологии / И.П. Мухленов [и др.], под. ред. И.П. Мухленова 5-е изд., стер. - М.: Альянс, 2009. - 256 с.
2. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. – М.: Просвещение, 1978. – 296 с.
3. Решетников П.А., Логинов Н.Я. Сборник примеров и задач по основам химической технологии. – М.: Просвещение, 1973. – 207 с.

4. Важнейшие химические производства: Сырьевая база: Учебное пособие. / Л.М. Миронович, И.Г. Воробьева, Е.А. Гречушников. – Курск: Юго-Зап. гос.ун-т, 2013. - 119с.

5. Гребенникова Р.В. Методические рекомендации к лабораторному практикуму по прикладной химии. – Курск: Изд-во Курск. гос. ун-та, 2004. – 22 с.

6. Игнатенков В.И., Бесков В.С. Примеры и задачи по общей химической технологии. Учебное пособие для Вузов. -М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 198с.

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*

***Общая химическая технология и основы моделирования***

для студентов направления подготовки

04.03.01 Химия

профиль «Химия окружающей среды,  
химическая экспертиза и экологическая безопасность»

Ставрополь  
2026

**Оглавление**

|                                                                                            |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Введение .....                                                                             | 3 |
| Общая характеристика самостоятельной работы студента .....                                 | 4 |
| План-график выполнения самостоятельной работы .....                                        | 4 |
| Контрольные точки и виды отчетности по ним.....                                            | 4 |
| Методические рекомендации по изучению теоретического материала .....                       | 5 |
| Методические указания (по видам работ, предусмотренным рабочей программой дисциплины)..... | 7 |
| Методические указания по подготовке к промежуточной аттестации.....                        | 8 |
| Список рекомендуемой литературы .....                                                      | 8 |

## Введение

Самостоятельная работа – важный и существенный этап в обучении студентов. Целью самостоятельной работы при изучении дисциплины «Основы инженерной графики» является повышение уровня теоретического и практического усвоения студентами содержания дисциплины для более полного формирования компетенций УК-6 и ПК-1 будущего бакалавра по направлению подготовки 04.03.01 – Химия.

Самостоятельная работа – это планируемая работа студентов, которую они выполняют по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его прямого участия.

Задачи самостоятельной работы студента при изучении дисциплины:

- формирование навыка самостоятельной деятельности, развитие ответственности и самоорганизованности, творческого подхода к решению проблем в учебной и профессиональной сферах;
- развитие способностей к анализу и синтезу пространственных форм, реализуемых в виде чертежей конкретных изделий, представлению информации в графической форме;
- выработка знаний и навыков, необходимых для технически грамотного выполнения и чтения конструкторской и проектной документации, иной графической информации;
- выработка знаний и навыков применения требований ЕСКД при разработке технологической, конструкторской и иной технической документации.

При изучении курса предусмотрены следующие виды самостоятельной работы:

1. Самостоятельное изучение источников и литературы.

Самостоятельное изучение теоретического материала сочетает устную и письменную работу студента и организуется с целью формирования у студентов навыков поиска информации по определенной тематике, работы с текстовой информацией, выделения главного смыслового содержания текста и умения представить его краткое изложение в письменном виде, а также сформулировать теоретический ответ по рассматриваемому вопросу.

Контроль результатов внеаудиторной самостоятельной работы студентов осуществляется в устной форме в виде индивидуального собеседования.

## 1. Общая характеристика самостоятельной работы студента

| <i>Виды самостоятельной работы</i>                                    | <i>Цели и задачи каждого вида самостоятельной работы</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <i>Формируемые данным видом деятельности компетенции</i> |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Самостоятельное изучение источников и литературы по темам: <b>1-9</b> | <p><i>Цель:</i> овладение углубленными знаниями, профессиональными умениями на основе самостоятельного изучения источников и литературы по вопросам норм ЕСКД и их применения для технически грамотного выполнения конструкторской и проектной документации</p> <p><i>Задачи:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- формирование навыка самоорганизации и саморазвития, способности управлять своим временем;</li> <li>- развитие творческого подхода к решению вопросов в избранной сфере профессиональной деятельности;</li> <li>- развитие умения систематизировать подлежащую усвоению информацию</li> </ul> | УК-6<br>ПК-1                                             |

## 2. План-график выполнения самостоятельной работы

| <i>№ п/п</i> | <i>№ темы</i>    | <i>Задание</i>                                                    | <i>Итоговый продукт самостоятельной работы</i> | <i>Средства и технологии оценки</i> |
|--------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1            | Темы: <b>1-9</b> | Самостоятельное изучение источников и литературы по вопросам темы | конспект                                       | собеседование                       |

## 3. Контрольные точки и виды отчетности по ним

### Рейтинговая оценка знаний студента

| № п/п | Вид деятельности студентов                   | Сроки выполнения | Количество баллов |
|-------|----------------------------------------------|------------------|-------------------|
|       | <b>3 семестр</b>                             |                  |                   |
| 1     | Выполнение практических заданий по темам 1-3 | 8-я неделя       | 20                |
| 2     | Выполнение практических заданий по темам 4-6 | 12-я неделя      | 15                |
| 3     | Выполнение практических заданий по темам 7-9 | 18-я неделя      | 20                |
|       | <b>Итого за 3 семестр</b>                    |                  | <b>55</b>         |
|       | <b>Итого</b>                                 |                  | <b>55</b>         |

Максимально возможный балл за весь текущий контроль устанавливается равным **55**. Текущее контрольное мероприятие считается сданным, если студент получил за него не менее 60% от установленного для этого контроля максимального балла. Рейтинговый балл, выставляемый студенту за текущее контрольное мероприятие, сданное студентом в установленные графиком контрольных мероприятий сроки, определяется следующим образом:

| Уровень выполнения контрольного задания | Рейтинговый балл<br>(в % от максимального балла за контрольное задание) |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Отличный                                | 100                                                                     |
| Хороший                                 | 80                                                                      |
| Удовлетворительный                      | 60                                                                      |
| Неудовлетворительный                    | 0                                                                       |

#### 4. Методические рекомендации по изучению теоретического материала

##### *Рекомендации по организации самостоятельной работы с источниками и литературой*

В процессе подготовки студентам необходимо обратить особое внимание на самостоятельное изучение рекомендованной учебно-методической и научной литературы. Самостоятельная работа с учебниками, учебными пособиями, научной, справочной и популярной литературой, материалами периодических изданий и Интернета, статистическими данными является наиболее эффективным методом получения знаний, позволяет значительно активизировать процесс овладения информацией, способствует более глубокому усвоению изучаемого материала. Более глубокому раскрытию вопросов способствует знакомство с дополнительной литературой, рекомендованной по каждой теме.

Самостоятельное изучение теоретического материала предполагает работу с учебной и справочной литературой. Ее итогом является конспект. *Конспект* – это краткая запись информации, полученной на лекции, при чтении литературы, просмотре видеодокумента или из других источников. Работа над конспектом включает анализ полученной информации, выделение в ней самого необходимого для решения конкретной задачи, представление ее в сжатом письменном виде. Конспект способствует запоминанию текста, облегчает овладение специальными терминами, незаменим при подготовке более сложной работы в виде доклада, диплома, диссертации, статьи, книги. Качество конспекта определяется многими условиями. Часть из них не зависят от уровня подготовки. В частности, это характер текста (есть работы, почти не поддающиеся свертыванию информации), логика и стиль изложения работы. Трудно конспектировать глубоко теоретические, крайне эмпирические, фактологические и описательные работы. К субъективным факторам относятся знание темы, степень владения языком конспективного изложения, четкость представления о необходимости конспекта в дальнейшей работе, владение оргтехникой и др. Первая операция, которой следует овладеть при составлении конспекта, – это структурирование информации. *Выписки* – простейшая форма конспектирования. Она состоит в переписывании части текста в виде цитаты или в виде собственных предложений, часто независимых друг от друга. *План* – это последовательный перечень проблем, затрагиваемых автором конспектируемой работы. *Тезис* – краткое изложение основной мысли, высказанной автором более широко и пространно; это авторское суждение, положение, изложенное «своим» языком. *Аннотация* – кратчайшая форма изложения всего содержания конспектируемого текста, дающая общее представление о нем. *Рецензия* – критический анализ и оценка прочитанного текста с использованием в качестве доказательств тезисов и цитат из самого текста.

*Задания для самостоятельного изучения источников и литературы*

| № п/п | Темы для самостоятельного изучения                                   | Формы отчетности | Рекомендуемые источники информации (№ источника) |                |              |                  | Срок выполнения    |
|-------|----------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|----------------|--------------|------------------|--------------------|
|       |                                                                      |                  | Основная                                         | Дополнительная | Методическая | Интернет-ресурсы |                    |
| 1.    | Тема 1. Основные правила оформления чертежей                         | Конспект         | 1,2                                              | 1,2,4,5        | 1,2          | 1,2,5            | 2 неделя семестра  |
| 2.    | Тема 2. Нанесение размеров и предельных отклонений                   | Конспект         | 1,2                                              | 1,2,4,5        | 1,2          | 1,2,5            | 4 неделя семестра  |
| 3.    | Тема 3. Изображение деталей на чертежах прямоугольным проецированием | Конспект         | 1,2                                              | 1,2,4,5        | 1,2          | 1-5              | 6 неделя семестра  |
| 4.    | Тема 4. Изображение деталей и их элементов в аксонометрии            | Конспект         | 1,2,3                                            | 1,2,4,5        | 1,2          | 1-5              | 8 неделя семестра  |
| 5.    | Тема 5. Эскизы                                                       | Конспект         | 2                                                | 1, 2,5,6       | 1,2          | 1,3,5            | 10 неделя семестра |
| 6.    | Тема 6. Резьбы. Стандартные резьбовые детали. Резьбовые соединения   | Конспект         | 2                                                | 1,2,5,6        | 1,2          | 1-5              | 12 неделя семестра |
| 7.    | Тема 7. Сборочный чертеж                                             | Конспект         | 2                                                | 1,2,5,6        | 1,2          | 1-5              | 14 неделя семестра |
| 8.    | Тема 8. Схемы технологических процессов                              | Конспект         | -                                                | 5              | 1,2          | 2,3,5            | 16 неделя семестра |
| 9.    | Тема 9. Правила составления текстовых документов                     | Конспект         | -                                                | -              | 1,2          | 5                | 18 неделя семестра |

*Порядок оформления и предоставления результатов самостоятельного изучения источников и литературы*

Алгоритм самостоятельного изучения рекомендованной литературы:

1) Составьте перечень источников, с которыми Вам следует познакомиться.

Правильный подбор литературы рекомендуется преподавателем, читающим лекционный курс. Необходимая литература также указана рабочей программе дисциплины, в методических рекомендациях к практическим занятиям.

2) Определите для себя, какие источники (отдельные главы, разделы, статьи) следует прочитать более внимательно, а какие – просто просмотреть.

3) Если в тексте встретилось незнакомое слово, то либо с помощью словаря, либо с помощью преподавателя обязательно узнайте его значение.

- 4) Сделайте необходимые записи по прочитанному материалу с учетом рекомендаций преподавателя по оформлению работы.
- 5) Предъявите конспект по данной теме преподавателю при собеседовании в рамках контрольной точки.

#### *Критерии оценивания самостоятельного изучения источников и литературы*

**Оценка «отлично»** выставляется студенту, если он исчерпывающе, четко и логически связано отвечает на вопросы преподавателя, демонстрирует знание элементов технического черчения, норм ЕСКД, а также умеет интегрировать теоретические знания и применять их для решения нестандартных вопросов, проводить сравнительный анализ и моделирование пространства для раскрытия вопроса или обоснования принятого решения. Отвечая на вопрос, пользуется знаниями, полученными, в том числе при самостоятельном изучении литературы. При этом сопровождает свой ответ грамотно выполненными поясняющими схемами и эскизами с соблюдением правил оформления конструкторской документации.

**Оценка «хорошо»** выставляется студенту, если он уверенно отвечает на вопросы, твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос, правильно применяет теоретические положения при решении практических вопросов и задач, владеет необходимыми знаниями и навыками в области технического черчения и норм ЕСКД. При ответе на вопрос использует в основном лекционный материал. Сопровождает свой ответ поясняющими эскизами.

**Оценка «удовлетворительно»** выставляется студенту, если он неуверенно отвечает на вопросы, т.е. демонстрирует знания теоретических основ инженерной графики, однако испытывает затруднения при анализе и применении их в модельных практических ситуациях, в иллюстрации ответа с помощью построения эскизов. Допускает нарушение норм ЕСКД при оформлении чертежей.

**Оценка «неудовлетворительно»** выставляется студенту, если он допускает существенные ошибки в ответе на вопросы, не владеет навыками применения теоретических положений к решению практических задач в области создания чертежей в соответствии с правилами и нормами ЕСКД. Альбом чертежей не сформирован.

### **5. Методические указания (по видам работ, предусмотренных рабочей программой дисциплины)**

#### *Методические указания для самостоятельного изучения источников и литературы*

Самостоятельная работа с источниками и научной литературой – одна из форм самостоятельной работы студентов, способствующая углублению знаний, выработке устойчивых навыков самостоятельной работы. Это задание, которое содержит больший или меньший элемент неизвестности и имеет, как правило, несколько подходов.

В качестве главных признаков работы студентов с источниками и научной литературой выделяют: высокую степень самостоятельности; умение логически обрабатывать материал; умение самостоятельно сравнивать, сопоставлять и обобщать материал; умение классифицировать материал по тем или иным признакам; умение высказывать свое отношение к описываемым явлениям и событиям; умение давать собственную оценку какой-либо работы и др.

Контроль самостоятельной работы студента проводится в рамках контрольных точек путем собеседования.

Для подготовки к собеседованию необходимо оформить согласно требованиям ЕСКД чертежи с выполненными заданиями по соответствующей теме, изучить лекционный

материал и литературные источники, а также сведения, находящиеся в свободном доступе в глобальной сети Интернет. Составить конспект.

При подготовке к ответу студенту предоставляется право пользования любыми источниками.

При собеседовании оцениваются:

- последовательность и рациональность выполнения графического задания;
- самостоятельность реализации знаний стандартов ЕСКД;
- аккуратность, четкость и прилежность при выполнении задания;
- полнота раскрытия вопроса в конспекте;
- логичность и последовательность ответа;
- степень использования графических иллюстраций ответа.

Максимальное количество баллов студент получает, если оформление отчета соответствует установленным требованиям, а отчет полностью раскрывает суть работы. Основанием для снижения оценки являются:

- допуск существенных неточностей в ответах на вопросы;
- затруднения при решении практических вопросов и задач;
- нарушается логическая последовательность в изложении программного материала.

## **6. Методические указания по подготовке к промежуточной аттестации**

### **Промежуточная аттестация в форме зачета**

Процедура зачета как отдельное контрольное мероприятие не проводится, оценивание знаний обучающегося происходит по результатам текущего контроля.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **Процессы и аппараты**

**Методические рекомендации для студентов по выполнению курсовой работы**

Направление подготовки 04.03.01 Химия

Профиль: Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая  
безопасность

**Ставрополь 2026**

**Общие положения**

Требования к выполнению и защите курсовых работ (проектов) в ФГАОУ ВО «СКФУ» определяет Положение об организации и выполнении курсовых работ (проектов) в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования

«Северо-Кавказский федеральный университет»

Выполнение курсовой работы (проекта) имеет целью расширение знаний студентов по профильным химическим дисциплинам, обучение методам теоретического анализа явлений и закономерностей химической науки, отработку навыков самостоятельного применения теоретических знаний к комплексному решению профессиональных задач, использования справочной литературы, методов математической обработки экспериментальных данных, компьютерных технологий. Системой курсовых работ (проектов) студент подготавливается к выполнению выпускной квалификационной работы.

Курсовая работа является частью научно-исследовательской работы студента и имеет целью закрепление студентом навыков самостоятельного выполнения фундаментальных и прикладных работ поискового, теоретического и экспериментального направления, владением навыками проведения химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций, работы с оригинальной литературой – монографиями, статьями в научных журналах, работы с реферативной литературой, а также представления материала в общепринятой форме научного отчета.

**Тематика курсовых работ.**

Одним из важных компонентов при выполнении курсовой работы является определение тематики. Тематика курсовых работ является актуальной, отвечает учебным задачам дисциплин неорганическая химия, а также потребностям науки и практики. Актуальность тематики курсовых работ обусловлена научностью, современностью и направленностью к получению студентами навыков самостоятельной творческой и научно-исследовательской работы.

Темы курсовых работ (проектов) являются комплексными, т.е. содержат ряд взаимосвязанных между собой проблем и опираются на фактический материал профильных предприятий и учреждений химического профиля, а также на итоги НИР студентов, на научные работы членов кафедры, студенческих научных кружков и проблемных групп; используют новейшие достижения отечественной и зарубежной науки, актуальные прикладные аспекты.

Темы курсовых работ (проектов) утверждаются на заседании кафедры химии, в течение 2-х недель после начала семестра, затем распоряжением института об утверждении тем курсовых работ (проектов).

Основные содержательные и процессуальные аспекты, необходимые для выполнения работы, оформляются кафедрой в заданиях по курсовому проектированию. В заданиях четко формулируется тема работы (проекта) и требования, определяющие ее объем, содержание, а также исходные данные.

Научно-исследовательскую работу по темам курсовых проектов студент выполняет в лабораториях кафедры химии. Работать с научной литературой студент может в библиотеке СКФУ.

Каждый обучающийся имеет доступ к базам данных и библиотечным фондам. Для самостоятельной подготовки к курсовому проектированию обучающиеся обеспечены доступом к сети Интернет.

Библиотечный фонд укомплектован печатными и/или электронными изданиями основной учебной литературы по всем дисциплинам, изданными за последние 5 лет. Фонд дополнительной литературы помимо учебной включает

официальные справочно-библиографические и периодические издания.  
Каждому обучающемуся обеспечен доступ к комплектам библиотечного фонда, состоящего из отечественных и зарубежных журналов из следующего перечня&

В СКФУ обеспечивается доступ к современным информационным ресурсам:

- Росстата – [www.gks.ru](http://www.gks.ru);
- международная реферативная база данных – [www.scopus.com](http://www.scopus.com);
- электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн» – [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru);
- электронно-библиотечная система «Лань» – [e.lanbook.com](http://e.lanbook.com);
- научная электронная библиотека e-Library – [elibrary.ru](http://elibrary.ru)

### **Содержание и структура курсовых работ (проектов)**

Курсовая работа (проект) должна содержать элементы новизны, наряду с фундаментальным аспектом должен быть проведен анализ современного состояния изучаемой проблемы. В связи с чем, задание по курсовой работе (проекту) индивидуализировано с учетом интересов и способностей студентов.

Курсовая работа (проект) должна состоять из введения, теоретической части, эмпирической (практической) части, заключения, списка литературы и приложения. В отдельных случаях, в соответствии с тематикой работы (проекта), эмпирическая часть может отсутствовать.

Титульный лист оформляется в соответствии с Положением об организации и выполнении курсовых работ (проектов) в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Северо-Кавказский федеральный университет»

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы исследования; отражаются объект, предмет, задачи, цели, методы, новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

Теоретическая часть должна содержать анализ состояния изучаемой проблемы на основе обзора научной, научно-информационной, справочной литературы. Представленный материал должен быть логически связан с целью исследования. В параграфах теоретической части необходимо отражать отдельные компоненты проблемы и завершать их выводами.

Эмпирическая (практическая) часть включает описание системы экспериментального исследования, обоснование методов исследования, анализ результатов экспериментального исследования, схемы, графические и математические способы интерпретации полученных данных, выводы.

Заключение содержит выводы, подтверждающие или опровергающие первоначальные предположения (гипотезы), перспективы дальнейшего изучения проблемы, связь с практикой, анализ реализации целей и задач исследования.

Список литературы должен быть составлен в соответствии с требованиями ГОСТа к оформлению библиографии.

Приложение содержит весь фактический материал экспериментальных исследований (схемы, чертежи, расчетные материалы, рисунки и т.д.). Курсовую работу(проект) рекомендуется представлять в объеме 1–2 печатных листа. Текст работы должен быть напечатан через 1,5 интервала на одной стороне стандартного листа белой бумаги (А-4). Текст и другие от-печатанные элементы работы должны быть черными, контуры букв и знаков четкими, без ореола и затенения. Шрифт Times New Roman, кегель 14. Названия глав и параграфов выделяются полужирным шрифтом. Лист с текстом должен иметь поля: слева –30 мм, справа –10 мм, сверху –20 мм, снизу –20 мм. Нумерация страниц текста делается в правом нижнем углу листа. Проставлять номер страницы необходимо со страницы, где печатается «Введение», на которой ставится цифра «3».После этого нумеруются все страницы, включая приложения.

Между названием главы и названием параграфа этой главы ставится пробел равный двум интервалам, а название параграфа не должно отделяться от текста этого параграфа пробелом. Названия параграфов отделяются от текста предыдущего параграфа пробелом, равным двум интервалам. Каждая глава, а также введение, выводы, приложения и список использованной литературы начинаются с новой страницы. Слово «Глава» не пишется. Главы имеют порядковые номера в пределах всей работы, обозначаемые арабскими цифрами (например: 1,2,3), после которых ставится точка. Слово «параграф» или значок параграфа в названии не ставятся. Параграфы имеют порядковые номера в пределах глав, обозначаемые арабскими цифрами (например: 1.1. и 1.2.). Заголовки глав и параграфов в тексте работы должны располагаться по центру, точку в конце названия главы и параграфа не ставят. Не допускается переносить часть слова в заголовке.

Нумерация таблиц и рисунков может быть сквозной или соотноситься с номером главы и параграфа. Например, если таблица или рисунок включены

в текст первого параграфа второй главы, нумерация следующая: Таблица 2.1.1., рис. 2.1.1. Последняя цифра означает порядковый номер таблицы (или рисунка) в данном параграфе. Таблица помещается в качестве следующей страницы после первого упоминания о ней в тексте.

Курсовая работа складывается из нескольких частей

*Первая часть* курсовой работы заключается в написании литературного обзора на тему, определяемую преподавателем и связанную с выполняемой студентом синтетической частью работы. Тема обзора отражает либо способы получения и свойства класса соединений, входящих в одну из стадий экспериментальной работы, либо тип реакции, характеризующей одну из стадий эксперимента. Соответствующая литература может быть рекомендована преподавателем или самостоятельно найдена студентом.

*Вторая часть* курсовой работы заключается в отыскании имеющихся в мировой химической (справочной и реферативной) литературе данных по методам получения, свойствам и превращениям одного из изучаемых или синтезируемых веществ. При подборе литературных данных, кроме хорошо известных “Справочника химика”, “Краткого справочника химика”, “Спутника химика”, студенту рекомендуется пользоваться “Систематическим справочником по органической химии” Бельштейна (*Beilstein Hundbuch der Organische Chemie*), реферативными журналами “Химия”, “Chemical Abstracts”, “Указателем препаративных синтезов органических соединений” (И. М. Лернер, А. И. Берлин, Н. М. Славачевская).

*Третья часть* заключается в анализе или выполнении синтеза соответствующих химических соединений по имеющимся в химической литературе методам синтеза данного вещества или его близких аналогов. Эта часть работы может выполняться полностью или частично в учебное время. Итогом этой части работы является сдача преподавателю теоретического материала или синтезированного вещества, индивидуальность и строение которого исчерпывающе подтверждены, в частности физико-химическими

методами анализа, методами качественного и количественного анализа, спектральными методами (ИК, масс и ЯМР-спектроскопии).

*Отчет по курсовой работе* должен состоять из следующих частей:

1. *Введение*, в котором излагается цель работы и сообщаются сведения о некоторых свойствах изучаемого или синтезируемого вещества (или класса соединений, к которому оно принадлежит), обуславливающих проявляемый к нему интерес. Введение должно быть кратким и наглядно демонстрировать зачем проводилась эта работа;
2. *Литературный обзор*, в котором приводятся и обсуждаются литературные данные по теме работы, а также по методам получения, свойствам и применению вещества, которое изучается или синтезируется студентом по оригинальной методике. При подборе литературы можно использовать учебники, монографии или обзорные статьи, где имеются ссылки на литературу. Литературный обзор не должен быть формальной сводкой литературы. Необходимо критически проанализировать литературные данные и на этой основе сформулировать выводы, отражающие соответственную сравнительную оценку рассматриваемых свойств и методов синтеза.

Литературный материал настоятельно рекомендуется иллюстрировать схемами реакций. Каждому из упоминаемых соединений необходимо присвоить номер (обычно арабской цифрой). Это сильно упрощает его упоминание в тексте, особенно если номенклатурное название достаточно громоздко. В подобных случаях можно использовать формулировки типа "...кетон 10 при взаимодействии с амином 12 образует енамин 13...". В том случае, если соединение необходимо назвать (например, если речь идет о соединении, синтезируемом студентом) следует применять единую номенклатуру, для чего рекомендуется пользоваться номенклатурой ИЮПАК для неорганических и органических соединений. Для уточнения названия можно обратиться к справочным изданиям или использовать существующие для этого компьютерные программы.

Следует применять сквозную нумерацию ссылок по всей работе – от первой и до последней. Это означает, что при повторном цитировании какой-либо работы сохраняется тот номер ссылки, каким она была обозначена при первом упоминании. Ссылки на литературу в тексте следует давать в квадратных скобках, например [2], либо в виде надстрочного индекса, например<sup>2</sup>. Если по какой-либо причине удалось ознакомиться с работой лишь по реферату, то ссылка должна обязательно последовательно указывать как оригинальную статью, так и реферативный журнал, в котором помещен реферат;

3. *Обсуждение полученных результатов* посвящается описанию выполненной работы и обсуждению полученных результатов. Построение этой части определяется спецификой работы и соображениями автора о наиболее оптимальном варианте подачи материала. В то же время представляется целесообразным придерживаться следующих основных принципов построения этого раздела. В первую очередь, на основе результатов критического анализа описанных в литературе методов синтеза обосновывается выбор использованного в работе способа получения целевого соединения. В том случае, если работа посвящена изучению химических свойств какого-либо соединения, следует продемонстрировать целесообразность этой работы, опираясь на данные, изложенные в обзоре литературы. Далее приводятся наиболее существенные сведения о выполненных экспериментах. Особое внимание следует уделить подтверждению или доказательству строения полученных соединений на основе методов качественного и количественного анализа, их спектральных характеристик. Следует привести полную интерпретацию приведенных спектров, доказывающую наличие определенных неорганических группировок, элементов, функциональных групп органических и неорганических соединений или фрагментов в составе молекулы, на основании чего можно делать вывод о ее строении. Раздел завершается

обсуждением полученных результатов в сопоставлении с литературными данными;

#### 4. *Экспериментальная часть*<sup>\*</sup>

При оформлении этой части работы следует руководствоваться правилами принятыми для публикации статей в журнале, Неорганическая химия, Органическая химия, Химия гетероциклических соединений и других, соответствующих тематики курсового проекта.

В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ, указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например "коммерческие препараты, название фирмы"), либо даются ссылки на методики их получения, методики идентификации веществ. Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре ИЮПАК и его порядковый номер. Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, должна быть приведена ссылка на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектральные характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и ссылка на литературные данные.

Приветствуется использование стандартных сокращений или однозначных молекулярных формул для реагентов и растворителей, а также цифровых шифров вместо химических названий для идентификации

---

<sup>\*</sup> В соответствии с правилами журнала Химия гетероциклических соединений [http://www.osi.lv/hgs/Pravila\\_HGS\\_2014-09\\_published.pdf](http://www.osi.lv/hgs/Pravila_HGS_2014-09_published.pdf)

исходных веществ и промежуточных продуктов. При сочетании цифровых шифров с буквенными индексами используются буквы латинского алфавита. При упоминании полного названия соединения шифр даётся в скобках. Нельзя употреблять шифры без обобщающего слова (например: "реакция соединения **2d** с амидом **3**", но не "реакция **2d** с **3**"). Стереохимические символы и приставки, характеризующие структурные особенности или положение заместителя в молекуле, следует набирать курсивом (*italic*), например: (*R*)-энантиомер, *трет*-бутил, *пара*-ксилол. Вместо громоздких названий неорганических и часто употребляемых органических соединений следует давать их формулы, например NaBr, TsOH вместо бромид натрия, толуолсульфоновая кислота.

Описание экспериментов в Экспериментальной части должно быть написано в настоящем времени (кипятят, сушат и т. д.). В числах дробная часть отделяется от целой точкой. Масса введенных в реакцию реагентов приводится в граммах (миллиграммах) с обязательным указанием количества в молях (миллимолях), например: "...103 мг (1.0 ммоль) 2-этинилпиридина...". Выходы соединений приводятся в граммах (миллиграммах) и в процентах. Предпочтительнее использовать целые числа, например: "Выход 93 мг (78%)" вместо "Выход 0.093 г (78%)". В эмпирических брутто-формулах элементы располагаются по системе *Chemical Abstracts*: C, H и далее согласно латинскому алфавиту. При описании использования тонкослойной и препаративной хроматографии должны быть указаны как сорбент, так и элюент. Физические и спектральные характеристики большого количества однотипных соединений рекомендуется оформлять в виде таблиц. Упоминаемые в заголовках граф таблицы величины должны через запятую сопровождаться указанием, в каких единицах они выражены (например: "Выход, %").

Физико-химические характеристики веществ необходимо указать в ниже-приведённом порядке. Внешний вид, температура плавления и кипения. Для каждого кристаллического продукта следует указывать диапазон

температуры плавления вместе с растворителем, используемым при перекристаллизации. Например "жёлтые иглы, т. пл. 78–80 °С (EtOH)". Аналогично для жидких продуктов – температура кипения, например "бесцветное масло, т. кип. 126–128 °С (10 мм рт. ст.)". Для известных соединений необходимо указать и литературные данные: "т. пл. 200–202 °С (2-PrOH) (т. пл. 202–203 °С (EtOH)<sup>14</sup>)".

ИК и УФ спектры. В экспериментальной части для ИК и УФ спектров должны быть указаны характеристические частоты полос, длины волн максимумов поглощения, коэффициенты экстинкции (или их логарифмы) и условия, при которых записан спектр.

*Примеры записи:* ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Если для спектров ЯМР в качестве стандарта используется не ТМС, следует указать химический сдвиг стандарта в шкале  $\delta$ . Для обозначения положения атомов водорода следует использовать обозначения типа H-3, H-2,6 (для ароматических протонов) или 3-CH, 4,5-CH<sub>2</sub> (для алифатических протонов). Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH<sub>3</sub>; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т. д. Если какой-либо сигнал в спектре описывается как дублет, триплет, дублет дублетов и т. п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР <sup>13</sup>C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основании двумерных экспериментов.

*Примеры записи:* Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3H, т,  $J = 7.0$ , CH<sub>3</sub>); 3.91 (2H, к,  $J = 7.0$ , COOCH<sub>2</sub>); 4.46 (2H, д,  $J = 6.1$ , NCH<sub>2</sub>);

7.10–7.55 (9H, м, H-6,7,8, NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.80 (1H, с, H Ar); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.3$ , H-5); 11.13 (1H, с, NH).  
Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 36.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 48.5 (C-5); 62.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 123.0 (C Ar); 125.8 (д,  $2J_{CF} = 26.1$ , C-3',5' Ar); 128.9 (C Ph); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

Масс-спектры приводятся в виде числовых значений  $m/z$  и относительных значений ионного тока. Необходимо указывать метод и энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их интенсивность по отношению к основному иону и по возможности их генезис. В случае химической ионизации при описании прибора необходимо указать газ-реагент. В масс-спектрах высокого разрешения найденные и вычисленные значения  $m/z$  приводятся с четырьмя десятичными знаками; если найденное значение  $m/z$  соответствует не молекулярному иону, брутто-формула и вычисленное значение  $m/z$  также приводится для того же иона.

*Пример записи данных масс-спектра:*

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 386 [M]<sup>+</sup> (36), 368 [M–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100), 353 [M–H<sub>2</sub>O–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (23).

Масс-спектр (ХИ, 200 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 387 [M+H]<sup>+</sup> (100), 369 [M+H–H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (23).

*Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:*

Найдено,  $m/z$ : 282.1819 [M+Na]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NNaO. Вычислено,  $m/z$ : 282.1828.

*Пример записи данных элементного анализа:*

Найдено, %: С 55.22; Н 4.09; Br 20.42; Cl 9.04; N 7.18. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>BrClN<sub>2</sub>O.

Вычислено, %: С 55.19; Н 4.12; Br 20.40; Cl 9.05; N 7.15. 4.8.

Данные рентгеноструктурного исследования следует представлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов температурные факторы, в журнале не публикуются,

а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента) или приводятся в файле сопроводительной информации.

Список использованной литературы нумеруется в порядке упоминания в тексте и печатается с указанием инициалов и фамилий всех авторов. Все ссылки даются в оригинальной транскрипции; иероглифические тексты могут цитироваться как в русской (см. *Реферативный журнал Химии*), так и в латинской (см. *Chemical Abstracts*) транскрипции, но единообразно. Предпочтительнее латинская.

**Книги.** При обсуждении частных вопросов следует указывать конкретную страницу.

Общая органическая химия; Бартон, Д.; Оллис, У. Д., Ред.; Химия: Москва, 1985, т. 9, с. 45.

Трофимов, Б. А.; Михалева, А. И.; Шмидт, Е. Ю.; Собенина, Л. Н. Химия пиррола. Новые страницы; Толстиков, Г. А., Ред.; Наука: Новосибирск, 2012.

Bioactive Heterocycles: Synthesis and Biological Evaluation; Ameta, K. L.; Pawar, R. P.; Domb, A. J., Eds.; Nova Science Publishers Inc., 2013, p. 97.

**Статьи в сборниках и справочниках.**

Краснов, К. А. В кн. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов, Карцев, В.Г., Ред.; IBS Press, Москва, 2003, т. 1, с. 314.

Gulevskaya, A. V.; Pozharskii, A. F. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Katritzky, A. R., Ed.; Elsevier: New York, 2007, vol. 93, p. 57.

Hulme, C. In *Multicomponent Reactions*, Zhu, J.; Bienaymé, H., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005, p. 311.

**Статьи в журналах.** Для журналов со сквозной пагинацией тома или за

год

номер выпуска не указывается. При цитировании статьи из журнала, который

переводится на английский язык, сначала дается ссылка на переводную (английскую) версию, а в квадратных скобках ссылка на оригинальную версию.

1. Uchuskin, M. G.; Makarov, A. S.; Butin, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014, 50, 791. [Химия гетероцикл. соединений 2014, 860.]
  2. По полисопряженным структурам см.: (a) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* 2012, 112, 2208. (b) Anthony, J. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 452. (c) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 58.
  3. Лукевиц, Э.; Ерчак, Н. П.; Демичева, Л. Е. *Хим.-фарм. журн.* 1992, 26(1), 45.
  4. Котов, В. Ю.; Никольский, А. Б.; Попов, А. М. *Вестн. ЛГУ* 1985, 25, вып. 4, 39.
  5. Kahveci, B.; Menteşe, E.; Özil, M.; Ülker, S.; Ertürk, M. *Monatsh. Chem.* DOI: 10.1007/s00706-012-0916-0.
  6. Sato, T. *Yakugaku Zasshi* 1957, 77, 771; *Chem. Abstr.* 1957, 51, 17941.
- Авторские свидетельства, патенты.** Ссылаясь на патент или авторское свидетельство, необходимо указать инициалы и фамилии изобретателей, номер патента, а также желательно указать номер цитирования в Chemical Abstracts.
- Насакин, О. Е.; Николаев, Е. Г. А. с. СССР 1168554; *Бюл. изобрет.* 1985, № 27, 90.
- Slade, R.; Klimova, Y.; Halter, R. J.; Yungai, A. J.; Weiner, W. S.; Walton, R. J.; Willardsen, J. A.; Anderson, M. B.; Zavitz, K. US Patent 2008249135. Dunbar, J. E.; Zemba, J. W. US Patent 4764608; *Chem. Abstr.* 1994, 100, 14852.

#### **Авторефераты и диссертации.**

Майборода, Д. А. Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 1998. Родиновская, Л. А. Дис. докт. хим. наук, Москва, 1994.

Brines, J. L. Ph. D. Thesis, Rockefeller University: New York, 1989. Для диссертаций можно указывать адрес сайта в Интернете.

Описание хода синтеза должно быть более подробным и уточненным, чем в оригинальной статье, чтобы в наибольшей степени обеспечить воспроизводимость опыта. Особое внимание следует уделять способам выделения и очистки продуктов реакции, обязательно указывая выход неочищенного препарата. Выход надо давать как в граммах, так и в процентах от теоретического.

Для кристаллических веществ описывают способ их очистки с указанием взятых для перекристаллизации количеств вещества и растворителя. Если вещество перекристаллизовывали из смеси растворителей, необходимо указать их соотношение. Обязательно указывают температуру плавления вещества до и после каждой перекристаллизации. Для всех выделенных веществ приводят физические константы, подтверждающие их чистоту в сравнении с соответствующими литературными данными. Если вещество описывается впервые или было описано, но мало изучено и не охарактеризовано в достаточной степени, то необходимо привести результаты элементного анализа, данные УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектров. Можно также привести внешний вид синтезированных веществ, их запах, растворимость (качественно) в важнейших растворителях, устойчивость при хранении.

Если в реакции образуется смесь нескольких соединений, то необходимо стремиться к тому, чтобы выделить и охарактеризовать как можно больше индивидуальных веществ, в том числе и не вошедшие в реакцию исходные соединения, как указано выше. При использовании адсорбционной хроматографии (тонкослойной или колоночной) для разделения смесей веществ следует указать тип и объем используемого адсорбента или толщину слоя, растворитель, способ обнаружения пятен (в УФ-свете на тонкослойной пластинке "Silufol", химическое проявление, например параами йода и т. п.).

Для ГЖХ следует привести размеры и вид колонки, твердую и жидкие фазы, газ-носитель и его скорость, тип детектора, температурный режим.

Если несколько соединений синтезировано по общей методике, то можно подробно описать получение только одного вещества, а в дальнейшем ссылаться на этот опыт.

При описании эксперимента необходимо не допускать вульгаризмов. Так, не следует писать “прикапывали” (правильно “прибавляли по каплям”), “маточник” (правильно “маточный раствор”), “сырой фенол” (правильно “неочищенный фенол”) и т.п. Неопределенные выражения типа “нагревали на сетке” или “нагревали с обратным холодильником” без указания температуры нагревания лишены смысла, так как не позволяют воспроизвести эксперимент. Если имеется в виду кипячение, то, следует сказать “кипятили с обратным холодильником”. Не следует писать “реакция взаимодействия”, поскольку взаимодействие веществ это и есть реакция между ними.

Физические константы, спектральные или аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ можно обобщать в таблицах или давать в тексте экспериментальной части по форме.

Студент докладывает полученные результаты в течение 10 мин, излагая существо работы четко и ясно, иллюстрируя сказанное схемами и таблицами. Оценка за курсовую работу складывается из трех параметров. Первый: качество и объем выполненной экспериментальной работы; второй: качество оформления отчета о проделанной работе; третий: доклад и ответы на поставленные на защите вопросы.

**Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций.**

Процедура проведения данного оценочного мероприятия осуществляется в соответствии с Положением о выполнении и защите курсовых работ в СКФУ.

При проверке задания, оцениваются последовательность и логичность выбора литературных источников, научных статей, патентов по теме курсовой работы,

- соблюдение правил техники безопасности;
- правильность подбора и выполнения

методики; При защите работы оцениваются:

- умение представить основные результаты исследования в виде отчета по данной проблематике.;
- владение материалом по теме курсовой работы;
- соответствие проведенного исследования целям и задачам.