

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования

"Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет"

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе

САБЛИНА С.Г.

«__» _____ 20__ г

Учебно-методический комплекс
Курс 3-й, VI семестр

«Компьютерное моделирование процессов и явлений
физической химии»

Кафедра физической химии

Новосибирск
2012 г.

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов III курса факультета естественных наук, специальность «химия». В состав пособия включены: программа практикума, задания практикума, методические указания к выполнению заданий.

Составители

ст. преп., к.ф.-м.н. Трухан С.Н., ассистент Деревщиков В.С.

Учебно-методический комплекс подготовлен в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ

© Новосибирский государственный университет, 2012

Содержание

1. Цели освоения дисциплины	5
2. Место дисциплины в структуре ООП	6
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений»:	7
4. Структура и содержание дисциплины	8
<i>Рабочий план</i>	9
<i>Программа курса</i>	11
Тема 1. Поиск научной информации в Интернете	11
Тема 2. Введение в Mathcad	11
Тема 3. Численное и символьное решение систем уравнений в Mathcad.	11
Тема 4. Численное решение систем дифференциальных уравнений в Mathcad. Символьные вычисления в Mathematica.	11
Тема 5. Аппроксимация табличных данных. Определение значений и точности параметров аппроксимирующей функции или модели, заданной системой ДУ.	11
Тема 6. Численное решение систем дифференциальных уравнений в частных производных в COMSOL Multiphysics.	11
<i>Программа практических занятий</i>	12
Практическое занятие 1-3. Поиск научной информации. Написание отчета.	12
Практическое занятие 4-5. Расчет термодинамических параметров некоторого вещества. Знакомство с основами Mathcad: переменные, функции, интегрирование, построение графиков, обмен данными между Mathcad и Excel.	12
Практическое занятие 6-8. Численное решение и его анализ одной из задач по физической химии. Возможности символьных вычислений в Mathcad.	12
Практическое занятие 9-12. Численное решение системы дифференциальных уравнений, описывающей некоторую кинетическую схему реакций.	13
Практическое занятие 13-14. Определения параметров предполагаемой кинетической схемы, наилучшим образом описывающих экспериментальные данные. Аппроксимация экспериментальных данных.	13
Практическое занятие 15-16. Моделирование процессов тепло-массопереноса с учетом химической реакции в COMSOL Multiphysics.	13
Дополнительное задание	13

5. Образовательные технологии	14
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины	14
Основы поиска научной информации в Интернете	15
Информационно-поисковые системы и базы данных	15
Реферативные и полнотекстовые БД	16
Патентные БД.....	18
Базы данных химических структур и реакций	19
Фактографические базы данных	19
Универсальные поисковые системы.....	20
"Социальные" сети для ученых – системы управления библиографической информацией.....	21
Заключение	21
Пример выполнения задания	21
Примеры задач, предлагаемых студентам на практикуме	24
Тема: Численное решение и его анализ одной из задач по физической химии. Возможности символьных вычислений в Mathcad.	24
Тема: Численное решение системы дифференциальных уравнений, описывающей некоторую кинетическую схему реакций.	30
Методические указания и примеры решения типовых задач	40
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины ...	73
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины	74

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» входит в базовую часть математического и естественно-научного цикла основной образовательной программы (ООП) по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ». Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой физической химии.

Содержание дисциплины охватывает, современные методы вычислений на примерах решения расчетных задач преимущественно по физхимии, а также основы поиска научной информации в области химии.

Дисциплина предназначена для повышения компьютерной грамотности у студентов-химиков, нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-10, ОК-11, ОК-12, ОК-15 профессиональных компетенций: ПК-2, ПК-3, ПК-8.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: практические занятия (практикум), самостоятельная работа студента.

Оценкой прохождения дисциплины является зачет.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля: Формой текущего контроля являются учет посещаемости занятий, своевременная сдача заданий.

Итоговый контроль. Зачет студент получает после правильного выполнения и сдачи преподавателю всех 5-ти заданий в виде электронных файлов: 1-е задание - отчет в текстовом формате, 2, 3, 4-е – работающие файлы Mathcad, Mathematica, Origin, ..., 5-е – работающие файлы COMSOL, Origin.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, 72 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 32 часа практических занятий, а также 40 час самостоятельной работы студентов.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» имеет своей целью ознакомить студентов с возможностями современных вычислительных систем применительно к проведению разнообразных расчетов в области физической химии. На практических занятиях студенты учатся проводить нетривиальные и громоздкие вычисления, численно решать системы уравнений, не имеющих аналитических решений, проводить численное решение систем ДУ, описывающих кинетику протекания химических реакций. Провести подобные расчеты вручную практически невозможно, однако с

подобными задачами очень часто приходится иметь дело в повседневной научной работе. Студенты не просто решают какие-то конкретные задачи, но и анализируют решения, строя зависимости результатов от исходных параметров. Это позволяет гораздо лучше разобраться в сути моделируемого процесса.

Отдельная часть курса посвящена поиску информации в Интернете, что является еще одной из самых важных сфер применения компьютеров в современной научной деятельности.

Основной целью освоения дисциплины является освоение студентами навыков практической работы с современными вычислительными системами, проведения компьютерного моделирования и численного исследования процессов и явлений физической химии, поиска научной информации в Интернете.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» входит в базовую часть математического и естественно-научного цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Высшая алгебра (многочлены, векторы, матрицы, системы уравнений);
- Математический анализ (интегральное и дифференциальное исчисление, ряды, пределы, обыкновенные дифференциальные уравнения, дифференциальные уравнения с частными производными);
- Теории вероятностей и математическая статистика (случайные величины, плотность распределения, определение доверительных интервалов и дисперсии для вероятности события, статистическая проверка гипотез. Критерий χ^2 , регрессионный анализ, линейная регрессия, метод наименьших квадратов);
- Физика (момент инерции, колебания, кулоновское взаимодействие, дифракция, статистическая физика);
- Квантовая механика (волновая функция, уравнение Шредингера, теория возмущений);
- Физическая химия (строение и свойства атома, природа химической связи, химическое равновесие, химическая реакция, понятия о кинетике и термодинамике реакций, кислотно-основные равновесия);
- Строение вещества (электронные конфигурации атомов и ионов, гибридизация, электронные переходы);

- Химическая кинетика (основные понятия, закон действующих масс, формальная кинетика простых и сложных реакций, методы определения кинетических параметров из экспериментальных данных, кинетика реакций в открытых системах, теория столкновений, расчет константы скорости по теории активированного комплекса, особенности кинетики реакций в конденсированных средах, цепные и автокаталитические реакции, кинетика гомогенных и гетерогенных реакций);
- Химическая термодинамика (химическое равновесие в гомогенных, гетерогенных, идеальных, неидеальных системах, растворах, статистическое описание идеальных газов);
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК);
Результаты освоения дисциплины «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» используются в следующих дисциплинах данной ООП:
 - Химическая кинетика;
 - Строение вещества;
 - Химическая термодинамика;

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений»:

общекультурные компетенции:

- умение логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь **(ОК-5)**;
- использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования **(ОК-6)**;
- умение работать с компьютером на уровне пользователя и способность применять навыки работы с компьютером как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности **(ОК-7)**;
- владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыки работы с компьютером как средством управления информацией **(ОК-9)**;
- способность работать с информацией в глобальных компьютерных сетях **(ОК-10)**;
- владение развитой письменной и устной коммуникацией, включая иноязычную культуру **(ОК-11)**;

- владение одним из иностранных языков (преимущественно английским) на уровне чтения научной литературы и навыков разговорной речи (**ОК-12**);
- способность в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (**ОК-15**)

профессиональные компетенции:

- владение основами теории фундаментальных разделов неорганической, органической, физической химии (**ПК-2**);
- способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (**ПК-3**);
- владение методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (**ПК-8**).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- уметь использовать программное обеспечение компьютеров для планирования химических исследований, анализа экспериментальных данных и подготовки научных публикаций;
- уметь проводить на компьютере численные расчеты физико-химических параметров с учетом их размерности, выполнять численное дифференцирование и интегрирование, численно решать системы уравнений, представлять графически результаты расчетов;
- уметь численно решать системы дифференциальных уравнений, проводить анализ их решения в зависимости от параметров, находить особые точки решения;
- владеть основами символьных вычислений: преобразование выражений, дифференцирование, интегрирование, определять собственные значения и собственные векторы матриц в символьном виде, либо численно;
- иметь представление о современных методах решения систем дифференциальных уравнений в частных производных, моделирующих реальные физико-химические процессы;
- ориентироваться в способах поиска научной информации в Интернете: специализированные поисковые системы, базы данных, составлять корректные поисковые запросы.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы, всего 72 академических часа.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)		Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)
				Практические занятия	Самостоятельная работа	
1.1	Поиск научной информации в Интернете	6	1-3	6	8	Отчет
1.2	Введение в Mathcad		4-5	4	4	Файл Mathcad, Excel
1.3	Численное и символьное решение задач по физической химии		6-8	6	8	Файл Mathcad, Mathematica
1.4	Моделирование кинетики химических реакций		9-12	8	10	Файл Mathcad, Mathematica
1.5	Численный анализ экспериментальных данных		13-14	4	6	Файл Mathcad, Origin
1.6	Моделирование процессов тепло-массопереноса с учетом химической реакции		15-16	4	4	Файл COMSOL Multiphysics
Итого			16	32	40	Зачет

Рабочий план

Тема	Неделя	Темы занятий
Поиск научной информации в Интернете	ФЕВРАЛЬ 1-3 неделя	Тема 1. Основы поиска научной информации в Интернете Практическое занятие 1-2. Поиск научной информации. Практическое занятие 3. Написание отчета.

Введение в Mathcad	4 неделя МАРТ 1 неделя	Тема 2. Введение в Mathcad. Практическое занятие 4-5. Расчет термодинамических параметров некоторого вещества. Знакомство с основами Mathcad: Переменные, функции, интегрирование, построение графиков, обмен данными между Mathcad и Excel.
Численное и символьное решение задач по физической химии	2-4 неделя	Тема 3. Численное и символьное решение систем уравнений. Практическое занятие 6-8. Численное решение и его анализ одной из задач по физической химии. Возможности символьных вычислений в Mathcad.
Моделирование кинетики химических реакций	АПРЕЛЬ 1-4 неделя	Тема 4. Численное решение систем дифференциальных уравнений в Mathcad. Символьные вычисления в Mathematica. Практическое занятие 9-12. Численное решение системы дифференциальных уравнений, описывающей некоторую кинетическую схему реакций.
Численный анализ экспериментальных данных	МАЙ 1-2 неделя	Тема 5. Аппроксимация табличных данных, определение значений и точности параметров аппроксимирующих функций. Определения параметров предполагаемой кинетической схемы из экспериментальных данных. Практическое занятие 13-14. Определение параметров кинетической схемы, наилучшим образом описывающих экспериментальные данные. Аппроксимация экспериментальных данных.
Моделирование процессов тепло-массопереноса с учетом химической реакции	МАЙ 3-4 неделя	Тема 6. Численное решение систем дифференциальных уравнений в частных производных в COMSOL Multiphysics. Практическое занятие 15-16. Моделирование процессов тепло-массопереноса с учетом химической реакции в COMSOL Multiphysics.

Программа курса

Тема 1. Поиск научной информации в Интернете

Специализированные поисковые системы для поиска научной информации: Scirus, SciFinder, Scopus, WebOfKnowledge, scholar.google.com, Интернет ресурсы с научной периодикой: elibrary.ru, www.sciencedirect.com, pubs.acs.org, Базы данных: webbook.nist.gov, www.webelements.com, www.chemspider.com, Патентные базы данных: ep.espacenet.com, patents.uspto.gov, www.ipdl.jpo.go.jp,

Основные возможности поисковых систем и правила составления запросов.

Тема 2. Введение в Mathcad

Mathcad как мощная система для численных и аналитических расчетов, обладающая свойством WYSIWYG (What You See Is What You Get, - «что видишь, то и получишь»). Переменные различных типов, использование размерностей, функции, интегрирование, построение графиков, обмен данными между Mathcad и Excel.

Тема 3. Численное и символьное решение систем уравнений в Mathcad.

Конструкция Given ... Find, начальные параметры, логические соотношения, особенности задания уравнений. Численное решение систем системы уравнений в зависимости от параметра. Построение графиков решения. Элементы программирования в Mathcad.

Тема 4. Численное решение систем дифференциальных уравнений в Mathcad. Символьные вычисления в Mathematica.

Способы решения систем дифференциальных уравнений в Mathcad. Функции для решения систем дифференциальных уравнений: odesolve, Rkadapt, Возможности решения систем дифференциальных уравнений в зависимости от параметра.

Тема 5. Аппроксимация табличных данных. Определение значений и точности параметров аппроксимирующей функции или модели, заданной системой ДУ.

Аппроксимация данных методом наименьших квадратов. Функция genfit() в Mathcad. Аппроксимация данных в Origin. Определение параметров модели, заданной системой дифференциальных уравнений. Расчет средних квадратичных ошибок параметров модели, критерия Пирсона (χ^2), коэффициента детерминации (R^2).

Тема 6. Численное решение систем дифференциальных уравнений в частных производных в COMSOL Multiphysics.

Введение в COMSOL Multiphysics на примере расчета цилиндрического реактора. Решение системы уравнений в частных производных: массопереноса, теплопереноса, диффузии, кинетических уравнений.

Программа практических занятий

Практическое занятие 1-3. Поиск научной информации. Написание отчета.

Студенты самостоятельно или с помощью преподавателя формулируют задачу по поиску научной информации исходя из собственных интересов или нужд. Результаты поиска информации оформляются в виде отчета. Отчет пишется в произвольной форме, однако в нем должны содержаться следующие материалы:

1. Вводная часть. Общие сведения.
2. Введение в суть проблемы. Мотивация поиска данной информации.
3. Результаты поиска с использованием как минимум двух специализированных научных информационных ресурсов, список которых приведен на Интернет-ресурсе практикума.
4. Описание итоговых результатов поиска.

Практическое занятие 4-5. Расчет термодинамических параметров некоторого вещества. Знакомство с основами Mathcad: переменные, функции, интегрирование, построение графиков, обмен данными между Mathcad и Excel.

Расчет зависимостей $C_p(T)$, $S(T)$, $\Delta H(T)$, $\Delta G(T)$ для некоторого неорганического соединения исходя из данных

1. Краткий справочник физико-химических величин (ред. А.А. Равдель, А.М. Пономарева)
2. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
3. Thermochemical data of pure substances (I. Barin) 3ed 1995 Wiley-VCH (Необходимо выбрать неорганическое вещество, данные для которого присутствуют во всех трех справочниках).

Практическое занятие 6-8. Численное решение и его анализ одной из задач по физической химии. Возможности символьных вычислений в Mathcad.

Решение задачи по термодинамике, квантовой химии, кинетике и т.п., которая сводится к системе уравнений, которые не решаются аналитически (или решается очень сложно).

Практическое занятие 9-12. Численное решение системы дифференциальных уравнений, описывающей некоторую кинетическую схему реакций.

Расчет системы дифференциальных уравнений и анализ решения в зависимости от параметра. Символьное вычисление собственных значений системы дифференциальных уравнений. Знакомство с возможностями символьного решения систем дифференциальных уравнений в Mathematica.

Практическое занятие 13-14. Определения параметров предполагаемой кинетической схемы, наилучшим образом описывающих экспериментальные данные. Аппроксимация экспериментальных данных.

Определение констант скоростей реакции, протекающей по известной кинетической схеме, исходя из экспериментальных данных о зависимости концентрации веществ от времени. Определение средних квадратичных ошибок (standard error) найденных констант скоростей реакций, вычисление других параметров аппроксимации. Сравнение результатов, полученных в Mathcad и Origin.

Практическое занятие 15-16. Моделирование процессов тепло-массопереноса с учетом химической реакции в COMSOL Multiphysics.

Исследование протекания химической реакции в цилиндрическом реакторе с помощью модели реализованной в COMSOL Multiphysics – системе для решения систем взаимосвязанных уравнений в частных производных, описывающих процессы массопереноса, теплопереноса, диффузии, кинетических уравнений. Влияние соотношения реагентов на входе в реактор, температуры стенок реактора

Дополнительное задание

Исследовать идеализированную дискретную клеточную 2D модель колебательной реакции $A + B \xrightarrow{k_1} 2A$, $B + C \xrightarrow{k_2} 2B$, $C + A \xrightarrow{k_3} 2C$, учитывающую диффузию веществ. Считать, что концентрация веществ в клетке через каждый шаг по времени изменяется согласно следующим выражениям:

$$A_{i+1} = A_i + A_i(k_1 B_i - k_3 C_i),$$

$$B_{i+1} = B_i + B_i(k_2 C_i - k_1 A_i),$$

$$C_{i+1} = C_i + C_i(k_3 A_i - k_2 B_i),$$

где A_i , B_i , C_i – средняя концентрация



веществ в 9-ти клетках: самой клетке + 8-ми ее окружающих на предыдущем шаге.

(Базовая версия программы, реализованная в MATLAB, находится на Интернет-ресурсе практикума.)

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий

Основу практикума составляет практическая работа студентов с современными вычислительным программным обеспечением, а также работа с научными поисковыми системами и базами данных в сети Интернет. В ходе практикума студенты выполняют 6 заданий на различные темы. Результат выполнения задания представляет собой файл, созданный в Mathcad, Origin, Mathematica, COMSOL Multiphysics, MATLAB, Excel, Word,... содержащий решение задания.

Перед выполнением каждого задания преподаватель читает краткую лекцию, в которой излагает необходимые сведения для его успешного выполнения. Как показывает опыт, дальнейшее освоение программных средств наиболее эффективно происходит, если студент начинает работать с ними самостоятельно, используя уже готовые решения аналогичных задач, подготовленные преподавателями, а также хэлпа к программам и другие руководства, которые в изобилии имеются в Интернете. Преподаватель осуществляет индивидуальную работу с каждым студентом, помогая быстрее освоить программные средства, исправить ошибки, указать на наиболее эффективный способ решения задачи.

Задания подобраны так, чтобы охватить все основные вычислительные задачи, с которыми приходится сталкиваться студентам и научным сотрудникам при обучении и дальнейшей работе в научных учреждениях. Формулировки задач максимально близко соответствуют темам, которые студенты изучают на других курсах, оказывая студентам существенную помощь в их освоении.

Отличительной особенностью курса является то, что студенты могут выполнять задания дома на персональных компьютерах, получать консультации и обмениваться файлами по Интернету.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» является контроль посещаемости занятий, сдача заданий в срок.

Всего в течение семестра студент должен сдать 6 заданий, охватывающих весь материал практикума и посетить не менее 50 % занятий.

Учебно-методическое обеспечение дисциплины: при выполнении заданий практикума студенты могут использовать рекомендованные преподавателем литературные источники, Интернет-ресурсы, программное обеспечение, примеры решения заданий и другие вспомогательные материалы, выложенные на Интернет-ресурсе практикума: <http://sites.google.com/site/nsutvs>.

Основы поиска научной информации в Интернете

Информационно-поисковые системы и базы данных

Непрерывный рост химической информации еще в 19 веке вызвал необходимость ее периодической систематизации. Первой работой, систематизирующей данные по известным химическим соединениям, стал справочник, выпущенный профессором Гейдельбергского университета Л. Гмелиным в 1817 г. Справочник содержал информацию по всем элементам и соединениям, известным на момент издания.

Одним из первых классификаторов органических соединений стал справочник профессора Петербургского технологического института Ф.Ф. Бейльштейна. Первое издание появилось в 1881 году в двух томах: на 2200 страницах оно содержало информацию о 1500 соединениях. В основу классификации соединений положена структурная формула. Последнее, четвертое, издание справочника, выходящее с 1918 по 1998 год, включает 503 тома (более 440 тысяч страниц). Справочник состоит из основной серии (31 том, 1918—1940), включающей сведения о 144 тыс. соединений и охватывающей литературу по 1910 год, и шести дополнительных (на немецком и английском языках). В настоящее время справочник представляет собой электронную базу данных, права на которую принадлежат компании Elsevier, а доступ осуществляется через систему Reaxys.

Перечисленные справочники нужны для классификации непосредственно химических соединений и их свойств. Для ознакомления химиков с кратким содержанием новых научных статей были созданы специализированные реферативные журналы. Первый химический реферативный журнал Chemisches Zentralblatt появился в 1830 г. На сегодняшний день самым известным реферативным журналом является Chemical Abstracts Service (CAS), издаваемый американским химическим обществом с 1907 г. (До 1956 года CA (Chemical Abstracts), после CAS (Chemical Abstracts Service) (<http://www.cas.org>)).

Появление компьютерных технологий существенно ускорило движение химической информации от «производителя» к «потребителю». Компьютер позволил проводить классификацию огромного количества химических данных, быстро выполнять поиск нужного материала. Компания «Chemical Abstract Service» (CAS) начала компьютеризацию CAS в далеком 1966 г. В 2012 году в базах данных CAS содержались сведения более чем о 68 миллионах органических и неорганических соединений и более 45 миллионах реакций, причем это количество соединений ежедневно увеличивается на 15000 (~ 6 каждую секунду), а количество реакций растет с в 2 раза большей скоростью (<http://www.cas.org/products/scifinder/content-details>).

Специалист-химик должен уметь находить нужную информацию в океане химических знаний. Для этого созданы специализированные виртуальные инструменты - информационно-поисковые системы (ИПС). ИПС – это компьютерная система, предназначенная для хранения и поиска информации. Основными функциями ИПС являются хранение и сортировка больших объемов специальной информации, поиск и вывод требуемой информации, в удобном для пользователя виде.

Для хранения информации используют специальные базы данных (БД). База данных представляет собой структурированную систему записей, несущих необходимую информацию о документах. Запись разделена системой полей. В одном из полей обычно содержится специальный индекс, предназначенный для однозначной идентификации записи в базе данных. Каждое новое вещество, попадающее в компьютерную базу химических соединений, также получает свой индивидуальный индекс, по которому оно однозначно и быстро идентифицируется ИПС. Например, в базе данных Registry (принадлежащей CAS) каждому веществу присваивают уникальный идентификационный номер - CAS registry number. В настоящее время практически все ИПС имеют возможность поиска соединений по регистрационному номеру CAS, поскольку БД Registry является крупнейшим хранилищем записей об известных химических соединениях.

Химические базы данных могут быть условно разделены на группы по типу хранимой информации: библиографические, реферативные, полнотекстовые, базы данных химических структур и реакций, а также фактографические базы данных.

Библиографические БД содержат данные обычных библиографических описаний (авторы, название, место публикации, год). Реферативные базы данных помимо библиографической информации содержат рефераты научных работ.

Реферативные и полнотекстовые БД

Наиболее крупным ресурсом реферативных данных по химии являются база данных Chemical Abstracts plus (CAplus). CAplus охватывает мировую литературу по всем областям химии, биохимии и химической технологии, содержит около 36 миллионов ссылок. Источниками базы данных являются журналы (более 10000 наименований), патентные документы более 60 национальных патентных ведомств и девяти международных патентных организаций, технические отчеты, книги, труды конференций и диссертации. Обновление информации в Chemical Abstracts plus происходит ежедневно. Для пользователей доступ к данным CAplus осуществляется, например, через поисково-информационные системы SciFinder, STN.

Крупнейшей общенаучной библиографической и реферативной базой данных является БД «Scopus». Она индексирует 18500 названий научных изданий по естественно-научным, техническим, медицинским и гуманитарным наукам, 340 книжных серий, около 5 миллионов трудов конференций (<http://www.info.sciverse.com/scopus/scopus-in-detail/facts>). Разработчиком и владельцем Scopus является издательская корпорация Elsevier. Поисковый аппарат SCOPUS интегрирован с поисковой системой Scirus. По состоянию на 2012 г. Scopus включает 47 млн. записей и согласно объявленной стратегии издательства Elsevier, должна стать наиболее полным реферативным ресурсом по научной литературе.

Интернет-платформа Web of Knowledge (<http://apps.webofknowledge.com/>) компании Thomson Reuters предоставляет доступ к большому количеству научных рефератов а также рассчитывает наукометрические характеристики деятельности ученых, такие, как цитируемость статей и количество публикаций конкретного автора, импакт-факторы журналов. Web of Knowledge индексирует около 23000 научных журналов, содержит сведения более чем о 23 миллионах патентов и 110 тысячах сборников конференций. На платформе доступен сервис Endnote Web, облегчающий работу по составлению и редактированию списка литературы при подготовке статей.

Полнотекстовые базы данных содержат полные тексты публикаций, таких как статьи и патенты. Большой популярностью среди научных работников пользуется база данных Science Direct. Этот интернет ресурс содержит данные по научно-технической и медицинской информации и занимает 25% мирового рынка научных публикаций. Science Direct обеспечивает всесторонний охват литературы из всех областей науки, предоставляя доступ более чем к 2500 наименований журналов и более 11000 книг из коллекции издательства Elsevier, а также огромному числу журналов, опубликованных престижными научными сообществами. Помимо этого система позволяет переходить по ссылкам к содержанию

работ в областях науки, техники и медицины, опубликованных в других издательствах.

Одна из крупнейших российских баз данных - БД ВИНТИ РАН (<http://www.viniti.ru>) издается **Всероссийским институтом научной и технической информации**. Эта политематическая база данных включает 28 тематических фрагментов по естественным и техническим наукам и содержит более 20 миллионов документов. Информация в БД накапливается с 1981 года, пополнение документами происходит ежемесячно, и за год добавляется около 1 млн. документов.

Крупнейший российский информационный портал в области науки, технологии и медицины - электронная библиотека eLIBRARY.RU (<http://elibrary.ru>), содержит рефераты и полные тексты более 15 млн научных статей и публикаций из более чем 32000 журналов. На платформе eLIBRARY.RU доступны полные тексты более 2500 российских научно-технических журналов, причем половина из них - в открытом доступе.

Выбор базы данных зависит от поставленной задачи. Если необходимо выполнить поиск сугубо химической информации – целесообразно сначала воспользоваться, информационно-поисковой системой SciFinder. В случае, когда необходима более общая информация, то помогут Scopus, Web of Knowledge, Science Direct. Стоит помнить, что перечисленные источники содержат сведения не о всей русскоязычной научной литературе. Рефераты и полные тексты российских научно-технических журналов преимущественно доступны в отечественной базе данных ВИНТИ РАН и электронной библиотеке eLIBRARY.RU

Патентные БД

Полные тексты патентов пользователь может найти, например, в материалах базы данных USPTO Patent Full-Text Databases Американского патентного ведомства (<http://www.uspto.gov/patents/process/search/index.jsp>), а также Espacenet (<http://worldwide.espacenet.com/>) в которой кроме патентов США, представлены патенты Японии, Европейского патентного ведомства (ЕРО - European Patent Office), Всемирной организации интеллектуальной собственности (WIPO - World Intellectual Property Organization) и других стран.

Информацию по российским патентам находится на сайте Федерального института промышленной собственности (<http://www1.fips.ru>).

Периодически появляются новые базы данных, основанные на различных технологиях поиска и способах систематизации патентной информации, которые позволяют быстрее найти требуемую информацию.

Одна из таких систем Prior IP расположена по адресу (<http://www.prior-ip.com>).

Базы данных химических структур и реакций

Базы данных химических структур и химических реакций позволяют провести поиск интересующих веществ по структурной формуле или ее фрагменту. Обычно ввод искомой структуры осуществляется через специальный апплет. В качестве примера крупнейшей структурной базы данных можно привести CAS REGISTRY (более 68 млн. соединений на 2012 год), крупнейшая база данных реакций – CAS REACT (более 45 млн. реакций). Созданная в 1995 году информационно-поисковая система SciFinder (<https://scifinder.cas.org>) позволяет проводить поиск в обеих базах данных. Кроме того, SciFinder интегрирована с реферативной базой CАplus, базами данных CHEMLIST, CHEMCATS и MEDLINE, что делает ее универсальным средством для поиска и работы с химической информацией. Руководство по работе со SciFinder на русском языке можно найти веб-странице курса.

Для химиков-синтетиков может оказаться полезной база структурного поиска Reaxus, образованная объединением трех крупных баз данных (Beilstein, Gmelin и базы данных PatentChemistry). Помимо структурной информации, Reaxus включает в себя данные по химическим реакциям, физико-химическим свойствам веществ, соответствующие библиографические данные, информацию по планированию синтезов химических соединений, а также экспериментальные процедуры из выбранных журналов и патентов. Reaxus позволяет проводить поиск по типу реакции и роли в ней вещества – (реагент, продукт, растворитель или катализатор) (http://elsevierscience.ru/files/pdf/Reaxys_Guide_Russ.pdf).

Sci Finder и Reaxus являются крупнейшими специализированными информационно-поисковыми системами по химии. Обе ИПС используют различные базы данных, поэтому совместное использование SciFinder и Reaxus повышает вероятность нахождения нужной информации.

Среди баз данных с возможностью структурного поиска стоит упомянуть БД ChemSpider (<http://www.chemspider.com>). Она содержит структурную, фактографическую информацию более чем о 26 миллионах молекул и открыта для всех пользователей.

Фактографические базы данных

Фактографические базы данных содержат, как правило, справочную числовую информацию по свойствам веществ – например, термодинамическим, спектральным и другим. В таких базах данных возможен поиск веществ по молекулярным формулам, тривиальным, торговым и химическим названиям.

Для поиска точных значений физико-химических величин для различных соединений можно пользоваться БД National Institute of Standards and Technology (NIST) - NIST ChemistryWebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>). NIST является одним из наиболее авторитетных поставщиков научной справочной информации.

Необходимую информацию по строению неорганических соединений можно найти в базе данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), издаваемой FIZ Karlsruhe— Leibniz Institute for Information Infrastructure совместно с National Institute of Standards and Technology. ICSD содержит кристаллографические, рентгеновские данные для большого количества неорганических кристаллических структур, в том числе для чистых элементов, минералов, металлов и интерметаллических соединений (<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>).

Японская база данных AIST (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi) содержит спектральные данные (ЯМР, ИК, УФ) для многих органических соединений, причем все пользователи интернета имеют бесплатный доступ к этим данным.

Различные физико-химические свойства веществ и материалов представлены в одной из самых крупных материаловедческих баз данных Springer Materials The Landolt-Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com/navigation/index.html>).

Доступ к более чем двумстам специализированных баз данных, перечень которых доступен, например, здесь: <http://www.cas.org/products/stn/dbss>, предоставляет международная сеть научно-технической информации STN International.

Универсальные поисковые системы

Для быстрого обзорного поиска научной информации удобно использовать универсальные поисковые системы: Scirus и Google Scholar.

Scirus (<http://www.scirus.com>) – поисковая система, осуществляющая полнотекстовый поиск по статьям журналов большинства крупных издательств (порядка 17 млн. статей), статьям в крупных архивах статей и препринтов, научным ресурсам Internet (250 млн. проиндексированных страниц).

Google Scholar или Google Академия (<http://scholar.google.ru>) - поисковая система по научной литературе. Включает статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публикации на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций. Ищет статьи, в том числе и на русском языке. Кроме того, Google Scholar рассчитывает индекс цитирования публикаций и позволяет находить статьи, содержащие ссылки на те, что уже найдены.

"Социальные" сети для ученых – системы управления библиографической информацией

В процессе поиска научной информации приходится работать с множеством различных источников: статьи, патенты, базы данных, другие Интернет-ресурсы. Сохранять, систематизировать найденные источники информации, а также проводить совместную работу по ее поиску и обмену ссылками через интернет между коллегами, работающими над общим проектом, помогают системы управления библиографической информацией. Наиболее известные из них Mendeley (www.mendeley.com), Zotero (www.zotero.org) и EndNote Web (www.myendnoteweb.com).

Заключение

В заключение данного краткого обзора по информационно-поисковым системам и базам данным приведем простые, но полезные практические рекомендации из пособия А.А. Рагойша, Поиск химической информации в Интернете. Минск. БГУ. 2007, позволяющие увеличить скорость и повысить эффективность поиска информации:

- При составлении поискового запроса предварительно стоит ознакомиться с содержанием нескольких статей по выбранной тематике, выбрать характерные термины, и использовать их в запросе. Тогда найденная информация будет более точно соответствовать вашему вопросу.
- Запрос должен содержать как можно меньше терминов, широких по смыслу. Такие термины увеличивают список результатов поиска и существенно затрудняют сортировку по релевантности.
- Химической информации очень много. Поэтому лучше использовать ступенчатый алгоритм поиска: сначала провести поиск в поле названий статей (Title). Если нужная информация не найдена – в поле анализируемых полей добавить рефераты (Title, Abstract). Если же и в этом случае результаты запросов не удовлетворяют пользователя, стоит провести поиск в полных текстах статей (Full-text).
- Получив излишне длинный список результатов поиска, не надо сразу менять запрос; стоит бегло посмотреть результаты в начале списка – может быть, там имеется нужная информация, т.к. поисковые системы стараются в начале давать ссылки на наиболее важные, посещаемые, цитируемые и т.д. источники информации.

Пример выполнения задания

Задание: Найти информацию о процессе дегидрирования водного сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot nH_2O$ и термического разложения $VOSO_4$
Водная часть. Общие сведения.

Кристаллогидраты - кристаллы, содержащие молекулы воды и образующиеся, если в кристаллической решётке катионы образуют более прочную связь с молекулами воды, чем связь между катионами и анионами в кристалле безводной соли. Многие соли, а также кислоты и основания выпадают из водных растворов в виде кристаллогидратов. Типичным кристаллогидратами являются многие природные минералы, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизационная вода обычно может быть удалена нагреванием, при этом разложение кристаллогидрата часто идёт ступенчато; так, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (синий) выше 105°C переходит в тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (голубой) при 150°C в моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (белый); полное обезвоживание происходит выше 250°C .

Введение в суть проблемы. Мотивация поиска данной информации.

Соединения ванадия играют важную роль как катализаторы различных химических превращений. При приготовлении катализаторов в качестве прекурсора иногда используют раствор сульфата ванадила, которым пропитывают носитель. Для осмысленного синтеза катализаторов необходимо знать, в каких условиях и через какие стадии происходит дегидрирование водного сульфата ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и термическое разложение VOSO_4 .

Результаты поиска

Scirus

Прежде всего, воспользуемся общедоступной научной поисковой системой Scirus. При этом надо иметь ввиду, что слово сульфат имеет две формы написания: американскую *sulfate* и британскую *sulphate*. Оказывается, Scirus не считает эти две формы синонимами и выдает на запросы, в которых слово *sulfate* заменено на *sulphate*, заметно различающиеся результаты.

Запрос	Общее количество результатов	Количество ссылок на научные статьи	Полезные статьи
"vanadyl sulfate" dehydration	354	92	[JSSC1982]
"vanadyl sulphate" dehydration	118	48	-
"vanadyl sulfate" decomposition	688	208	[JSSC1982]
"vanadyl sulphate" decomposition	247	123	[TA1990], [TA1981]
VOSO4 decomposition of hydrated	84	18	[JSSC1982]
VOSO4 decomposition	316	84	[JSSC1982]

Наиболее полезными оказались следующие статьи:

- [JSSC1982] Schneider, R., J.R. Guenter, and H.R. Oswald, *Thermal dehydration and structural models of two new vanadyl sulfate hydrates*. J. Solid State Chem., 1982. **45**(1): p. 112-118.
- [TA1990] Youssef, N.S., A.N. Mahdy, and M.F. Abadir, *Thermal decomposition in air of hydrated vanadyl sulfate*. Thermochim. Acta, 1990. **157**(1): p. 155-161.
- [TA1981] Udupa, M.R., *Thermal decomposition of vanadium oxysalts*. Thermochemica Acta, 1981. **51**(2-3): p. 169-173.

В данных статьях оказалась тоже интересная информация, хотя и не относящаяся непосредственно к поставленному заданию.

- [EA2004] D'Elia, L.F., L. Rincón, and R. Ortiz, *Test of vanadium pentoxide as anode for the electrooxidation of toluene: A theoretical approach of the electrode process*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(1): p. 217-224.

[TA1992] David, H.L., et al., *Thermal decomposition of vanadyl Schiff-base compounds*. *Thermochimica Acta*, 1992. **202**(0): p. 45-50.

SciFinder

SciFinder в отличие от Scirus при использовании sulphate ищет также записи с американским вариантом этого слова sulfate, поэтому анализируем результаты поиска по запросам со словом sulphate, на которые Scirus давал наибольшее количество результатов

Запрос	Количество ссылок	Количество ссылок на научные статьи	Полезные статьи
"vanadyl sulphate" dehydration	12	11	[JSSC1982], [TA1990]
"vanadyl sulphate" decomposition	41	31	[TA1990], [JTAC2007], [JACS1995], [NS1981]

В результате удается найти еще три статей, в которых имеется информация, непосредственно относящаяся к поставленной задаче.

[JTAC2007] Vlaev, L.T., V.G. Georgieva, and S.D. Genieva, *Products and kinetics of nonisothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds*. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007. **88**(3): p. 805-812.

[JACS1995] Lawton, S.A. and E.A. Theby, *Synthesis of vanadium oxide powders by evaporative decomposition of solutions*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995. **78**(1): p. 104-108.

[NS1981] Taniguchi, M., Y.M. Ham, and M. Wakihara, *Thermal decomposition of vanadium oxide sulfate (VOSO₄)*. *Netsu Sokutei*, 1981. **8**(1): p. 6-13.

SciFinder также указал на несколько статей с многообещающими названиями и аннотациями.

Kunaev, A.M., et al., *Study of the thermolysis of inorganic vanadium compounds*. *Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR*, 1979(8): p. 29-35.

Pogrebnaia, V.L., L.A. Boichuk, and A.V. Baranov, *Thermal decomposition of vanadyl sulfate*. *Tr. Krasnodar. Politekh. Inst.*, 1971. **№. 40**: p. 185-9.

Tudo, J., M. Tudo, and G. Laplace, *Double sulfates of vanadyl and ammonium*. *Rev. Chim. Miner.*, 1971. **8**(6): p. 841-850.

Tudo, J., *Vanadyl sulfate and its reduction by hydrogen sulfide: vanadium sulfides*. *Rev. Chim. Minerale*, 1965. **2**(1): p. 58-117.

Roch, J., *Measurement of the susceptibilities of vanadyl sulfate and its thermal decomposition products*. *Compt. rend.*, 1959. **249**: p. 56-8.

Roch, J., *Thermal decomposition of vanadyl sulfate*. *Compt. rend.*, 1959. **248**: p. 3549-3551.

Neumann, B. and A. Sonntag, *Decomposition pressures of nitrates and sulfates. II. Vanadyl sulfate and lead nitrate*. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1933. **39**: p. 799-806.

К сожалению, через интернет эти материалы либо оказались недоступны, либо вовсе отсутствовали.

Описание итоговых результатов поиска

Итак, в результате проведенного поиска были получены следующие данные:

[TA1990]

Исходное вещество	T, °C	Продукт
VOSO ₄ ·4H ₂ O	140-170	VOSO ₄ ·3H ₂ O + H ₂ O
VOSO ₄ ·3H ₂ O	170-220	VOSO ₄ ·H ₂ O + 2H ₂ O
VOSO ₄ ·H ₂ O	250-320	VOSO ₄ + H ₂ O
2VOSO ₄	>540	V ₂ O ₅ + SO ₂ + SO ₃

[JSSC1982]

Исходное вещество	T, °C	Продукт	T, °C	Продукт	T, °C	Продукт
VOSO ₄ ·3H ₂ O (o'rhombic)	100-210	VOSO ₄ ·2H ₂ O	250-340	α-VOSO ₄		
VOSO ₄ ·3H ₂ O (monocl.)	90	VOSO ₄ ·H ₂ O	190	α-VOSO ₄		
VOSO ₄ ·3H ₂ O (monocl.)	90	VOSO ₄ ·H ₂ O	230	α-VOSO ₄		

VOSO ₄ ·3H ₂ O (monocl.)	50-130	VOSO ₄ ·H ₂ O (o'rhombl.)	170	VOSO ₄ ·2H ₂ O	230	α-VOSO ₄
--	--------	---	-----	--------------------------------------	-----	---------------------

[JTAC2007]

Исходное вещество	T, °C	Продукт	T, °C	Продукт	T, °C	Продукт
2(VOSO ₄ ·2H ₂ O)	150	2VOSO ₄	265	V ₂ O ₄ (SO ₄)	600	V ₂ O ₅
2VOSO ₄			300	V ₂ O ₄ (SO ₄)	605	V ₂ O ₅

[JACS1995]

Исходное вещество	T, °C	Продукт	Прим.
VOSO ₄ ·3H ₂ O	100	VOSO ₄	N ₂
VOSO ₄	350-580	V _x O _y + VOSO ₄	N ₂
VOSO ₄	580	V ₆ O ₁₃ (+ V ₂ O ₄)	N ₂
VOSO ₄	740	V ₂ O ₄ (+ V ₆ O ₁₃)	N ₂
VOSO ₄	740	V ₂ O ₄	N ₂ + H ₂ (>10%)
VOSO ₄	580	V ₂ O ₅	Air

[NS1981]

Исходное вещество	T, °C	Продукт	Прим.
2VOSO ₄	490-520	V ₂ O ₅ + SO ₂ + SO ₃	N ₂
2VOSO ₄	450-500	V ₂ O ₅ + SO ₂ + SO ₃	N ₂ + O ₂
VOSO ₄	570-591	½V ₂ O ₄ + SO ₃	SO ₂

[TA1981]

Исходное вещество	T, °C	Продукт	Прим.
VOSO ₄ ·5H ₂ O	80-160	VOSO ₄ ·H ₂ O	Ar
VOSO ₄ ·H ₂ O	200-350	VOSO ₄	Ar
VOSO ₄	460-620	V ₂ O ₅	Ar
VOSO ₄	450-650	V ₂ O ₃	H ₂

Из данных можно сделать вывод, что процесс дегидрирования водного комплекса сульфата ванадила существенно зависит от начальных а) количества воды, б) кристаллической структуры, в) текстуры вещества, г) временного температурного профиля нагрева. Однако вне зависимости от этих параметров кристаллогидрат ванадила полностью дегидратируется на воздухе при температуре до 350 °C. При $T \sim 600$ °C сульфат ванадила превращается в оксид V₂O₅ с выделением оксидов серы.

С помощью Scirus удалось найти 3 статьи, содержащих информацию по поставленной задаче.

С помощью SciFinder удалось, найти еще 3 дополнительных статьи и около десятка недоступных через интернет, в которых также может содержаться полезная информация. Тем не менее, на одну из важных статей, выданных Scirus-ом, SciFinder ссылку не дал.

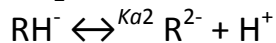
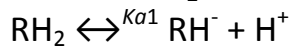
Примеры задач, предлагаемых студентам на практикуме

Тема: Численное решение и его анализ одной из задач по физической химии. Возможности символьных вычислений в Mathcad.

** Звездочкой отмечены задания повышенной сложности.*

RH2_Ka1_Ka2

В буферном растворе с варьируемым pH присутствует двухосновная кислота RH_2 с константами диссоциации K_{a1} , K_{a2} :



Построить зависимости концентраций $[RH_2]$, $[RH^-]$ и $[R^{2-}]$ от pH при некоторых фиксированных K_{a1} , K_{a2} .

* Определить, при каких pH концентрация $[RH^-]$ достигает максимального значения: $[RH^-]_{max}$. Рассчитайте $[RH^-]_{max}$.

** Как должны соотноситься константы K_{a1} , чтобы $[RH^-] \ll [RH_2] + [R^{2-}]$ при любых pH .

CH₄+H₂O

Для реакции паровой конверсии метана



найдите равновесный состав в зависимости от температуры.

Equilibrium_AB_AC

Для системы обратимых реакций $AB \leftrightarrow^{K_1} A + B$, $AC \leftrightarrow^{K_2} A + C$

полагая, что константы равновесия равны некоторым значениям, найдите равновесные концентрации веществ, если вначале присутствовало одинаковое количество веществ AB и AC ($[AB]_0 = [AC]_0$).

Постройте зависимости равновесных концентраций веществ от K_2 :

$[AB]_{eq}(K_2)$,

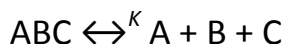
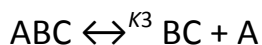
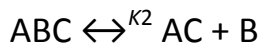
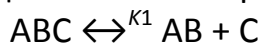
* Подберите функцию аппроксимирующую зависимость $[AB]_{eq}(K_2)$.

Определите наилучшие значения ее коэффициентов с указанием ошибки.

** Что изменится, если добавить обратимую реакцию: $A + B + C \leftrightarrow^K ABC$?

Equil_ABC

Для системы обратимых реакций



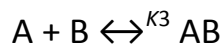
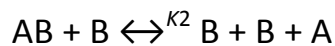
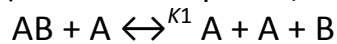
полагая, что константы равновесия равны некоторым значениям, найдите равновесные концентрации веществ, если вначале присутствовало только вещество ABC . Постройте зависимости равновесных концентраций веществ от K .

* Подберите функцию аппроксимирующую зависимость равновесной концентрации $[A]_{eq}(K)$. Определите наилучшие значения ее коэффициентов с указанием ошибки.

** Исследуйте зависимость максимума графика $[ABC](K)$ от K_1 , K_2 , K_3 .

Equil_AB_A_B

Для системы реакций



и некоторых значений констант равновесия K_1 , K_2 и K_3 найдите равновесные концентрации веществ, если $[A]_0 = 2$, $[B]_0 = 1$. Постройте зависимости равновесных концентраций веществ от K_3 .

* Постройте 2D графики равновесных концентраций веществ от (K_1, K_2) при $K_3 = 1$.

** Добавим обратимую реакцию: $A + A \xleftrightarrow{K} A_2$. Пусть $K_1 = K_2 = K_3 = 1$, $[A]_0 > [B]_0 = 1$. Постройте зависимость K от $[A]_0$, при которой равновесные концентрации веществ $[A]$ и $[B]$ будут одинаковы.

LGM

Совместную адсорбцию взаимодействующих молекул двух типов можно описать в рамках решеточной модели с квадратной сеткой. Каждая клетка может быть либо пуста – 0, либо занята молекулой А, либо В. Молекулы могут диффундировать по поверхности. Покрытия молекул А и В равны ϑ_A и ϑ_B , соответственно. Энергии взаимодействия двух соседних молекул АА, АВ, ВВ равны соответственно ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , ϵ_{BB} . Вероятности P_{AA} , P_{AB} , P_{BB} , P_{A0} , P_{B0} , P_{00} , где, например, P_{AB} – вероятность того, что две соседние клетки заняты молекулами А и В определяются выражениями:

$$P_{AA} + P_{AB} + P_{BB} + P_{A0} + P_{B0} + P_{00} = 1$$

$$2P_{AA} + P_{AB} + P_{A0} = 2\vartheta_A$$

$$2P_{BB} + P_{AB} + P_{B0} = 2\vartheta_B$$

$$\frac{P_{AA} P_{BB}}{P_{AB}^2} = \frac{1}{4} e^{-\frac{(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})}{kT}}$$

$$\frac{P_{AA} P_{00}}{P_{A0}^2} = \frac{1}{4} e^{-\frac{\epsilon_{AA}}{kT}}$$

$$\frac{P_{BB} P_{00}}{P_{B0}^2} = \frac{1}{4} e^{-\frac{\epsilon_{BB}}{kT}}$$

[V.P. Zhdanov, "Lattice-gas model for desorption of the adsorbed molecules of two kinds", Surface Science v.111, p.63-79].

Рассчитайте P_{ij} в зависимости от температуры для разных значений ϑ и ϵ . Качественно объясните полученные результаты.

vanderWaals

Постоянные Ван-дер-Ваальса для воды равны $a = 5.537 \text{ bar (L/mol)}^2$, $b = 0.0305 \text{ L/mol}$ [CRC Handbook of Chemistry and Physics 2007-2008 6-33]. Определите из этого уравнения 1) критические температуру, давление и плотность; 2) плотность воды при $P = 250 \text{ атм.}$ и $T = 700 \text{ К.}$

Постройте изотермы (для $T_{1,2,3} = 547, 647$ и 747 К) давления от плотности $P_{T_1, T_2, T_3}(\rho)$ для воды

а) используя экспериментальные данные

http://mathcad.gorodok.net/H2OT_PsV.txt (первая колонка - $P(\text{атм.})$, следующие – $\rho(\text{г/см}^3)$ при $T_{1,2,3}$)

б) используя уравнение Ван-дер-Ваальса,

в) считая, что вода при этих температурах является идеальным газом.
** Найдите постоянные Ван-дер-Ваальса a и b , наиболее хорошо описывающие экспериментальную изотерму $P_{647K}(\rho)$ на участках $\rho \in (0, 200) \text{ кг/м}^3$ и $\rho \in (500, 700) \text{ кг/м}^3$.

CH4_C+H2

Рассчитайте равновесный состав газовой смеси в зависимости от температуры для реакции: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. Исходные условия: $P_0(\text{CH}_4) = 1 \text{ атм}$, $P_0(\text{H}_2) = 0$. Постройте график. Определите точное значение температуры, при которой равновесное давление H_2 равно 0.5 атм.

Eutectic

Для смеси KNO_3 и NaNO_3 определите зависимость температуры плавления смеси в зависимости от доли нитрата калия. Постройте также зависимости температуры плавления эвтектической смеси и доли NaNO_3 (x_{NaNO_3}) в эвтектической смеси от температуры плавления второго компонента $T_{\text{пл}}$, которая меняется в диапазоне от 100 до 1000 К: $T_{\text{evt}}(T_{\text{пл}})$, $x_{\text{NaNO}_3}(T_{\text{пл}})$.

Boiling_Activity

Коэффициент активности компонента А бинарного раствора описывается уравнением

$$\ln(\gamma_A) = -\varepsilon \cdot x_B^2,$$

где x_B – мольная доля компонента В. Давления насыщенных паров над индивидуальными компонентами равны 100 и 200 торр для компонента А и В, соответственно. Определите состав двухкомпонентной жидкости, кипящей при внешнем давлении $P_b = 150$ торр. Постройте график зависимости $x_A(P_b)$.

ThermalExplosion

Экзотермическая реакция проходит по схеме $\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{A}$ ($[\text{B}]_0 = [\text{C}]_0$).

Рассчитайте критическую температуру T_{cr} и начальную концентрацию вещества $[\text{B}]_{0\text{cr}}$ теплового взрыва (см. торию в К.И. Замараев «Химическая кинетика» ч.3, п.7.4 «Тепловой взрыв»). Значения необходимых параметров примите равными физически реальным величинам.

Постройте зависимости $T_{\text{cr}}(E)$, $[\text{B}]_{0\text{cr}}(E)$. Попробуйте также найти условие, при котором данная задача не имеет решения. Как в этом случае будет протекать реакция?

StatSum&HeatCap

Квантовая система может находиться на уровнях с энергиями 0, ε_1 , ε_2 .

Постройте зависимость теплоемкости этой системы от температуры.

* При $\varepsilon_2 = \alpha \varepsilon_1$ существует такое α_0 , что при $\alpha > \alpha_0$ в зависимости $c(T)$ появляется локальный минимум при $0 < T_{\text{min}} < \infty$. Построить зависимость $T_{\text{min}}(\alpha)$.

H-Clrot

Рассчитать зависимость от температуры вклада в теплоемкость вращательного движения двухатомной молекулы H^{35}Cl исходя из точного вычисления статсуммы.

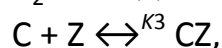
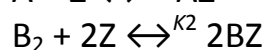
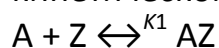
* Как изменится зависимость от температуры вращательная составляющая теплоемкости двухатомной молекулы, если из каждых $2J+1$ уровней с одинаковой энергией J уровней увеличат свою энергию на величину $\varepsilon = \delta(h/2\pi)2/(2I)$, $\delta \in (0;1)$, I – момент инерции молекулы, J уровней уменьшат энергию на такую же величину, а энергия одного уровня не изменится?

H-Clvibr

Рассчитать зависимость от температуры вклада в теплоемкость колебательного движения двухатомной молекулы H^{35}Cl исходя из точного вычисления статсуммы.

Equil_A_B2_C_Z

Адсорбция веществ А, В₂ и С на поверхности протекает по следующей кинетической схеме:



где $\text{Z} = \text{const}$ – адсорбционные места.

Найдите зависимость степени заполнения поверхности веществами (покрытий) в зависимости от K_1 при различных соотношениях А/В₂.

AtomWF_R

Постройте радиальную волновую функцию атома водорода для произвольных значений n и l . Определите для $n = 1, 2, \dots, 10$ и $l = 0$ радиус сферы (с центром в центре атома), вероятность нахождения электрона в которой = $1/2$.

AtomWF_Y

Постройте сферическую волновую функцию атома водорода $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ в сферических координатах для произвольных значений l и m . Определите вероятность нахождения электрона в области пространства $\vartheta_{01} < \vartheta < \vartheta_{02}$, где $\vartheta_{01}, \vartheta_{02}$ – нули функции $Y_{20}(\vartheta)$.

N2+H2=NH3

Постройте графики зависимостей содержания аммиака в равновесной смеси с азотом и водородом ($\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$) от температуры при нескольких различных давлениях.

CaO+CO2

Постройте график зависимости равновесного давления CO_2 от T для реакции $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Определите точное значение температуры, при которой равновесное давление CO_2 равно 1 атм.

pH&IonConc_AcOH_NH3

В растворе присутствуют CH_3COOH и NH_3 в концентрациях 0.01 М и 0.02 М, соответственно. Рассчитать концентрации всех ионов и pH .

* Постройте графики зависимостей концентраций ионов и pH от концентрации CH_3COOH .

pH&IonConc_H3PO4_NH3

В растворе присутствуют H_3PO_4 и NH_3 в концентрациях 0.03 М и 0.01 М, соответственно. Рассчитать концентрации всех ионов и pH .

* Постройте графики зависимостей концентраций ионов и pH от концентрации NH_3 .

pH&IonConc_H3PO4_AcOH

В растворе присутствуют H_3PO_4 и CH_3COOH в концентрациях 0.03 М и 0.01 М, соответственно. Рассчитать концентрации всех ионов и pH .

* Постройте графики зависимостей концентраций ионов и pH от концентрации H_3PO_4 .

Boiling¬Mixing

Определите температуру T кипения двухкомпонентной системы и состав равновесного двухкомпонентного пара, если оба компонента не смешиваются в жидком состоянии, например, для системы бензол-вода. Нормальные температуры кипения и энтальпии испарения равны $T_1 = 100$ °С, $T_2 = 80$ °С, $H_1 = 40660$ Дж/моль и $H_2 = 30760$ Дж/моль, соответственно. Зависимостью энтальпии фазового перехода от температуры можно пренебречь. Давление нормальное. Постройте зависимость $T(H_2)$.

BET

Постройте изотермы БЭТ при разных силах взаимодействия адсорбент-адсорбат. При некоторых параметрах численно рассчитайте давление, при котором достигается покрытие некоторое покрытие ϑ .

H2O_CO2_CO_H2

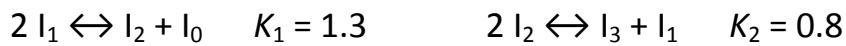
Для реакции сдвига водяного газа: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $[\text{CO}_2]_0/[\text{H}_2]_0 = 1$, $[\text{CO}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 0$ определите равновесный состав смеси в зависимости от температуры при $P = 1$ атм. Определите точное значение температуры, при которой равновесное давление CO_2 равно давлению CO .

* Решите задачу при произвольном соотношении $[\text{CO}_2]_0/[\text{H}_2]_0$.

EquilHetPolyAcid

Гетерополиоксид $\text{H}_{3+x}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$, где x может принимать значения от 2 до 5, может существовать в виде различных форм с разной степенью

восстановления I_0, I_1, I_2, I_3 . При этом возможно обратимое диспропорционирование по реакциям



Изначально в растворе присутствовала только форма I_2 в концентрации 0.1М. Рассчитать содержание всех форм к моменту установления равновесия.

Построить зависимость концентраций соединений от K_1 .

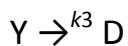
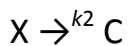
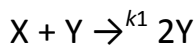
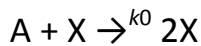
Equil_AB_adiabatic

В адиабатическом реакторе протекает жидкофазная реакция $A \leftrightarrow B$ константа равновесия которой при $T = 298 \text{ K}$ равна $K_C = 10^5$. Теплоемкости веществ и теплота реакции не зависят от температуры и равны $C_A = C_B = 50 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$, $\Delta H = 10^5 \text{ Дж}/\text{моль}$. В начальный момент времени в реакторе присутствует только вещество А. Найти равновесную температуру T_{eq} и конверсию x . Постройте зависимость $T_{eq}(\Delta H)$ и $x(\Delta H)$.

Тема: Численное решение системы дифференциальных уравнений, описывающей некоторую кинетическую схему реакций.

LotkaVolterra

Проведите численный расчет кинетической схемы Лотки-Вольтерра:



постройте несколько фазовых кривых изменений концентраций X и Y (график $Y(X)$) для различных начальных условий.

Найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний.

При каком условии (на начальные концентрации и константы скорости) в данной кинетической схеме возникает колебательный режим?

Продемонстрируйте правильность вашего ответа расчетами.

* Постройте зависимость частоты колебаний ν вблизи точки устойчивого равновесия от k_0, k_2 : $\nu(k_0, k_2)$, положив остальные параметры равными некоторым константам. Постройте также $\nu(k_0, k_3)$, $\nu(k_2, k_3)$.

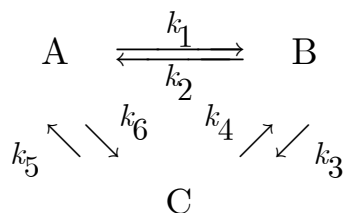
Для некоторого набора констант постройте зависимость периода колебаний от амплитуды. Аппроксимируйте ее подходящей функцией в Origin-e.

** Изобразить фазовую диаграмму данной кинетической схемы.

Как изменится решение, если условие $A = \text{const}$ заменить на стадию $\xrightarrow{k_4} A$.

ABC

Проведите численный расчет кинетической схемы:



Для $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $k_4 = 1$, $k_5 = 0$, $k_6 = 0$, $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = 0$, $[C]_0 = 0$:

Постройте зависимость от k_1 максимальной концентрации ($B_{\max}(k_1)$) и времени ($t_{B_{\max}}(k_1)$), в которое она достигается.

* Получите аналитически выражения для $[A](t)$, $[B](t)$, $[C](t)$. Сравните их с расчетными.

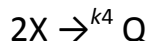
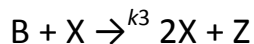
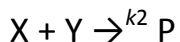
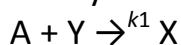
** Получите аналитически выражения для $k_1(B_{\max}(k_1))$ и $t_{B_{\max}}(k_1)$. Сравните их с расчетными.

*** Прodelайте тоже самое, только для $k_5 = 1/2$ или заменив в заданиях, приведенных выше $k_1 \leftrightarrow k_4$.

Прим.: Для аналитических расчетов используйте Mathematica.

Belousov

Проведите численный расчет упрощенной кинетической схемы реакции Белоусова - Жаботинского:



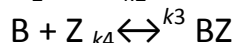
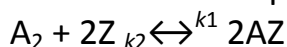
где $X - [HBrO_2]$, $Y - [Br^-]$, $Z - 2[Ce^{4+}]$, предполагая, что $A = B = [BrO_3^-] = \text{const}$.

Для $\alpha = 0.9$, $k_1 = 1$, $k_2 = 0.1$, $k_3 = 10$, $k_4 = 10^{-3}$ исследуйте кинетику протекания реакции в зависимости от k_5 , в частности определите значение k_5 , при котором устойчивое стационарное состояние становится неустойчивым.

* Найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний.

Langmuir-Hinshelwood

Проведите численный расчет кинетической схемы гетерогенной каталитической реакции:



$[A_2]$, $[B]$, $[AB] = \text{const}$, $N = Z + AZ + BZ = \text{const}$.

Эта схема соответствует гетерогенной реакции $\frac{1}{2}A_2 + B \rightarrow AB$ (напр. $\frac{1}{2}O_2 + CO \rightarrow CO_2$) протекающей на поверхности твердого тела по адсорбционному механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Z – адсорбционные места.

Изобразите фазовую диаграмму данной кинетической схемы (в координатах [AZ] и [BZ]) для различных начальных условий. Убедитесь, что при

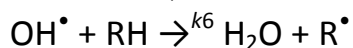
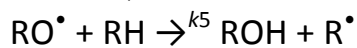
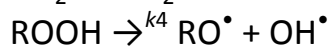
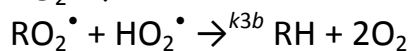
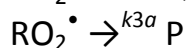
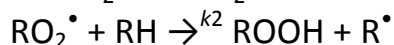
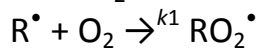
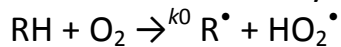
$k_1 = 1, k_2 = 0, k_3 = 1, k_4 = 0.1, k_5 = 10, k_6 = 0$ ($k_1 = 1, k_2 = 0, k_3 = 0.5, k_4 = 0, k_5 = 1, k_6 = 0$) имеется два устойчивых состояния.

* Для некоторого значения $[A_2]_0$ найдите критическую величину $[B]_0^*$ – такую, что при $[B]_0 < [B]_0^*$ система попадает в одно устойчивое состояние, а при $[B]_0 > [B]_0^*$ – в другое.

** В случае $k_6 = 0$ для веществ AZ и BZ найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний. Убедитесь, что два из найденных вами стационарных решения являются устойчивыми, а два другие – нет.

ChainHydrocarb

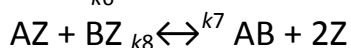
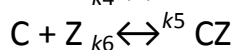
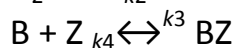
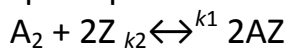
Проведите численный расчет упрощенной кинетической схемы цепной реакции с вырожденным разветвлением описывающей процесс окисления многих углеводородов



Воспроизведите случаи, описанные в п.7.3 «Цепные реакции с вырожденным разветвлением» лекций К.И. Замараева «Химическая кинетика».

CatalyticTrigger

Проведите численный расчет кинетической схемы каталитического триггера:

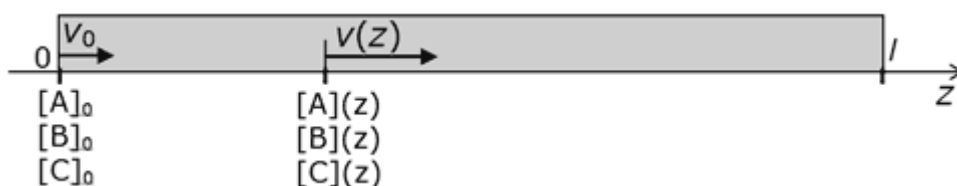
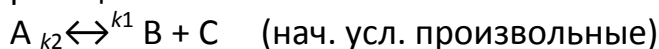


(Эта схема моделирует реакцию на поверхности твердого тела. Z – адсорбционные места.) Нач. усл.: $[AZ]_0 = [BZ]_0 = [CZ]_0 = 0$. Концентрации

веществ в газовой фазе не изменяются: $[A_2], [B], [C], [AB], [Z] = \text{const}$.
 Изобразите фазовую траекторию решения (кривую $[AZ]([BZ],[CZ])$).
 Убедитесь, что при $k_1 = 2.5, k_2 = 1, k_3 = 1, k_4 = 0.1, k_5 = 0.115, k_6 = 0.04, k_7 = 10, k_8 = 0$ в системе имеются колебания. Для $k_1 = 2.5, k_2 = 1, k_3 = 1, k_4 = 0.1, k_7 = 10, k_8 = 0$ определите область существования колебаний в координатах (k_5, k_6) .

PFR

В реакторе идеального вытеснения при постоянном давлении проходит реакция



Не пренебрегая изменением объема, выведите дифференциальные уравнения, определяющие изменение концентрации веществ и скорости потока v в зависимости от координаты z (расстояния пройденного веществами от точки их подачи). Проведите их численный расчет. При н.у.: $[B]_0 = [C]_0 = 1$ и $[A]_0 = 0$ и некоторых значениях начальной скорости подачи, объема и длины реактора сравните значение конверсии B , полученное из решения ДУ с аналитическим расчетом, приведенным в [К.И. Замараев «Химическая кинетика» п.3.9.1 «Проточный реактор идеального вытеснения»]. Получите зависимость конверсии B от объемной скорости подачи при н.у.:

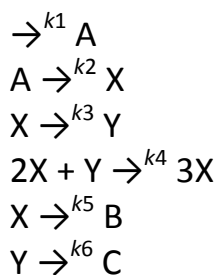
- 1) $[B]_0 = 1, [C]_0 = 1, [A]_0 = 0$ и
- 2) $[B]_0 = 1, [C]_0 = 2, [A]_0 = 0$.

CSR

Реакция $A + B \xrightarrow{k} C$ (нач. усл.: $[A]_0 \neq 0, [B]_0 \neq 0, [C]_0 = 0$) проводится в реакторе идеального смешения. При $t < 0, k = 0$. Давление в реакторе поддерживается постоянным. Проведите численный расчет концентрации веществ в реакторе в зависимости от времени t после начала реакции. Определите при $t \rightarrow \infty, [A]_0 = [B]_0, [C]_0 = 0$ и некотором времени контакта τ степень превращения веществ A и B . Сравните ее с рассчитанной аналитически в [К.И. Замараев «Химическая кинетика» п.3.9.2 «Проточный реактор идеального смешения»]. Рассчитайте зависимость выхода продуктов в стационарном режиме работы реактора от τ в случаях $[A]_0 = [B]_0$ и $[A]_0 = 2[B]_0$.

Brusselator

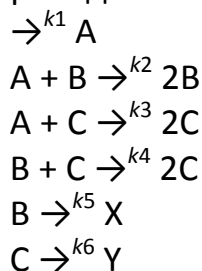
Проведите численный расчет кинетической схемы Лефевра-Пригожина (брюсселятор)



постройте несколько фазовых кривых изменений концентраций X и Y (график Y(X)) для различных начальных условий. Для $k_1 = k_2 = 1$, $k_3 = 5$, $k_6 = 0$, исследуйте влияние констант k_4 и k_5 на характер протекания реакции. Под словом «исследуйте» подразумевается самостоятельная постановка нескольких нетривиальных вопросов и поиск на них ответов. Помните, что правильно поставленный вопрос – половина ответа. Вопросы могли бы, например, звучать так: Какова область значений k_4 и k_5 при которой в системе существует предельный цикл? Как она изменится, если стадию ($\xrightarrow{k_1} A$) заменить на условие $A = \text{const}$?

Ak1_AB2B_AC2C_BC2C

Проведите численный расчет кинетической схемы



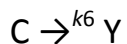
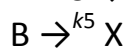
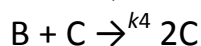
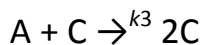
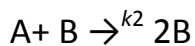
(нач. усл.: $[A]_0, [B]_0, [C]_0$ – произвольные, $[X]_0 = [Y]_0 = 0$).

Найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний. Для нескольких наборов констант скоростей определите устойчивыми или не устойчивыми являются найденные вами стационарные состояния. С помощью модели проверьте свои расчеты.

- * Для одного из наборов констант скоростей и начальных концентраций реагентов, при которых наблюдаются колебания, постройте зависимость амплитуды отклонения от стационарных значений концентраций веществ: $[A]-[A]_{\text{stat}}$, $[B]-[B]_{\text{stat}}$, $[C]-[C]_{\text{stat}}$, в зависимости от времени. (Используя пункт "Trace..." из контекстного меню графиков $[A](t)$, $[B](t)$, $[C](t)$). С помощью Origin определите коэффициент затухания колебаний. Подсказка: в данной системе реакция протекает в колебательном режиме, например, при следующем наборе констант: $k_1 = k_4 = 1$, $k_2 = k_3 = k_5 = 0.1$, $k_6 = 3$.

Aconst_AB2B_AC2C_BC2C

Проведите численный расчет кинетической схемы



(нач. усл.: $[B]_0, [C]_0$ – произвольные, $[X]_0 = [Y]_0 = 0$).

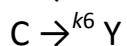
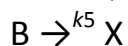
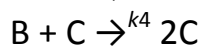
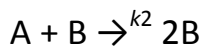
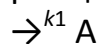
Найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний. Для нескольких наборов констант скоростей определите устойчивыми или не устойчивыми являются найденные вами стационарные состояния. С помощью модели проверьте свои расчеты.

- * Найдите область значений (k_2, k_3) , при фиксированных значениях остальных констант, в которой реакция протекает в колебательном режиме.

Подсказка: в данной системе реакция протекает в колебательном режиме, например, при следующем наборе констант: $k_2 = k_4 = k_6 = 1, k_3 = k_5 = 0.1$.

AB2B_BC2C

Проведите численный расчет кинетической схемы



(нач. усл.: $[A]_0 = [X]_0 = [Y]_0 = 0, [B]_0 = [C]_0 = \delta$).

Найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний. Для нескольких наборов констант скоростей определите устойчивыми или не устойчивыми являются найденные вами стационарные состояния. С помощью модели проверьте свои расчеты.

- * Для одного из наборов констант k_1, k_5 и k_6 , при котором наблюдаются колебания, постройте зависимость частоты колебаний вблизи точки устойчивого равновесия: $[A]_0 = [A]_0^{\text{stat}} + \Delta[A]_0, [B]_0 = [B]_0^{\text{stat}} + \Delta[B]_0, [C]_0 = [C]_0^{\text{stat}} + \Delta[C]_0$, от констант k_2, k_4 : $v(k_2, k_4)$.

VorP=const

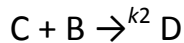
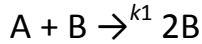
Проведите численный расчет кинетической схемы $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ в случае $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$. Постройте зависимость $P(t)/P_0$ и $V(t)/V_0$ в первом и втором случае, соответственно. Получите аналитические выражения для

равновесных концентраций веществ ($[A]_{eq}, [B]_{eq}, [C]_{eq}$) при н.у.: $[A]_0 = 1, [B]_0 = 0, [C]_0 = 0$. Сравните значения $[A]_{eq}, [B]_{eq}, [C]_{eq}$ со значениями $[A], [B], [C]$, получающимися в результате решения ДУ в пределе $t \rightarrow \infty$.

* Постройте зависимости $[A]_{eq}/[B]_{eq}(k_1, k_2)$ для случаев $V = const$ и $P = const$ (полагая $[A]_0 = 1, [B]_0 = 0, [C]_0 = 0$).

ProductTrigger

Проведите численный расчет кинетической схемы



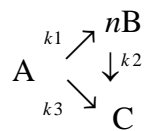
(нач. усл.: $[A]_0 = 1, [B]_0 \in (0, 2), [C]_0 \in (0, [A]_0 + [B]_0), [D]_0 = 0$).

Для $k_1 = 1, k_2 = 3, [A]_0 = 1, [B]_0 = 1$ постройте зависимости концентраций веществ при $t \rightarrow \infty$ от $[C]_0$.

* Прodelайте то же самое для других наборов значений $(k_1, k_2, [A]_0, [B]_0)$ которые кажутся вам интересными.

AnBC_k1k2k3

Проведите численный расчет кинетической схемы



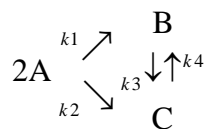
$n = 1, 2$ (нач. усл.: $[A]_0 = 1, [B]_0 = [C]_0 = 0$).

Для $k_3 = 1$ и $n = 2$ определите область значений k_1 и k_2 , в которой концентрация C ($[C]_1$) становится в некоторый момент времени t больше, чем при $k_1 = k_2 = 0$ ($[C]_2$).

Подсказка: Проще всего это сделать, изменяя параметры k_1 и k_2 вручную и наблюдая за поведением разности концентраций $\Delta C = [C]_1(t) - [C]_2(t)$, рассчитанных в первом и втором случае.

2ABC_k1-k4

Проведите точный расчет кинетической схемы

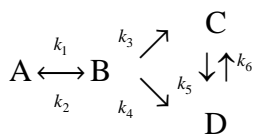


(нач. усл.: $[A]_0 = 1, [B]_0 = [C]_0 = 0$).

Проведите расчет в приближении квазистационарной концентрации (для вещества B). Найдите условие применимости метода квазистационарных концентраций. Для случая $k_3, k_4 < k_1, k_2$ укажите на область кинетического и термодинамического контроля в распределении продуктов реакций. Для некоторых значений k_1, k_2 постройте зависимость $[(B_{max} - B_{t \rightarrow \infty}) / B_{t \rightarrow \infty}]$ (k_3, k_4).

ABCDk1-k6

Проведите точный расчет кинетической схемы



(нач. усл.: $[A]_0 = 1$, $[B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$).

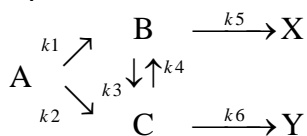
Проведите также расчет в квазистационарном приближении (для концентрации вещества В). Найдите условие применимости метода квазистационарных концентраций.

* Для случая $(k_3, k_4) \gg (k_5, k_6)$ укажите на область кинетического и термодинамического контроля в распределении продуктов реакций. Найдите условие, при котором концентрации С и D изменяются монотонно на протяжении всего времени реакции.

** Попробуйте найти закономерности в зависимости $V_{\max}(k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6)$.

ABCXYk1-k6

Проведите численный расчет кинетической схемы



(нач. усл.: $[A]_0 = 1$, $[X]_0 = [Y]_0 = [B]_0 = [C]_0 = 0$)

Проведите расчет в квазистационарном приближении (КСП) для концентраций веществ В и С. Сравните его с точным расчетом и определите критерий его применимости.

* Найдите аналитическое выражение для отношения концентраций продуктов X и Y после окончания реакции: $I = X_\infty/Y_\infty$ в квазистационарном приближении. Когда оно перестает зависеть от константы равновесия между В и С? Постройте зависимости $I(k_1, k_2)$, $I(k_3, k_4)$, $I(k_5, k_6)$, полагая остальные константы реакции постоянными, решая задачу точно.

** Используя численный расчет, постройте зависимость интервала времени между достижением веществами В и С своих максимальных концентраций от какой-либо константы скорости.

MichaelisMenten

Проведите численный расчет кинетической схемы $A + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} P + C$

(нач. усл.: $[A]_0 = 1$, $[C]_0 \in (0,1)$, $[B]_0 = [P]_0 = 0$).

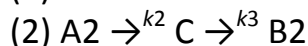
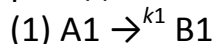
Получите решения, соответствующие случаям 4, 5 и 6, рассмотренным в [К.И. Замираева «Химическая кинетика» п.6.5.2 «Гомогенный катализ»].

* Исходя из расчетной зависимости скорости образования вещества Р, как из экспериментальных данных, определите константу Михаэлиса-Ментен [К.И. Замираева «Химическая кинетика» п.6.5.6 «Катализ ферментами. Схема Михаэлиса-Ментен»].

** Проведите расчет в квазистационарном приближении (для концентрации вещества В). Найдите условие применимости метода квазистационарных концентраций.

Ak1B_Ak2Ck3B

Проведите численный расчет обеих кинетических схем:



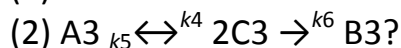
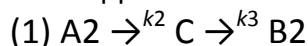
(нач. усл.: $[A_1]_0 = [A_2]_0 = 1$, $[C]_0 = [B_1]_0 = [B_2]_0 = 0$).

Для $k_1 = 1$ исследуйте влияние констант k_2 и k_3 на разницу концентраций вещества В образующегося по механизмам 1) и 2): $\Delta B(t) = [B_1](t) - [B_2](t)$.

Под словом «исследуйте» подразумевается самостоятельная постановка нескольких нетривиальных вопросов и поиск на них ответов. Помните, что правильно поставленный вопрос – половина ответа. Один из вопросов мог бы, например, звучать так:

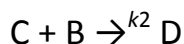
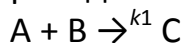
Какова область значений k_2 и k_3 , при которой $\Delta B(t) > 0$ для любого t ?

** Как изменятся ваши решения, если исходные кинетические схемы будут выглядеть так:



ABk1C_CBk2D

Проведите численный расчет кинетической схемы



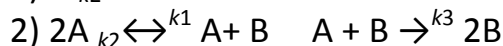
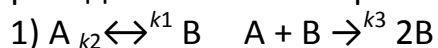
(нач. усл.: $[A]_0 = 1$, $[B]_0 \in (0, 2)$, $[C]_0 = [D]_0 = 0$)

Постройте зависимость $\xi(k_2/k_1)$, где $\xi = \max([B]_0/[A]_0)$ – максимальное начальное соотношение между реагентами, при котором зависимость $C(t)$ является неубывающей функцией.

* Для случая $k_2 = 2 \cdot k_1$ решите задачу аналитически и с помощью модели проверьте свои расчеты.

стрAB

Проведите численный расчет кинетических схем:



(нач. усл.: $[A]_0 = 1$)

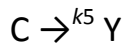
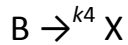
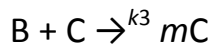
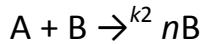
При $k_1 = 1$ и $k_2 = 0$ постройте зависимость времени 95% -го превращения вещества А от начальной концентрации В для обеих схем: $V_{0.95}(t)$.

* Для $k_1 = 1$, $[B^1]_0 = [B^2]_0 = 0$ и $k_2 \neq 0$ постройте зависимость $\tau(k_2)$, где τ - время, при котором концентрации вещества В для первой и второй схемы становятся опять равными: $[B^1](\tau) = [B^2](\tau)$.

ABnB_BCmC

Проведите численный расчет кинетической схемы

$$A = \text{const}$$



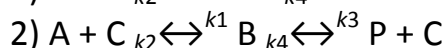
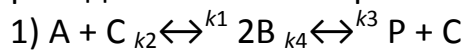
($1 < n, m$ – целые числа, нач. усл.: $[A]_0 = 1, [B]_0 = [C]_0 \neq 0, [X]_0 = [Y]_0 = 0$).

Найдите стационарные решения и собственные значения системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение системы вблизи стационарных состояний. Каково условие на существование в данной системе автоколебаний? С помощью модели проверьте свои расчеты.

* Что изменится, если условие $A = \text{const}$ заменить на стадию $\xrightarrow{k_1} A$?

AC_2B_PCK1-k4

Проведите численный расчет кинетических схем



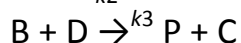
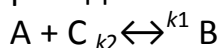
(нач. усл.: $[A]_0 = 1, [C]_0 \in (0,1), [B]_0 = [P]_0 = 0$)

Для нескольких наборов констант k_1, k_2, k_3, k_4 для каждой схемы постройте в зависимости от начальной концентрации C времени достижения веществом P концентрации 0.5 и 0.95: $t_{0.5}([C]_0), t_{0.95}([C]_0)$.

Один из наборов констант выберите так, чтобы выполнялись следующие условия: $k_1 \gg k_2, k_3 \gg k_4$.

ACK1k2B_BDK3PC

Проведите численный расчет кинетической схемы

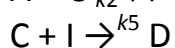
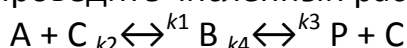


(нач. усл.: $[A]_0 = 1, [C]_0 \in (0,1), [D]_0 \in (0,\infty), [B]_0 = [P]_0 = 0$)

Решите задачу аналитически в приближении квазиравновесно-квазистационарного приближения. Найдите условия его применимости. С помощью модели проверьте свое решение.

AC_B_PCK1-k4_CIk5D

Проведите численный расчет кинетической схемы



(нач. усл.: $[A]_0 = 1, [C]_0 \in (0,1), [B]_0 = [P]_0 = [D]_0 = 0, [I]_0 \in (0,1)$)

Для нескольких наборов параметров ($k_1, k_2, k_3, k_4, [C]_0$) постройте зависимость степени превращения вещества A от ($k_5, [I]_0$).

Методические указания и примеры решения типовых задач

Бухгалтеру или инженеру, если они не создают свои собственные компьютерные расчеты достаточно ввести новые данные и получить новый ответ. Преподавателям же и студентам ответ, как правило, не очень-то и нужен (главное, чтобы он был более-менее правильным) – важно изучение пути к ответу, методик, заложенных в расчет.

В.Ф. Очков, «Mathcad – что это такое и какова его судьба»

Типы переменных, задание функций, построение графиков.

В первую очередь необходимо задать дискретный набор значений на горизонтальной оси.

Сначала зададим необходимые параметры: $x_0 := 0.0001$ $dx := 0.05$ $x_1 := 5$

Знак "Определение" ("Defenition") := вводится с помощью клавиши "двоеточие" или с помощью соответствующей кнопки на панели инструментов "Калькулятор" ("Calculator")

Если в имени переменной присутствует точка (например x.1), то символы после точки форматируются как нижний индекс: x_1 .

Зададим дискретный набор значений x

$x := x_0, x_0 + dx .. x_1$ В данном случае x - это так называемая "Range Variable" (Переменная-диапазон). Не путать ее с вектором (см. ниже).

Вводится она так: "Первый элемент", "запятая", "второй элемент", "точка с запятой", последний элемент.

Каждый последующий элемент "Range Variable" больше предыдущего на величину δ = "второй элемент" - "первый элемент"

Если "запятая" и "второй элемент" опущены, то $\delta = 1$.

Набор значений x можно задать также в виде вектора $i := 0 .. 99$ $vx_i := x_0 + i \cdot dx$

Вывести значение переменной можно с помощью клавиши =, т.е. знака "Рассчитать численно" ("Evaluate Numerically") (shortcut =) из панели инструментов "Калькулятор" ("Calculator")

$x =$		0
$1 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$
0.0501	$vx =$	1 0.0501
0.1001		2 0.1001
0.1501		3 0.1501
...		4 ...

"Range Variable" в отличие от вектора не индексируется, т.е.:

$x_{10} = \blacksquare$ - ошибка: "Значение x д.б. вектором"

тогда как

$vx_{10} = 0.5001$ - 11-й элемент вектора (нумерация по умолчанию начинается с 0)

Зададим теперь две функции

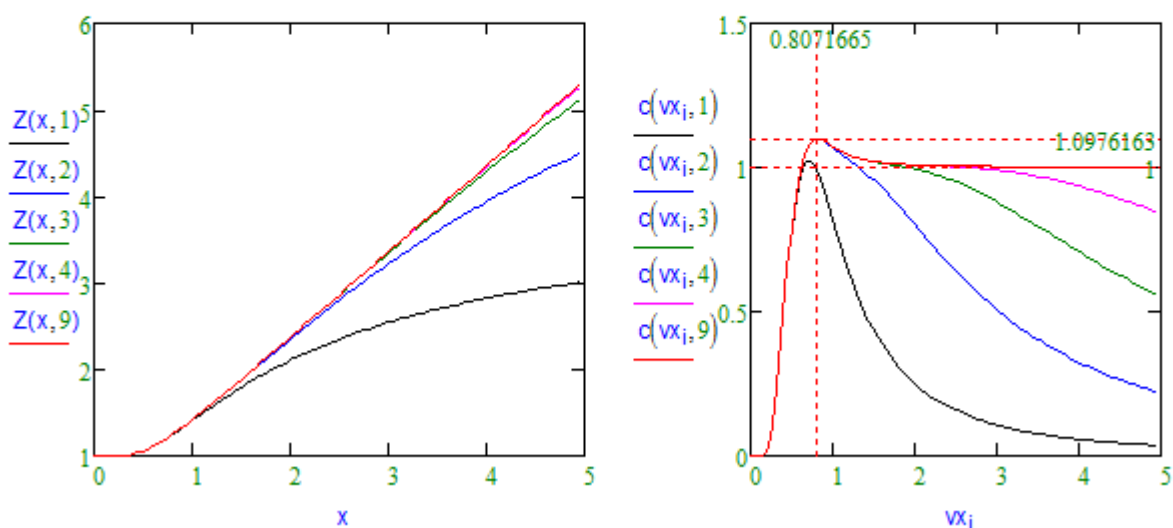
$$Z(x, N) := \sum_{r=0}^N \left[(2r+1) \cdot e^{-\frac{r \cdot (r+1)}{x}} \right]$$

$$c(x, N) := x \cdot \frac{d^2}{dx^2} (x \cdot \ln(Z(x, N)))$$

Знаки "Сумма" и "Производная" находятся на панели инструментов "Математический анализ" ("Calculus")

Построим графики функций $Z(x,N)$ и $c(x,N)$ от x при разных значениях N . Для этого нужно воспользоваться кнопкой "График X-Y" (shortcut @) на панели инструментов "График".

Чтобы добавить на график еще одну кривую, надо после формулы, определяющей предыдущую кривую, нажать на клавишу "запятая".



Решение системы уравнений

При численном решении уравнений или систем уравнений всегда необходимо задавать начальные (предполагаемые) значения неизвестных с которых Mathcad должен начинать поиск решения.

При этом надо иметь ввиду, что, если система имеет несколько решений, Mathcad находит одно из них, в зависимости от начальных значений переменных. Чтобы найти другие решения, начальные значения следует подбирать так, чтобы они лежали как можно ближе к этим решениям.

$x := 1$ $y := 1$ - начальные значения неизвестных (guess values)

Given

$$\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(y+1)^2} = 1 \quad x + y = 1$$

Здесь при записи равенств необходимо использовать знак

"Равно" ("Equal to") = (shortcut Ctrl,=) из панели инструментов "Булева алгебра" ("Boolean") вместо знаков

"Определение" ("Defenition") := (shortcut :) или

"Рассчитать численно" ("Evaluate Numerically") := (shortcut =) из панели инструментов

"Калькулятор" ("Calculator")

$\text{Find}(x, y) = \begin{pmatrix} 0.77473 \\ 0.22527 \end{pmatrix}$ - вектор ответа

Чтобы вывести большее количество значащих знаков, необходимо в меню "Формат" выбрать подменю "Результат..." и далее во вкладке "Формат числа" ввести требуемое "Число десятичных знаков" (Format → Result... → Number format → Number decimal places).

Для того, чтобы иметь возможность в дальнейшем использовать полученный ответ, необходимо последнюю строчку Find(x,y)= переписать немного по другому.

Given

$$\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(y+1)^2} = 1 \quad x + y = 1$$

xy := Find(x, y)

$$xy = \begin{pmatrix} 0.77473 \\ 0.22527 \end{pmatrix} \quad xy_0 = 0.77473 \quad xy_1 = 0.22527$$

Теперь можно сделать проверку решения $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} := xy$

$$\left[\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(y+1)^2} \right] - 1 = 2.220446 \times 10^{-16} \quad (x + y) - 1 = 0$$

Во многих случаях, когда уравнение или система уравнений имеет аналитическое решение, Mathcad может его найти.

Given

$$\frac{1}{x} + \frac{1}{y} = y \cdot x \quad x + y = 1$$

$$\text{Find}(x, y) \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} & \frac{\sqrt{5}}{2} + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3} \cdot i}{2} & \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3} \cdot i}{2} \\ \frac{\sqrt{5}}{2} + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{5}}{2} & \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3} \cdot i}{2} & \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3} \cdot i}{2} \end{pmatrix}$$

Если необходимо решить, например, такую систему уравнений: $1/(x^y)=10^{-20}$ $x-y=1$, то лучше ее преобразовать так, чтобы слагаемые в уравнениях не были $< \sim 10^{-15}$.

Например, первое уравнение можно записывать так: $x^y=10^{20}$ или так: $\log(x^y)=20$

$$\underline{x} := 10^8 \quad \underline{y} := x$$

Given

$$\log(x \cdot y) = 20 \quad x - y = 1$$

xy := Find(x, y)

$$xy = \begin{pmatrix} 10000000000.499994 \\ 9999999999.499994 \end{pmatrix}$$

Проверка: $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} := xy$

$$\frac{1}{x \cdot y} - 10^{-20} = 1.203706 \times 10^{-35} \quad \log(x \cdot y) - 20 = 0 \quad (x - y) - 1 = 0$$

Решение системы уравнений в зависимости от параметра

Пострим зависимость решения системы из двух уравнений $a \cdot x^3 + y^4 = 2$; $a \cdot x^2 + y^5 = 1$ в зависимости от параметра a : $x(a)$, $y(a)$.

Given

$$a \cdot x^3 + y^4 = 2$$

- система уравнений,

$$a \cdot x^2 - y^5 = 1$$

a - параметр

$f(x, y, a) := \text{Find}(x, y)$

- функция, возвращающая вектор решения системы в зависимости от параметра a .

$$f(2, 2, 2) = \begin{pmatrix} 0.88233 \\ 0.88956 \end{pmatrix}$$

Переменные x и y - начальная точка поиска решения.

Решим систему для диапазона значений параметра a от a_0 до a_1 :

$$N := 50 \quad i := 0..N \quad j := 1..N \quad a_0 := 3 \quad a_1 := 0.255 \quad \delta := \frac{a_1 - a_0}{N} \quad a_i := a_0 + \delta \cdot i$$

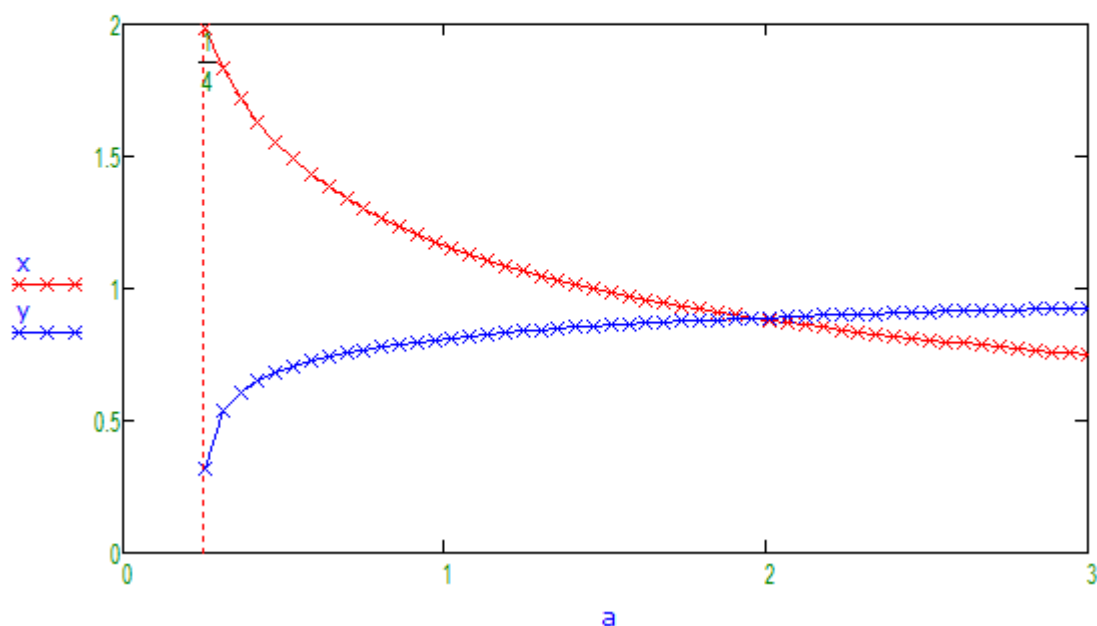
Система уравнений может иметь несколько решений. Если она соответствует некоторому физическому или химическому явлению, начальные предполагаемые значения неизвестных надо подобрать так, чтобы получалось решение, которое имеет физический смысл, т.е. обычно вещественные положительные числа.

Очень часто не удается подобрать универсальные начальные значения неизвестных, которые бы позволили конструкции "Given... Find" найти нужное решение системы во всем диапазоне значений параметра a . Выходом из этой ситуации является подбор начальных значений неизвестных, при котором получается правильное решение для некоторого определенного параметра a , например, $a_0 = 3$, а затем использование

предыдущего решения для a_{j-1} в качестве начальных значений при поиске следующего решения для a_j .

$$\text{res}_0 := f(1, 0.7, a_0) \text{ - находим решение при } a = a_0 = 3 : \quad (\text{res}_0)_0 = 0.74926 \quad (\text{res}_0)_1 = 0.9269$$

Теперь решаем систему при остальных значениях параметра a (a_1, a_2, \dots, a_N):

$$\text{res}_j := f[(\text{res}_{j-1})_0, (\text{res}_{j-1})_1, a_j] \quad x_i := (\text{res}_i)_0 \quad y_i := (\text{res}_i)_1$$


Символьные вычисления.

1. Derivative Дифференцирование

$$\frac{d}{dx} x \rightarrow 1 \quad \frac{d^3}{dx^3} x^3 \rightarrow 6 \quad \frac{d}{dx} x^{x^x} \rightarrow x^x \cdot x^{x^x-1} + x^{x^x} \cdot \ln(x) \cdot (x \cdot x^{x-1} + x^x \cdot \ln(x))$$

2. Integral Интегрирование

$$\int e^{-x} dx \rightarrow -e^{-x} \quad \int e^{-x^2} dx \rightarrow \frac{\sqrt{\pi} \cdot \text{erf}(x)}{2} \quad \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1-x^4}} dx \rightarrow \frac{\sqrt{2} \cdot \pi^{\frac{3}{2}}}{4 \cdot \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)^2} = 1.31103$$

3. Summation Вычисление бесконечных сумм

$$\sum_{i=0}^{\infty} a^i \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{a-1} & \text{if } a \neq 1 \wedge |a| < 1 \\ \infty & \text{if } 1 \leq a \end{cases} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \rightarrow \frac{\pi^2}{6} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \rightarrow \ln(2)$$

4. Iterated product Вычисление бесконечных произведений

$$\prod_{n=1}^{\infty} \frac{(2 \cdot n)^2}{(2 \cdot n - 1) \cdot (2 \cdot n + 1)} \rightarrow \frac{\pi}{2}$$

5. Limit Вычисление пределов

$$h(x) := \frac{|\sin(x)|}{x} \quad \lim_{x \rightarrow 0^-} h(x) \rightarrow h(0) \quad \lim_{x \rightarrow 0^+} h(x) \rightarrow h(0) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{e^n \cdot n!}{n^n \cdot \sqrt{n}} \right) \rightarrow \sqrt{2 \cdot \pi}$$

1. float Численное вычисление

$$\frac{y}{11} + a \text{ float}, 5 \rightarrow a + 0.090909 \cdot y \quad \int_0^{\infty} \frac{2}{1+x^2} dx \text{ float}, 20 \rightarrow 3.1415926535897932385$$

2. rectangular Преобразование комплексного числа к алгебраической форме: a+b*i

$$\ln(1+i) \text{ rectangular} \rightarrow \frac{\ln(2)}{2} + \frac{\pi}{4} \cdot i$$

$$\frac{d}{dx} \sin(i \cdot x + y) \text{ rectangular} \rightarrow \sinh(x) \cdot \sin(y) + \cosh(x) \cdot \cos(y) \cdot i \quad \frac{d}{dx} \sin(i \cdot x + y) \rightarrow \cos(y + x \cdot i) \cdot i$$

3. assume Символьное вычисление с некоторыми предположениями

$$\sin\left[(2 \cdot n + 1) \cdot \frac{\pi}{2}\right] \text{ simplify} \rightarrow \cos(\pi \cdot n)$$

$$\sin\left[(2 \cdot n + 1) \cdot \frac{\pi}{2}\right] \left| \begin{array}{l} \text{simplify} \\ \text{assume, } n = \text{integer} \end{array} \right. \rightarrow (-1)^n$$

$$\int_0^{\infty} e^{-c \cdot t} dt \rightarrow \frac{1}{c} - \frac{\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-c \cdot t}}{c}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-c \cdot t} dt \text{ assume, } c > 0 \rightarrow \frac{1}{c}$$

4. solve Решение уравнения (системы уравнений) относительно переменной (переменных)

$$\text{sol}(z) := z - 3 = (x + 2)^2 \text{ solve, } x \rightarrow \begin{pmatrix} \sqrt{z-3} - 2 \\ -\sqrt{z-3} - 2 \end{pmatrix} \quad \text{sol}(1) = \begin{pmatrix} -2 + 1.41421i \\ -2 - 1.41421i \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x^2 + y = 1 \\ x - y = 1 \end{pmatrix} \text{ solve, } \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -2 & -3 \end{pmatrix} \quad \frac{c}{a-z} = b \cdot z \text{ solve, } z \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{a-b \cdot c}}{a-b} \\ \frac{\sqrt{a-b \cdot c}}{a-b} \end{pmatrix}$$

$$x^3 - x^2 + x + 1 \left| \begin{array}{l} \text{solve, } x \\ \text{float, } 10 \end{array} \right. \rightarrow \begin{pmatrix} -0.5436890127 \\ 0.7718445063 + 1.115142508i \\ 0.7718445063 - 1.115142508i \end{pmatrix} \quad x^3 - 6x^2 + 11x - 6 \text{ solve, } x \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

5. simplify Упрощение выражений

$$(x - 1)^2 + 2x^2 + 4x - 1 \text{ simplify} \rightarrow x \cdot (3x + 2) \quad (\sin(x)^2 + \cos(x)^2) \text{ simplify} \rightarrow 1$$

6. substitute Замена переменной

$$(x + 1) \cdot (x + y)^2 \text{ substitute, } y = x + \alpha \rightarrow (\alpha + 2x)^2 \cdot (x + 1)$$

7. factor Разложение на множители

$$y^2 + 2y + 1 \text{ factor} \rightarrow (y + 1)^2 \quad n := 251357832 \quad n \text{ factor} \rightarrow 2^3 \cdot 3^2 \cdot 11 \cdot 317371$$

$$\text{ep}(x) := x^3 - 2x + 1 \quad \text{ep}(x) \text{ factor} \rightarrow (x - 1) \cdot (x^2 + x - 1)$$

$$\text{rep} := \sqrt{125} \quad \underline{\text{rfact}} := \sqrt{5} \quad \text{rep factor, rfact} \rightarrow 5 \cdot \sqrt{5}$$

8. expand Перемножение степеней и произведений

$$(x \cdot y + x)^2 \text{ expand} \rightarrow x^2 \cdot y^2 + 2x^2 \cdot y + x^2$$

$$(x + 1) \cdot (x + y)^2 \text{ expand, } (x + 1) \rightarrow x^2 \cdot (x + 1) + y^2 \cdot (x + 1) + 2x \cdot y \cdot (x + 1)$$

9. coeffs Определение коэффициентов полинома

$$(x + 1)^4 \text{ coeffs, } x \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 6 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (x + y) \cdot y^2 \text{ coeffs, } x \rightarrow \begin{pmatrix} y^3 \\ y^2 \end{pmatrix} \quad (x + y) \cdot y^2 \text{ coeffs, } y \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ x \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$v := x^3 - 10x + 2 \text{ coeffs, } x \rightarrow \begin{pmatrix} 2 \\ -10 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{polyroots} \left(\begin{pmatrix} 2 \\ -10 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} -3.2579 \\ 0.20081 \\ 3.05709 \end{pmatrix} \quad \text{polyroots}(v) = \begin{pmatrix} -3.2579 \\ 0.20081 \\ 3.05709 \end{pmatrix}$$

10. collect Группировка слагаемых по степеням переменной

$$(x + 1) \cdot (x + y)^2 \text{ collect, } x \rightarrow x^3 + (2 \cdot y + 1) \cdot x^2 + (y^2 + 2 \cdot y) \cdot x + y^2$$

$$(x + 1) \cdot (x + y)^2 \text{ collect, } y \rightarrow (x + 1) \cdot y^2 + 2 \cdot x \cdot (x + 1) \cdot y + x^2 \cdot (x + 1)$$

$$(x + 1) \cdot (x + y)^2 \left| \begin{array}{l} \text{expand} \\ \text{collect, } y \end{array} \right. \rightarrow (x + 1) \cdot y^2 + (2 \cdot x^2 + 2 \cdot x) \cdot y + x^3 + x^2$$

$$(x + y + 1) \cdot y^2 \text{ expand} \rightarrow x \cdot y^2 + y^2 + y^3 \text{ collect, } y \rightarrow y^3 + (x + 1) \cdot y^2$$

11. series Разложение в ряд Тейлора

$$e^{x+y} \text{ series, } x = 0, y = 1, 1 \rightarrow e$$

$$e^{x+y} \text{ series, } x = 0, y = 1, 2 \rightarrow e + e \cdot (y - 1) + x \cdot e$$

$$e^{x+y} \text{ series, } x = 0, y = 1, 3 \rightarrow e + e \cdot (y - 1) + \frac{e \cdot (y - 1)^2}{2} + x \cdot e + x \cdot e \cdot (y - 1) + \frac{x^2 \cdot e}{2}$$

12. parfrac Разложение на простые дроби

$$\frac{1}{x^4 - 1} \text{ convert, parfrac, } x \rightarrow \frac{1}{4 \cdot (x - 1)} - \frac{1}{2 \cdot (x^2 + 1)} - \frac{1}{4 \cdot (x + 1)}$$

$$x^5 \cdot \prod_{n=1}^3 \frac{1}{x+n} \text{ parfrac, } x \rightarrow x^2 - 6 \cdot x - \frac{1}{2 \cdot (x+1)} + \frac{32}{x+2} - \frac{243}{2 \cdot (x+3)} + 25$$

13. fourier Преобразование Фурье

$$\Delta(t) \text{ fourier} \rightarrow 1 \quad \Delta(t+x) \text{ fourier} \rightarrow e^{-\omega \cdot x \cdot i} \quad 1 \text{ fourier} \rightarrow 2 \cdot \pi \cdot \Delta(\omega)$$

$$e^{-d \cdot t^2} \left| \begin{array}{l} \text{fourier} \\ \text{assume, } d > 0 \end{array} \right. \rightarrow \frac{\sqrt{\pi} \cdot e^{-\frac{\omega^2}{4 \cdot d}}}{\sqrt{d}} \quad e^{i \cdot dt} \text{ fourier} \rightarrow 2 \cdot \pi \cdot \Delta(\omega + d)$$

$$\sin(t) \text{ fourier} \rightarrow \pi \cdot (\Delta(\omega - 1) - \Delta(\omega + 1)) \cdot i$$

$$-\Phi(-t-d) + \Phi(-t+d) \left| \begin{array}{l} \text{fourier} \\ \text{simplify} \end{array} \right. \rightarrow \frac{2 \cdot \sin(\omega \cdot d) \cdot (1 + \pi \cdot \omega \cdot \Delta(\omega) \cdot i)}{\omega}$$

14. invfourier Обратное преобразование Фурье

$$1 \text{ invfourier} \rightarrow \Delta(t) \quad \Delta(\omega) \text{ invfourier} \rightarrow \frac{1}{2 \cdot \pi}$$

$$\sin(\omega) \text{ invfourier} \rightarrow \frac{\Delta(t+1) \cdot i}{2} - \frac{\Delta(t-1) \cdot i}{2} \quad \sin(x) \text{ invfourier, } x \rightarrow \frac{\Delta(t+1) \cdot i}{2} - \frac{\Delta(t-1) \cdot i}{2}$$

15. laplace Преобразование Лапласа

$$\exp(-a \cdot t) \text{ laplace, } t \rightarrow \frac{1}{a + s}$$

$$\sinh(t) \cdot \cos(t) \text{ laplace, } t \rightarrow \frac{s^2 - 2}{s^4 + 4}$$

16. invlaplace Обратное преобразование Лапласа

$$\frac{s}{s + a} \text{ invlaplace} \rightarrow \Delta(t) - a \cdot e^{-a \cdot t}$$

$$\frac{s}{s^2 + a^2} \text{ invlaplace} \rightarrow \cos(t \cdot \sqrt{a^2})$$

17. ztrans Z - преобразование

$$x \text{ ztrans, } x \rightarrow \frac{z}{(z - 1)^2}$$

18. invztrans Обратное Z - преобразование

$$\frac{z}{z - 3} \text{ invztrans, } z \rightarrow 3^n$$

19. explicit Подстановка переменной без вычисления

$$x := 1 \quad a := 3 \quad a \cdot x^2 + 2 \cdot x + 1 \rightarrow 6$$

$$a \cdot x^2 + 2 \cdot x + a^2 + x \text{ explicit} \rightarrow a \cdot x^2 + 2 \cdot x + a^2 + x \text{ simplify} \rightarrow a^2 + a \cdot x^2 + 3 \cdot x = 15$$

$$a \cdot x^2 + 2 \cdot x + a^2 + x \text{ explicit, } a \rightarrow 3 \cdot x^2 + 2 \cdot x + 3^2 + x \rightarrow 3 \cdot x^2 + 3 \cdot x + 9 = 15$$

$$a \cdot x^2 + 2 \cdot x + a^2 + x \text{ explicit, } x \rightarrow a \cdot 1^2 + 2 + a^2 + 1 \rightarrow a^2 + a + 3 = 15$$

$$a \cdot x^2 + 2 \cdot x + a^2 + x \text{ explicit, } a, x \rightarrow 3 \cdot 1^2 + 2 + 3^2 + 1 \rightarrow 15$$

20. combine Объединение выражений с использованием свойств элементарных функций

$$2 \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi) \text{ combine, sincos} \rightarrow \sin(2 \cdot \varphi) \quad 2 \cdot \log(3, b) + 3 \cdot \log(2, b) \text{ combine, ln} \rightarrow \frac{\ln(72)}{\ln(b)}$$

$$\sinh(x) \cdot \sinh(y) \text{ combine, sinhcosh} \rightarrow \frac{\cosh(y + 1)}{2} - \frac{\cosh(y - 1)}{2}$$

21. confrac Разложение в непрерывную дробь

$$\pi \text{ confrac} \rightarrow \left(\begin{array}{c} 3 \\ 7 \\ 15 \\ 1 \\ 292 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right) \quad \pi \text{ confrac, fraction} \rightarrow 3 + \frac{1}{7 + \frac{1}{15 + \frac{1}{1 + \frac{1}{292 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1}}}}}}}$$

$$\text{res}\pi := \pi \text{ confrac, fraction} \rightarrow 3 + \frac{1}{7 + \frac{1}{15 + \frac{1}{1 + \frac{1}{292 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1}}}}}} = 3.14159$$

$$\text{res}\pi - \pi = -1.22356 \times 10^{-10}$$

$$\text{res}\pi := \pi \text{ confrac, fraction, 4} \rightarrow 3 + \frac{1}{7 + \frac{1}{15}} \rightarrow \frac{333}{106} \quad \text{res}\pi - \pi = -8.32196 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\sqrt{5}+1}{2} \text{ confrac, fraction, 5} \rightarrow 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1}}}}}}}}}}}}$$

22. rewrite Преобразование выражений через другие элементарные функции

$$\sin(\varphi)^2 \text{ rewrite, cos} \rightarrow 1 - \cos(\varphi)^2 \quad \sin(\varphi) \text{ rewrite, exp} \rightarrow -\frac{e^{\varphi \cdot i \cdot i}}{2} + \frac{e^{-\varphi \cdot i \cdot i}}{2}$$

Расчет зависимостей $C_p(T)$, $S(T)$, $\Delta H(T)$, $\Delta G(T)$ для CCl_2O по данным

1. Краткий справочник физико-химических величин (ред. А.А. Равдель, А.М. Пономарева)
2. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)
3. Thermochemical data of pure substances (I. Barin) 3 ed., 1995, Wiley-VCH

Зададим значения необходимых параметров: $R_{\text{мол}} := 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ - газовая постоянная $T_0 := 298.15\text{K}$ - нормальная температура

Краткий справочник физико-химических величин (ред. А.А. Равдель, А.М. Пономарева) 2003 с.72-89

Согласно [1] зависимость теплоемкости от температуры при $P=1\text{атм}$ задается соотношением $C_p^\circ(T) = a + b\cdot T + c/T^2 + d\cdot T^2$.

Коэффициенты a , b , c , d для CClO_2 (T : 298-1000 K) равны:

$$C_{RP}(T) := a + b \cdot T + \frac{c}{T^2} + d \cdot T^2$$

$$a := 67.15 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad b := 0.01203 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2} \quad c := -904000 \frac{\text{J}\cdot\text{K}}{\text{mol}} \quad d := 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$$

Зная теплоемкость C_p° , энтальпию H° , энтропию S° и энергию Гиббса G° можно рассчитать по известным формулам

$$\Delta H_{f,298}^\circ \text{ и } S^\circ: \quad H_{0RP} := -219500 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad S_{0RP} := 283.64 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$H_{RP}(T) := H_{0RP} + \int_{T_0}^T C_{RP}(T) dT$$

$$S_{RP}(T) := S_{0RP} + \int_{T_0}^T \frac{C_{RP}(T)}{T} dT$$

$$G_{RP}(T) := H_{RP}(T) - T \cdot S_{RP}(T)$$

$$C_{RP}(600\text{K}) = 71.8569 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \text{J} \quad H_{RP}(600\text{K}) = -199125.4306 \frac{1}{\text{mol}} \cdot \text{J} \quad S_{RP}(600\text{K}) = 330.4023 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot \text{J} \quad G_{RP}(600\text{K}) = -397366.797 \frac{1}{\text{mol}} \cdot \text{J}$$

NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Согласно [2] термодинамические свойства неорганических веществ задаются 8-ю коэффициентами A , B , C , D , E , F , G , H , причем эти коэффициенты различны для разных температурных диапазонах. Теплоемкость C_p° , энтальпия H° , энтропия S° , энергия Гиббса G° задаются соотношениями

C_p - heat capacity ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$): $C_p^\circ = A + B\cdot t + C\cdot t^2 + D\cdot t^3 + E/t^2$; H° - standard enthalpy (kJ/mol): $H^\circ = A\cdot t + B\cdot t^2/2 + C\cdot t^3/3 + D\cdot t^4/4 - E/t + F$, если $H_{298.15}^\circ = H$ ($H^\circ - H_{298.15}^\circ = A\cdot t + B\cdot t^2/2 + C\cdot t^3/3 + D\cdot t^4/4 - E/t + F - H$); S° - standard entropy ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$): $S^\circ = A\cdot \ln(t) + B\cdot t + C\cdot t^2/2 + D\cdot t^3/3 - E/(2\cdot t^2) + G$; $G^\circ = H^\circ - T\cdot S^\circ$, где $t = T/1000$ (T выражена в кельвинах), а C_p° имеет размерность Дж/(моль·К).

Зададим коэффициенты с помощью Excel компонента: Insert -> Component -> Microsoft Excel (Inputs: Number of inputs = 0, Outputs: Number of outputs = 1, Range = A3:B10).

$CCI2O_{wb} :=$

CCI2O		
298..600	600..6000	
36,64799	78,1977	A
115,1274	3,286914	B
-128,621	-0,75784	C
57,6869	0,057932	D
-0,29992	-3,29201	E
-236,105	-253,25	F
297,341	362,611	G
-220,078	-220,078	H

$$CCI2O_{wb} = \begin{pmatrix} 36.648 & 78.1977 \\ 115.1274 & 3.2869 \\ -128.6208 & -0.7578 \\ 57.6869 & 0.0579 \\ -0.2999 & -3.292 \\ -236.1052 & -253.25 \\ 297.341 & 362.611 \\ -220.0784 & -220.0784 \end{pmatrix}$$

Если на вашем компьютере не установлен Excel, придется $CCI2O_{wb}$ задать стандартным способом, с помощью матрицы. Для этого в контекстном меню следующего выражения выберите "Enable evaluation".

$$CCI2O_{wb} := \begin{pmatrix} 36.648 & 78.1977 \\ 115.1274 & 3.2869 \\ -128.6208 & -0.7578 \\ 57.6869 & 0.0579 \\ -0.2999 & -3.292 \\ -236.1052 & -253.25 \\ 297.341 & 362.611 \\ -220.0784 & -220.0784 \end{pmatrix}$$

$$fC_{wb}(c, T) := \left[c_0 + c_1 \cdot \frac{T}{10^3 \cdot K} + c_2 \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^2 + c_3 \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^3 + c_4 \cdot \left(\frac{10^3 \cdot K}{T} \right)^2 \right] \cdot \frac{J}{mol \cdot K}$$

Для того, чтобы в каждом температурном диапазоне при расчете C_p использовались подходящие коэффициенты, воспользуемся функцией if(condition,ifTRUE,ifFALSE)

$$C_{wb}(T) := \text{if}(T \leq 600K, fC_{wb}(CCI2O_{wb}^{<0>}, T), fC_{wb}(CCI2O_{wb}^{<1>}, T))$$

$$fH_{wb}(c, T) := \left[c_0 \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right) + \frac{c_1}{2} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^2 + \frac{c_2}{3} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^3 + \frac{c_3}{4} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^4 - c_4 \cdot \frac{10^3 \cdot K}{T} + c_5 \right] \cdot \frac{J \cdot 10^3}{mol}$$

$$H_{wb}(T) := \text{if}(T < 600K, fH_{wb}(CCI2O_{wb}^{<0>}, T), fH_{wb}(CCI2O_{wb}^{<1>}, T))$$

$$fS_{wb}(tc, T) := \left[tc_0 \cdot \ln \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right) + tc_1 \cdot \frac{T}{10^3 \cdot K} + \frac{tc_2}{2} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^2 + \frac{tc_3}{3} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \cdot K} \right)^3 - \frac{tc_4}{2} \cdot \left(\frac{10^3 \cdot K}{T} \right)^2 + tc_6 \right] \cdot \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$S_{wb}(T) := \text{if}(T < 600K, fS_{wb}(CCI2O_{wb}^{<0>}, T), fS_{wb}(CCI2O_{wb}^{<1>}, T))$$

$$G_{wb}(T) := H_{wb}(T) - T \cdot S_{wb}(T)$$

Thermochemical data of pure substances (I. Barin) 3ed 1995 Wiley-VCH

Согласно [3] термодинамические свойства веществ задаются в табличном виде (данные для COCl_2 см. на стр.408). В таблицах приводятся значения C_p , S и т.д. при различных температурах. Наша задача состоит в построении функции аппроксимирующей эти данные. Для начала зададим функцию, которая выдает определенный столбец табличных данных. Опять сделаем это с помощью Excel компонента: Insert -> Component -> Microsoft Excel (Inputs: Number of inputs = 1, Starting Cell: A2, Outputs: Number of outputs = 1, Range = A3:A21).

$td(col) :=$

COCl2O	1	2	3	4	5	6	7
7 T	CP	S	-(G-H298)/T	H	H-H289	G	
-304,7	298,15	57,703	283,852	283,852	-220,078	0	-304,708
-305,2	300	57,835	284,209	283,853	-219,971	0,107	-305,234
-334,6	400	63,909	301,73	286,2	-213,866	6,212	-334,558
-365,5	500	68,103	316,47	290,819	-207,253	12,825	-365,488
-397,8	600	71,074	329,164	296,177	-200,286	19,792	-397,784
-431,3	700	73,277	340,293	301,701	-193,063	27,015	-431,268
-465,8	800	74,969	350,193	307,155	-185,647	34,431	-465,802
-501,3	900	76,3	359,103	312,44	-178,082	41,996	-501,274
-537,6	1000	77,361	367,199	317,517	-170,397	49,681	-537,595
-574,7	1100	78,215	374,614	322,376	-162,616	57,462	-574,691
-612,5	1200	78,904	381,45	327,017	-154,759	65,319	-612,499
-651	1300	79,462	387,788	331,451	-146,84	73,238	-650,965
-690	1400	79,914	393,694	335,689	-138,87	81,208	-690,042
-729,7	1500	80,282	399,221	339,742	-130,86	89,218	-729,691
-769,9	1600	80,586	404,412	343,623	-122,816	97,262	-769,875
-810,6	1700	80,842	409,305	347,344	-114,744	105,334	-810,563
-851,7	1800	81,067	413,933	350,916	-106,649	113,429	-851,727
-893,3	1900	81,276	418,321	354,349	-98,531	121,547	-893,342
-935,4	2000	81,483	422,496	357,653	-90,393	129,685	-935,384

При вызове функции $td(col)$ ячейка A2 таблицы Excel принимает значение col. Затем происходит пересчет таблицы и интервал ячеек A2:A21 приобретает значения ячеек 2:21 столбца col. Происходит это потому, что значения ячеек A3, A4, ... A21 равны
 "=ДВССЫЛ((АДРЕС(СТРОКА(A3);\$A\$2+1)))",
 "=ДВССЫЛ((АДРЕС(СТРОКА(A4);\$A\$2+1)))",
 ...
 "=ДВССЫЛ((АДРЕС(СТРОКА(A21);\$A\$2+1)))"

Описание Excel функций СТРОКА(), АДРЕС(), ДВССЫЛ() см. в хэлпе Excel.

Теперь вектор значений температур можно задать как $T_{Bar,i} := td(1) K$

а вектора C_p , H , S , G как

$$C_{Bar,i} := td(2) \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \quad H_{Bar,i} := td(5) \cdot \frac{10^3 \cdot J}{mol}$$

$$S_{Bar,i} := td(3) \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \quad G_{Bar,i} := td(7) \cdot \frac{10^3 \cdot J}{mol}$$

col

Теперь зададим непрерывную функцию $C_{\text{Bar}}(T)$, интерполирующую табличные данные $y_i(x_i)$, где $x_i = T_{\text{Bar},i}$, $y = C_{\text{Bar},i}$. Подробное описание как это делается можно прочесть в хэлпе к функциям `cspline()` и `interp()`.

$$C_{\text{Bar}}(T) := \text{interp}(\text{cspline}(T_{\text{Bar},i}, C_{\text{Bar},i}), T_{\text{Bar},i}, C_{\text{Bar},i}, T)$$

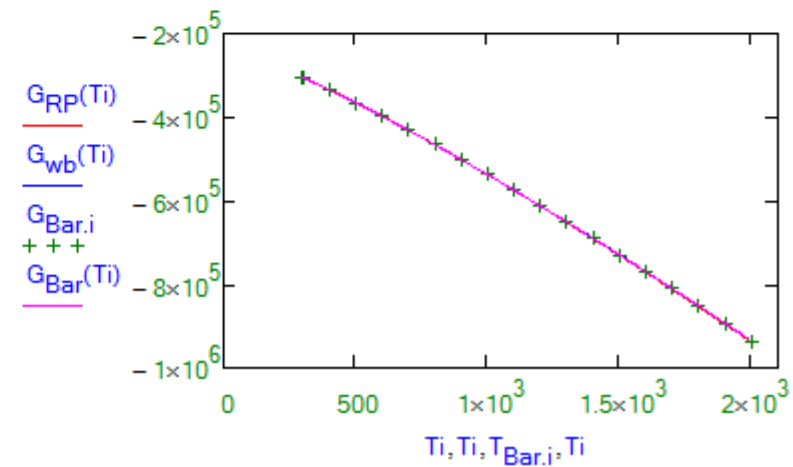
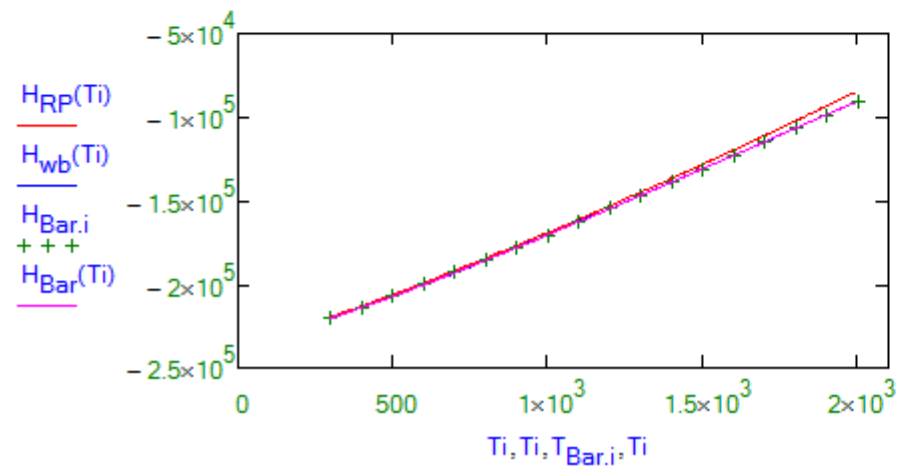
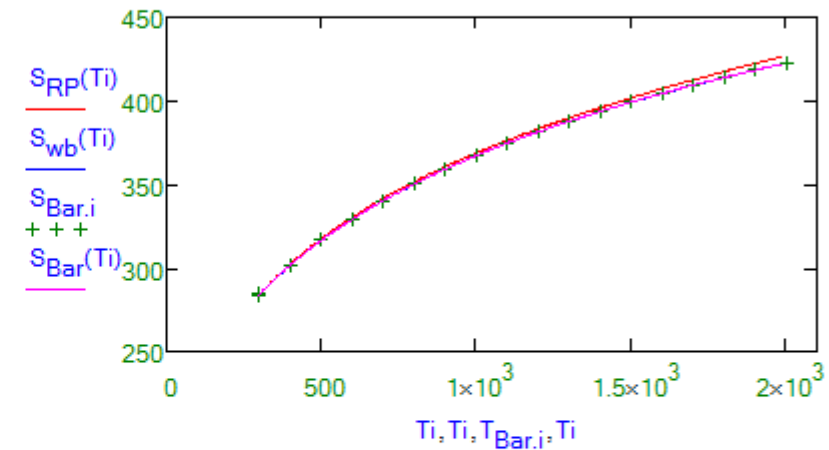
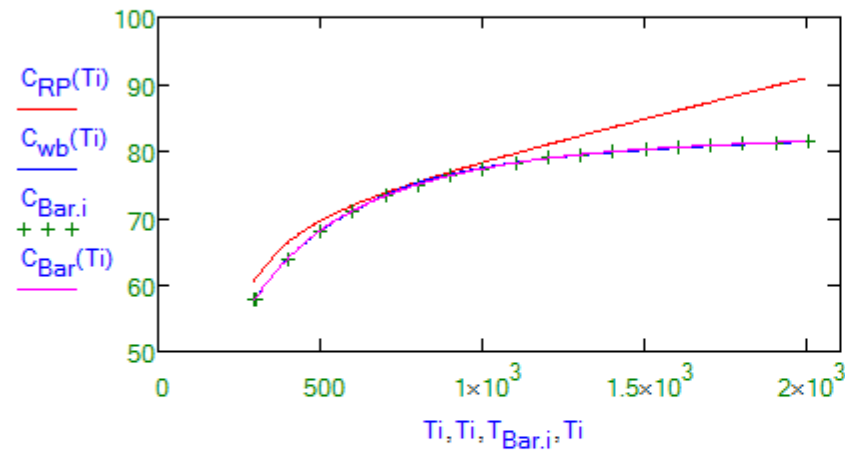
Аналогично зададим $H_{\text{Bar}}(T)$, $S_{\text{Bar}}(T)$ и $G_{\text{Bar}}(T)$.

$$H_{\text{Bar}}(T) := \text{interp}(\text{cspline}(T_{\text{Bar},i}, H_{\text{Bar},i}), T_{\text{Bar},i}, H_{\text{Bar},i}, T)$$

$$S_{\text{Bar}}(T) := \text{interp}(\text{cspline}(T_{\text{Bar},i}, S_{\text{Bar},i}), T_{\text{Bar},i}, S_{\text{Bar},i}, T)$$

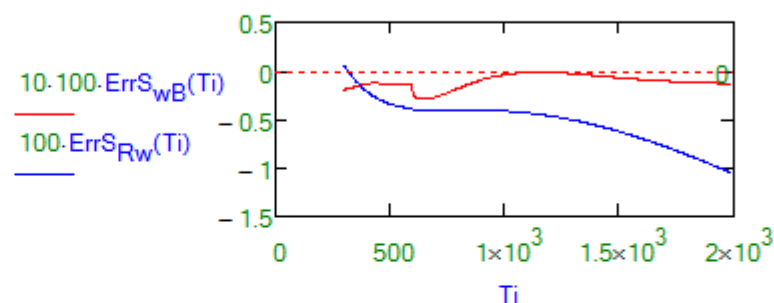
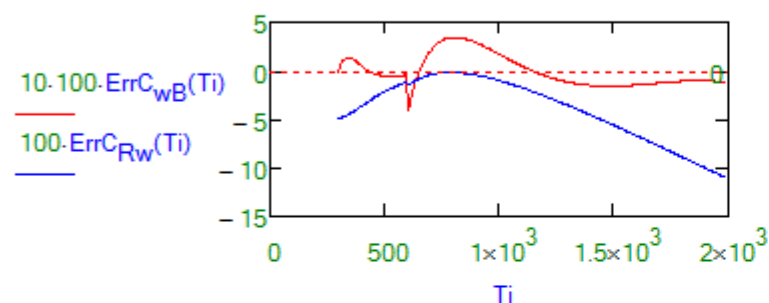
$$G_{\text{Bar}}(T) := \text{interp}(\text{cspline}(T_{\text{Bar},i}, G_{\text{Bar},i}), T_{\text{Bar},i}, G_{\text{Bar},i}, T)$$

Остается построить графики функций $C_p(T)$, $S(T)$, $H(T)$, $G(T)$ рассчитанных разными способами. $DT := 5K$ $T1 := 1995K$ $T_i := T_0, T_0 + DT .. T1$

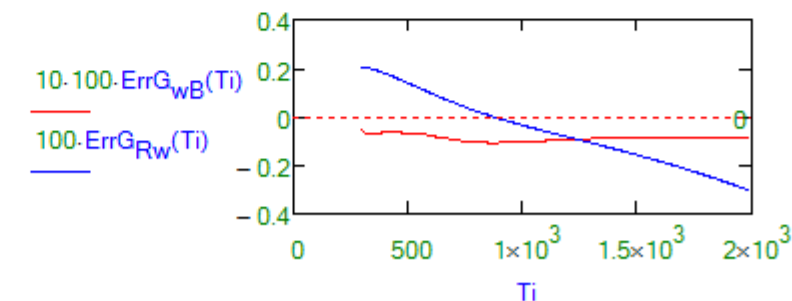
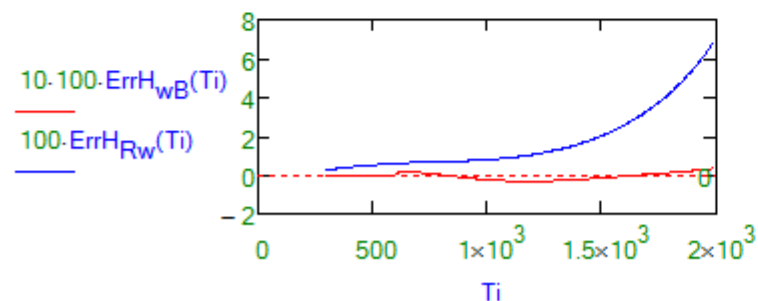


Из графика видно, что значения теплоемкости рассчитанные из данных [1] даже в температурном диапазоне 298-1000K отличаются на ~ 5% от значений полученных из [2] и [3], которые в свою очередь совпадают между собой с точностью не хуже 0.4%.

$$\text{Err}C_{wB}(T) := \frac{C_{wb}(T) - C_{Bar}(T)}{\left(\frac{C_{wb}(T) + C_{Bar}(T)}{2}\right)} \quad \text{Err}C_{Rw}(T) := \frac{C_{wb}(T) - C_{RP}(T)}{\left(\frac{C_{wb}(T) + C_{RP}(T)}{2}\right)} \quad \text{Err}S_{wB}(T) := \frac{S_{wb}(T) - S_{Bar}(T)}{\left(\frac{S_{wb}(T) + S_{Bar}(T)}{2}\right)} \quad \text{Err}S_{Rw}(T) := \frac{S_{wb}(T) - S_{RP}(T)}{\left(\frac{S_{wb}(T) + S_{RP}(T)}{2}\right)}$$



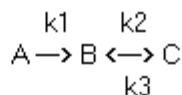
$$\text{Err}H_{wB}(T) := \frac{H_{wb}(T) - H_{Bar}(T)}{\left(\frac{H_{wb}(T) + H_{Bar}(T)}{2}\right)} \quad \text{Err}H_{Rw}(T) := \frac{H_{wb}(T) - H_{RP}(T)}{\left(\frac{H_{wb}(T) + H_{RP}(T)}{2}\right)} \quad \text{Err}G_{wB}(T) := \frac{G_{wb}(T) - G_{Bar}(T)}{\left(\frac{G_{wb}(T) + G_{Bar}(T)}{2}\right)} \quad \text{Err}G_{Rw}(T) := \frac{G_{wb}(T) - G_{RP}(T)}{\left(\frac{G_{wb}(T) + G_{RP}(T)}{2}\right)}$$



Обратите внимание, что ошибка $\text{Err}_{wB}^*(T)$ изображена в 10 раз большем масштабе, чем $\text{Err}_{RP}^*(T)$.

Решение системы дифференциальных уравнений

Рассмотрим следующую кинетическую схему



Этой схеме соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -k_1[A] \\ d[B]/dt &= k_1[A] - k_2[B] + k_3[C] \\ d[C]/dt &= k_2[B] - k_3[C] \end{aligned}$$

Зададим значения констант скоростей реакций:

$$k_1 := 5 \quad k_2 := 2 \\ k_3 := 1$$

Зададим функцию, определяющую вектор правых частей системы дифференциальных уравнений (вектор производных концентраций по времени):

$$D(t, C) := \begin{pmatrix} -k_1 \cdot C_0 \\ k_1 \cdot C_0 - k_2 \cdot C_1 + k_3 \cdot C_2 \\ k_2 \cdot C_1 - k_3 \cdot C_2 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix} \quad \text{- вектор концентраций веществ}$$

Для численного решения системы уравнений, естественно, необходимо задать вектор начальных концентраций веществ C_0 : $C_{00} = [A](t_0)$, $C_{01} = [B](t_0)$, $C_{02} = [C](t_0)$,

$$B_0 := 0 \quad C_0 := \begin{pmatrix} 1 \\ B_0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

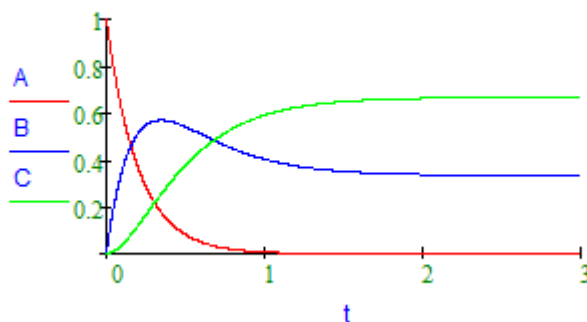
а также начальное и конечное значение переменной интегрирования t

$$t_0 := 0 \quad t_1 := 3 \quad \text{и число точек решения (исключающее начальную точку)} \quad N := 2000$$

Матрицу решения получим используя функцию `Rkadapt()`: $S := \text{Rkadapt}(C_0, t_0, t_1, N, D)$

Первый столбец этой матрицы содержит дискретный набор значений времени, второй, третий и четвертый значения концентраций веществ А, В и С, соответственно, в эти значения времени.

$$t := S^{(0)} \quad A := S^{(1)} \quad B := S^{(2)} \quad C := S^{(3)}$$



Для рассматриваемой системы дифференциальных уравнений существует аналитическое решение. Проще всего его получить в программе Mathematica. Делается это буквально в одну строчку с помощью функции `DSolve[]`.

$$\begin{aligned} \text{sol} = & \text{DSolve}[\{A'[t] == -k_1 A[t], B'[t] == k_1 A[t] - k_2 B[t] + k_3 C[t], \\ & C'[t] == k_2 B[t] - k_3 C[t], A[0] == 1, B[0] == 0, C[0] == 0\}, \{A[t], B[t], C[t]\}, t] \\ & \left\{ \left\{ A[t] \rightarrow e^{-k_1 t}, B[t] \rightarrow \right. \right. \\ & \frac{e^{-k_1 t} \left(-k_1 k_2 + e^{k_1 t + (-k_2 - k_3) t} k_1 k_2 - k_1 k_3 + e^{k_1 t} k_1 k_3 + k_2 k_3 - e^{k_1 t} k_2 k_3 + k_3^2 - e^{k_1 t} k_3^2 \right)}{(k_1 - k_2 - k_3) (k_2 + k_3)}, \\ & \left. \left. C[t] \rightarrow \frac{e^{-k_1 t} k_2 \left(-e^{k_1 t} k_1 + e^{k_1 t + (-k_2 - k_3) t} k_1 - k_2 + e^{k_1 t} k_2 - k_3 + e^{k_1 t} k_3 \right)}{(k_2 + k_3) (-k_1 + k_2 + k_3)} \right\} \right\} \end{aligned}$$

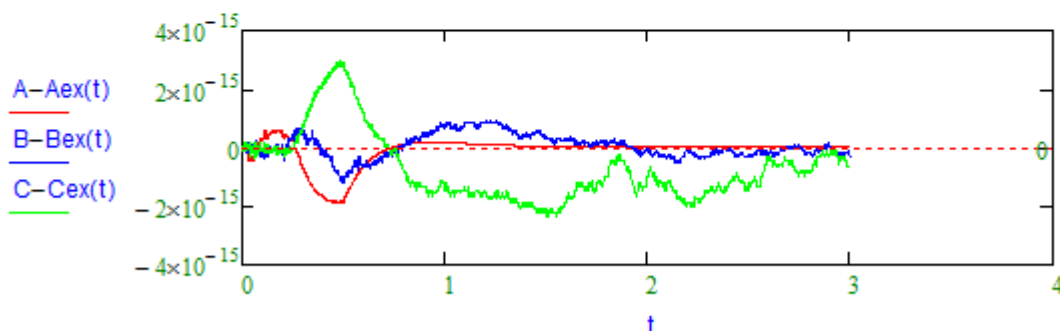
Проведя несложные преобразования, зададим функции определяющие точные зависимости концентраций веществ от времени.

$$A_{ex}(t) := e^{-k_1 \cdot t}$$

$$B_{ex}(t) := \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [e^{-(k_2+k_3) \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t}] + (k_1 - k_2 - k_3) \cdot k_3 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})}{(k_1 - k_2 - k_3) \cdot (k_2 + k_3)}$$

$$C_{ex}(t) := \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot e^{-(k_2+k_3) \cdot t} - (k_2 + k_3) \cdot k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + k_2 \cdot (-k_1 + k_2 + k_3)}{(-k_1 + k_2 + k_3) \cdot (k_2 + k_3)}$$

Проверим точность численного решения:



Вывод очевиден. Точность расчета практически соответствует точности представления переменных в Mathcad: тип double ~16 знаков.

Системы ДУ можно решать также с помощью функции Odesolve(). Метод решения (Adams/BDF, Fixed, Adaptive, Radau) выбирается в контекстном меню данной функции.

Given

$$\frac{d}{dt} A(t) = -k_1 \cdot A(t)$$

$$A(0) = 1$$

$$\frac{d}{dt} B(t) = k_1 \cdot A(t) - k_2 \cdot B(t) + k_3 \cdot C(t)$$

$$B(0) = 0.5$$

$$\frac{d}{dt} C(t) = k_2 \cdot B(t) - k_3 \cdot C(t)$$

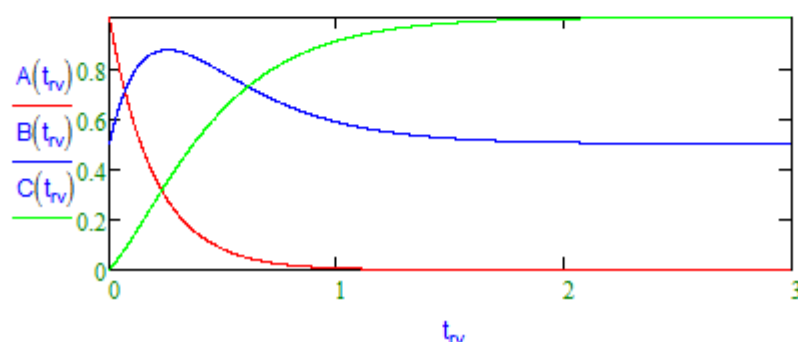
$$C(0) = 0$$

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}, t, t_1, N \right]$$

$$A(\sqrt{2}) = 8.49326 \times 10^{-4}$$

$$t_{rv} := 0, \frac{t_1}{N} .. t_1$$

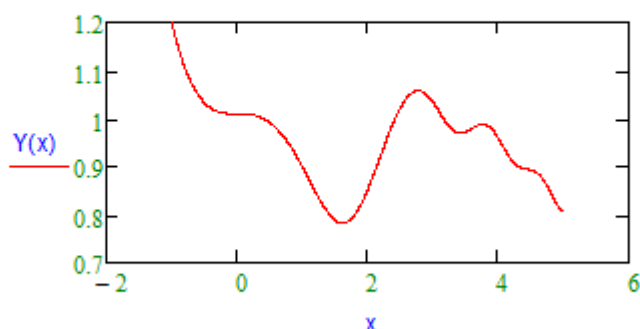
В отличие от Rkadapt() и др., Odesolve(v,t1,[N]) возвращает решение в виде функций от t, однако эти функции не имеют символического (аналитического) представления и вычисляют только численное значение решения уравнения. Для расчета этих значений функция Odesolve() сохраняет решения в N (по умолчанию N=1000) точках, а затем проводит их интерполяцию используя функцию lspline().



Преимущества функции Odesolve() проявляются при решении ДУ высших порядков.

Given $y''(x) = \sin(y'(x) - x \cdot y(x) + x^2)$ $y(-1) = 1.2$ $y'(0) = 0$ $Y := \text{Odesolve}(x, 5)$

(Знак производной вводится с помощью клавиши сокращения Ctrl F7).



Однако функцию Odesolve() нельзя использовать в блоке "Programming", а как раз сейчас нам это потребуется.

Поиск особых точек решения системы дифференциальных уравнений в зависимости от параметра.

Из проведенных расчетов видно, что в некоторой области значений констант скоростей k_1 , k_2 и k_3 , концентрация вещества B проходит через максимум. Построим зависимость максимального значения концентрации вещества B от k_3 ($B_{\max}(k_3)$) при некоторых фиксированных значениях k_1 и k_2 , а также зависимость времени при котором достигается B_{\max} от k_3 ($t_{\max B}(k_3)$).

Чтобы решить поставленную задачу, необходимо решить приведенную выше систему ДУ для набора значений k_3 и определить из каждого решения B_{\max} и $t_{\max B}$.

Проще всего это сделать, используя элементы программирования.

$S(k_3) := \left[\begin{array}{l} F(t, C) \leftarrow \begin{pmatrix} -k_1 \cdot C_0 \\ k_1 \cdot C_0 - k_2 \cdot C_1 + k_3 \cdot C_2 \\ k_2 \cdot C_1 - k_3 \cdot C_2 \end{pmatrix} \\ S \leftarrow \text{Rkadapt}(C_0, t_0, t_1, N, F) \end{array} \right]$ Функция, возвращающая матрицу решения системы ДУ в зависимости от параметра k_3 .

$t_{\max B}(k_3) := \left[\begin{array}{l} S \leftarrow S(k_3) \\ B_p \leftarrow (S^{(B)})_0 \\ \text{for } i \in 1..N \\ \quad B_p \leftarrow (S^{(B)})_i \text{ if } (S^{(B)})_i \geq B_p \\ \quad \text{break otherwise} \\ \left[\begin{array}{l} (S^{(B)})_{i-1} \\ (S^{(B)})_{i-1} \end{array} \right] \end{array} \right]$

1. Получаем матрицу решения
2. Присваиваем B_p начальное значение концентрации вещества B
3. Последовательно пробегаем все значения решения
5. Присваиваем B_p следующее значение концентрации вещества B , если оно больше предыдущего.
6. Как только следующее значение концентрации вещества B станет меньше предыдущего, прерывем цикл. Предыдущая точка решения содержит ответ на поставленную задачу.
7. Возвращаем в виде вектора значения $t_{\max B} = (S^{(B)})_{i-1}$ и $B_{\max} = (S^{(B)})_{i-1}$.

Задаем дискретный диапазон значений k_3 , для которого мы хотим построить зависимости $B_{\max}(k_3)$ и $t_{\max B}(k_3)$.

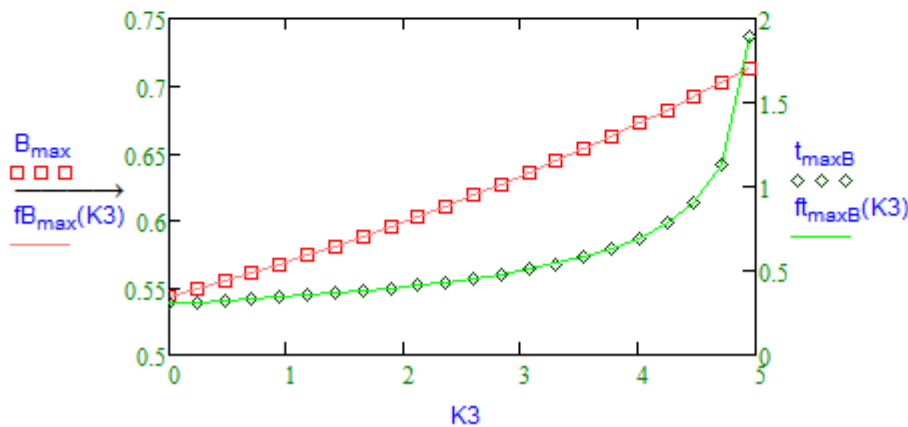
$$N_j := 21 \quad j := 0..N_j \quad k_{3b} := .0 \quad k_{3e} := 4.95 \quad K_{3j} := k_{3b} + \frac{k_{3e} - k_{3b}}{N_j} j$$

$$\text{sol2}_j := t_{\max B}(K_{3j}) \quad t_{\max B}_i := (\text{sol2}_j)_0 \quad B_{\max}_i := (\text{sol2}_j)_1$$

Оказывается, что для данных зависимостей, также можно получить аналитические выражения в Mathematica (см. ниже). Mathcad с этой задачей не справляется. Естественно, что численный и аналитический расчеты должны совпасть.

$$f_{t_{\max B}}(k_3) := \frac{\ln\left(\frac{k_1 - k_3}{k_2}\right)}{k_1 - k_2 - k_3}$$

$$f_{B_{\max}}(k_3) := \frac{k_2 \cdot \left(\frac{k_1 - k_3}{k_2}\right)^{\frac{k_2 + k_3}{k_2 + k_3 - k_1}} + k_3}{k_2 + k_3}$$



Обратите внимание на одну важную тонкость. Когда мы строим график $f_{B_{\max}}(K_3)$, то функции $f_{B_{\max}}()$ передается вектор значений K_3 . Если посмотреть внимательно на выражение для расчета этой функции, то можно понять, что Mathcad пытается возвести вектор $(k_1 - K_3)/k_2$ в степень вектора $(k_2 + K_3)/(k_2 + K_3 - k_1)$ и, естественно, у него ничего не получается. Возникает ошибка "This value must be a scalar".

$$f_{B_{\max}}(K_3) = \blacksquare$$

Для того, чтобы Mathcad не рассматривал K_3 как вектор, а проводил вычисления значений функции $f_{B_{\max}}()$ отдельно с каждым элементом K_3 , и возвращал ответ в виде вектора, используется оператор Vectorize из панели инструментов "Matrix".

$$\vec{f}_{B_{\max}}(K_3) = \begin{array}{|c|c|} \hline & 0 \\ \hline 0 & 0.54288 \\ \hline 1 & 0.54876 \\ \hline 2 & \dots \\ \hline \end{array}$$

Аналитическое вычисление B_{\max} и $t_{\max B}$ в Mathematica.

```
In[1]:= sol =
  DSolve[{A'[t] == -k1 A[t], B'[t] == k1 A[t] - k2 B[t] + k3 C[t],
    C'[t] == k2 B[t] - k3 C[t], A[0] == 1, B[0] == 0, C[0] == 0}, {A[t], B[t], C[t]},
  t] // FullSimplify
```

$$\text{Out[1]} = \left\{ \left\{ \begin{aligned} A[t] &\rightarrow e^{-k_1 t}, \\ B[t] &\rightarrow \frac{e^{-k_1 t} \left(-(-1 + e^{k_1 t}) k_3 (k_2 + k_3) + k_1 \left((-1 + e^{(k_1 - k_2 - k_3) t}) k_2 + (-1 + e^{k_1 t}) k_3 \right) \right)}{(k_1 - k_2 - k_3) (k_2 + k_3)}, \\ C[t] &\rightarrow \frac{e^{-k_1 t} k_2 \left(e^{(k_1 - k_2 - k_3) t} k_1 - k_2 - k_3 + e^{k_1 t} (-k_1 + k_2 + k_3) \right)}{(k_2 + k_3) (-k_1 + k_2 + k_3)} \end{aligned} \right\} \right\}$$

```
In[2]:= fB[t_] := sol[[1, 2, 2]] (* Задаем функцию fB[t],
  определяющую зависимость концентрации вещества B от времени [B](t) *)
dBdt[t_] := D[fB[t], t] // FullSimplify (* Задаем функцию dBdt[t],
  определяющую зависимость производной концентрации вещества B от
  времени [B]'(t) *)
dBdt[t] (* Выводим на экран функцию dBdt[t] *)
```

$$\text{Out[4]} = \frac{e^{-k_1 t} k_1 (k_1 - e^{(k_1 - k_2 - k_3) t} k_2 - k_3)}{k_1 - k_2 - k_3}$$

```
In[5]:= s := Solve[dBdt[t] == 0, t] // FullSimplify (* Решаем уравнение [B]'(t) = 0 *)
tmaxB := s[[1, 1, 2]] (* Присваиваем tmaxB решение уравнения [B]'(t) = 0 *)
tmaxB (* Выводим на экран решение уравнения [B]'(t) = 0 *)
```

Solve::ifun : Inverse functions are being used by Solve, so some solutions may not be found; use Reduce for complete solution information. >>

$$\text{Out[7]} = \frac{\text{Log}\left[\frac{k_1 - k_3}{k_2}\right]}{k_1 - k_2 - k_3}$$

```
In[8]:= fB[t] /. t -> tmaxB // FullSimplify (* Подставляем в fB[t] tmaxB *)
```

Solve::ifun : Inverse functions are being used by Solve, so some solutions may not be found; use Reduce for complete solution information. >>

$$\text{Out[8]} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1 - k_3}{k_2} \right)^{1 + \frac{k_1}{-k_1 + k_2 + k_3}} + k_3}{k_2 + k_3}$$

Решение системы дифференциальных уравнений в зависимости от параметра и начальной концентрации одного из реагентов

В заключении покажем, как решать систему в зависимости не от одного параметра, а от нескольких, например, от константы k_3 и начальной концентрации вещества В (B_0).

$$R(k_3, B_0) := \left\{ \begin{array}{l} F(t, C) \leftarrow \begin{pmatrix} -k_1 \cdot C_0 \\ k_1 \cdot C_0 - k_2 \cdot C_1 + k_3 \cdot C_2 \\ k_2 \cdot C_1 - k_3 \cdot C_2 \end{pmatrix} \\ S \leftarrow \text{Rkadapt} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ B_0 \\ 0 \end{pmatrix}, t_0, t_1, N, F \right] \end{array} \right.$$

В качестве иллюстрации использования такой возможности изобразим конечные концентрации веществ В и С в момент времени $t_1 = 3$ в зависимости от k_3 и B_0 .

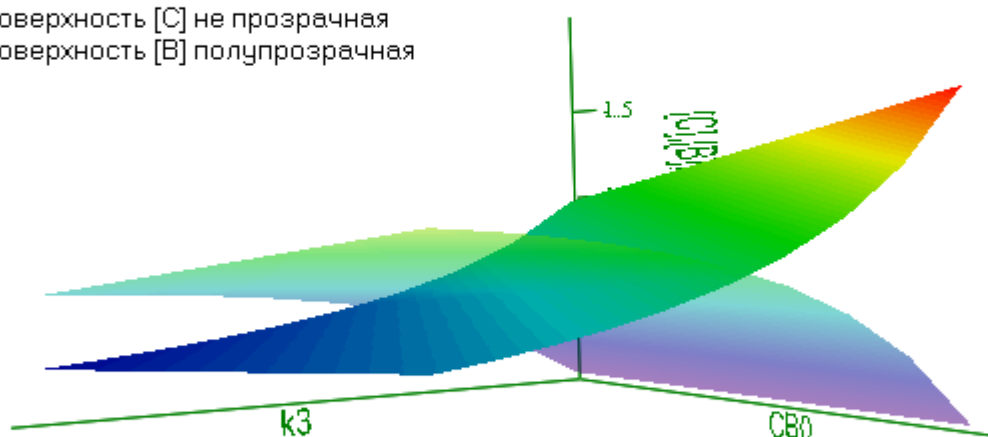
(стационарные, в случае, если $t_1 = 3 \gg \frac{1}{k_1} = 0.2$ и $t_1 = 3 \gg \frac{1}{k_2 + k_3} = 0.333333$)

Зададим дискретный диапазон значений k_3 и B_0 : $I := 9$ $J := 9$ $i := 0..I$ $j := 0..J$ $k_{3i} := \frac{5}{I} \cdot i$ $CB_{0j} := \frac{1}{J} \cdot j$

$sol_{i,j} := R(k_{3i}, CB_{0j})$ - матрицы решений при различных значениях k_3 и B_0

$$\text{endB}_{i,j} := [(sol_{i,j})^{(2)}]_N \quad \text{endC}_{i,j} := [(sol_{i,j})^{(3)}]_N$$

поверхность [C] не прозрачная
поверхность [B] полупрозрачная



endB, endC

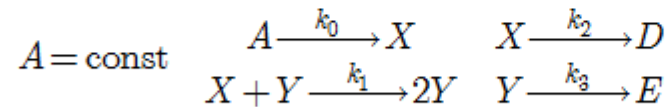
Ось k_3 : от $k_{30} = 0$ до $k_{3I} = 5$ Ось B_0 : from $CB_{00} = 0$ to $CB_{0J} = 1$

Нахождение стационарных решений и собственных значений системы дифференциальных уравнений

Поведение решений системы дифференциальных уравнений может быть довольно сложным. Это же относится и к системам ДУ описывающим кинетику химических реакций. Изменения концентраций исходных веществ не всегда описываются убывающими зависимостями, продуктов - возрастающими, а промежуточных веществ - сначала возрастающими, а затем убывающими. При постоянном поступлении в систему реагентов может также существовать несколько стационарных состояний (концентраций) промежуточных веществ. При наличии обратной связи (автокаталитических процессов), приводящей к нелинейным дифференциальным уравнениям, возможно возникновение колебательных режимов.

Первым этапом исследования протекания кинетики по нетривиальным кинетическим схемам является поиск стационарных решений и собственных значений.

Рассмотрим кинетическую схему (Модель Лотки [Lotka A.J., "Contribution to the theory of periodic reaction", J.Phys.Chem., v.14, p. 271 (1910)] + стадия $X \xrightarrow{k_2} D$)



Система ДУ описывающая изменение концентраций промежуточных веществ X и Y имеет вид:

$$\begin{cases} dX/dt = k_0 A - k_1 X Y - k_2 X \\ dY/dt = k_1 X Y - k_3 Y \end{cases}$$

Найдем стационарные решения этой системы уравнений:

Given $\begin{cases} k_0 \cdot A - k_1 \cdot X \cdot Y - k_2 \cdot X = 0 \\ k_1 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y = 0 \end{cases}$

Find(X, Y) simplify $\rightarrow \begin{pmatrix} \frac{A \cdot k_0}{k_2} & \frac{k_3}{k_1} \\ 0 & \frac{A \cdot k_0}{k_3} - \frac{k_2}{k_1} \end{pmatrix}$

Стационарных решений оказалось два.

Для анализа на устойчивость этих решений необходимо определить собственные значения линеаризованной системы ДУ для малых отклонений от стационарных решений.

Линеаризуем систему при небольшом отклонении от стационарного состояния, произведя замену в правых частях уравнений $X \rightarrow X_{st} + \Delta X$ и $Y \rightarrow Y_{st} + \Delta Y$ и убрав квадратичные члены по ΔX и ΔY .

$$k_0 \cdot A - k_1 \cdot X \cdot Y - k_2 \cdot X \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{substitute, } X = X_{st} + \Delta X \\ \text{substitute, } Y = Y_{st} + \Delta Y \rightarrow -X_{st} \cdot k_2 + A \cdot k_0 - X_{st} \cdot Y_{st} \cdot k_1 - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 + Y_{st} \cdot k_1) - k_1 \cdot \Delta X \cdot \Delta Y \\ \text{series, } \Delta X, \Delta Y \end{array} \right.$$

$$-X_{st} \cdot k_2 + A \cdot k_0 - X_{st} \cdot Y_{st} \cdot k_1 - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 + Y_{st} \cdot k_1) \quad \text{- линеаризованная правая часть первого уравнения}$$

$$\begin{array}{l}
 k_1 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X = X_{st} + \Delta X \\
 \text{substitute, } Y = Y_{st} + \Delta Y \rightarrow -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X + k_1 \cdot \Delta X \cdot \Delta Y \\
 \text{series, } \Delta X, \Delta Y
 \end{array} \right\} \\
 -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X
 \end{array}$$

- линеаризованная правая часть второго уравнения

Теперь для каждой стационарной точки в линеаризованные правые части дифференциальных уравнений вместо X_{st} и Y_{st} подставим стационарные решения.

Для первой стационарной точки ($X_{st} \rightarrow A \cdot k_0 / k_2, Y_{st} \rightarrow 0$) имеем:

$$\begin{array}{l}
 -X_{st} \cdot k_2 + A \cdot k_0 - X_{st} \cdot Y_{st} \cdot k_1 - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 + Y_{st} \cdot k_1) \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = \frac{A \cdot k_0}{k_2} \\
 \text{substitute, } Y_{st} = 0 \rightarrow -k_2 \cdot \Delta X - \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot \Delta Y}{k_2} \\
 \text{simplify}
 \end{array} \right\} \Delta \dot{X} = -k_2 \Delta X - A \frac{k_0 k_1}{k_2} \Delta Y \\
 -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = \frac{A \cdot k_0}{k_2} \\
 \text{substitute, } Y_{st} = 0 \rightarrow -\frac{\Delta Y \cdot (k_2 \cdot k_3 - A \cdot k_0 \cdot k_1)}{k_2} \\
 \text{series, } \Delta Y
 \end{array} \right\} \Delta \dot{Y} = 0 \Delta X + \left(A \frac{k_0 k_1}{k_2} - k_3 \right) \Delta Y
 \end{array}$$

Составляем характеристическое уравнение $\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda \end{vmatrix} = 0$ и находим его собственные значения.

В Mathcad это можно легко сделать с помощью функции `eigenvals()`

$$\text{eigenvals} \left(\begin{pmatrix} -k_2 & -\frac{A \cdot k_0 \cdot k_1}{k_2} \\ 0 & \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1}{k_2} - k_3 \end{pmatrix} \right) \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{k_2 \cdot k_3 - A \cdot k_0 \cdot k_1}{k_2} \\ -k_2 \end{pmatrix}$$

Аналогично для второй стационарной точки ($X_{st} \rightarrow k_3/k_1$, $Y_{st} \rightarrow (A \cdot k_0/k_3 - k_2/k_1)$):

$$\begin{array}{l}
 -X_{st} \cdot k_2 + A \cdot k_0 - X_{st} \cdot Y_{st} \cdot k_1 - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 + Y_{st} \cdot k_1) \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = \frac{k_3}{k_1} \\
 \text{substitute, } Y_{st} = \frac{A \cdot k_0}{k_3} - \frac{k_2}{k_1} \rightarrow -k_3 \cdot \Delta Y - \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot \Delta X}{k_3} \\
 \text{simplify}
 \end{array} \right\} \Delta \dot{X} = A \frac{k_0 k_1}{k_2} \Delta X - k_3 \Delta Y \\
 \\
 -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = \frac{k_3}{k_1} \\
 \text{substitute, } Y_{st} = \frac{A \cdot k_0}{k_3} - \frac{k_2}{k_1} \rightarrow \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot \Delta X}{k_3} - k_2 \cdot \Delta X \\
 \text{simplify}
 \end{array} \right\} \Delta \dot{Y} = \left(A \frac{k_0 k_1}{k_3} - k_2 \right) \Delta X + 0 \Delta Y
 \end{array}$$

$$\text{eigenvals} \left(\begin{pmatrix} \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1}{k_3} & -k_3 \\ \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1}{k_3} - k_2 & 0 \end{pmatrix} \right) \text{simplify} \rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{A^2 \cdot k_0^2 \cdot k_1^2 - 4 \cdot A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot k_3^2 + 4 \cdot k_2 \cdot k_3^3} + A \cdot k_0 \cdot k_1}{2 \cdot k_3} \\ \frac{\sqrt{A^2 \cdot k_0^2 \cdot k_1^2 - 4 \cdot A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot k_3^2 + 4 \cdot k_2 \cdot k_3^3} - A \cdot k_0 \cdot k_1}{2 \cdot k_3} \end{pmatrix}$$

Теперь перейдем к численному расчету и убедимся, что найденные стационарные решения действительно являются стационарными и поведение решения системы ДУ вблизи них соответствует теоретическим предсказаниям, которые следуют из величин собственных значений.

Зададим константы скоростей, значение концентрации A и вектор начальных концентраций X и Y.

$$\begin{array}{l}
 k_0 := 1 \quad k_2 := .01 \quad A := 1 \quad B_0 := 0 \quad C_0 := 0.1 \\
 k_1 := .1 \quad k_3 := 1
 \end{array}$$

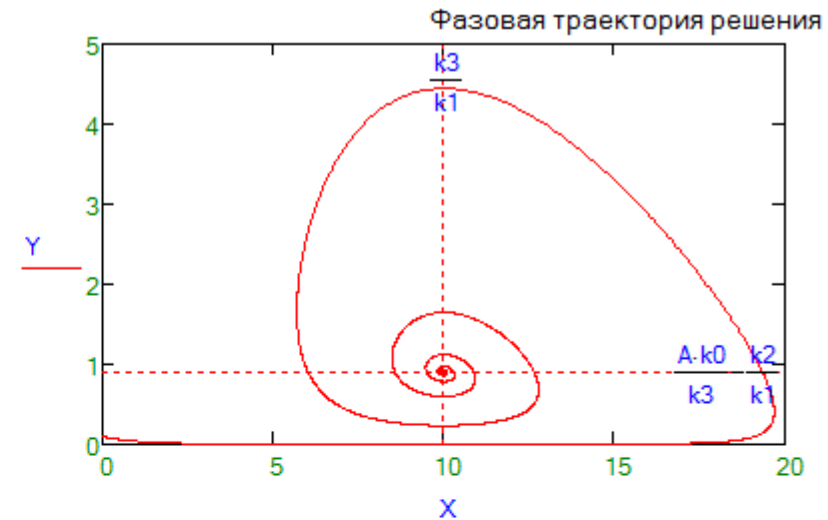
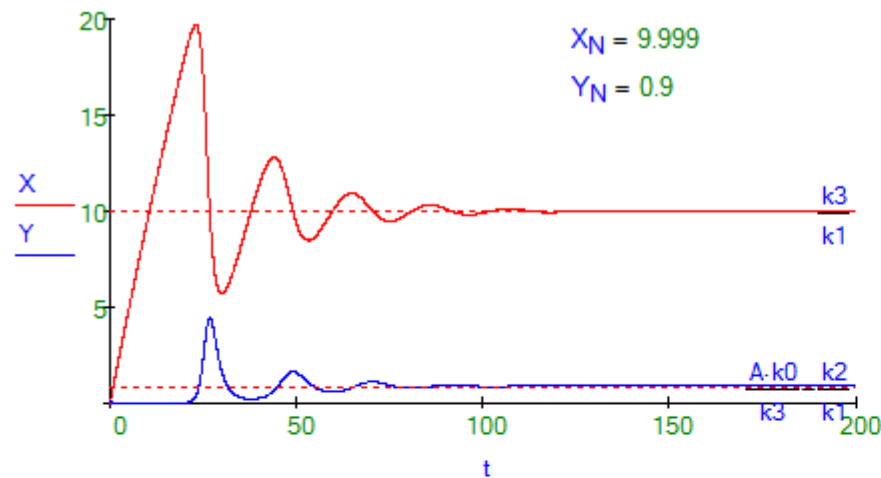
$$\underline{Y}_0 := \begin{pmatrix} B_0 \\ C_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.1 \end{pmatrix}$$

Зададим вектор правых частей систему ДУ

$$\underline{S}(t, Y) := \begin{pmatrix} k_0 \cdot A - k_1 \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_2 \cdot Y_0 \\ k_1 \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_3 \cdot Y_1 \end{pmatrix}$$

$t_e := 200$ - конечное время интегрирования $N := 2^{13} - 1 = 8191$ - число точек решения

Матрица решения: $M := \text{Rkadapt}(Y_0, 0, t_e, N, S)$ Векторы решения: $t := M^{(0)}$ $X := M^{(1)}$ $Y := M^{(2)}$



Стационарные решения системы ДУ

$$SS = \begin{pmatrix} \frac{A \cdot k_0}{k_2} & \frac{k_3}{k_1} \\ 0 & \frac{k_2 \cdot k_3 - A \cdot k_0 \cdot k_1}{k_1 \cdot k_3} \end{pmatrix} \quad SS = \begin{pmatrix} 100 & 10 \\ 0 & 0.9 \end{pmatrix}$$

Собственные числа соответствующие первому и второму стационарным решениям системы ДУ

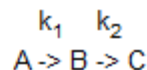
$$\lambda_1 := \begin{pmatrix} \frac{A \cdot k_0 \cdot k_1 - k_2 \cdot k_3}{k_2} \\ -k_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9 \\ -0.01 \end{pmatrix} \quad \lambda_2 := \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{A^2 \cdot k_0^2 \cdot k_1^2 - 4 \cdot A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot k_3^2 + 4 \cdot k_2 \cdot k_3^3 + A \cdot k_0 \cdot k_1}}{2 \cdot k_3} \\ \frac{\sqrt{A^2 \cdot k_0^2 \cdot k_1^2 - 4 \cdot A \cdot k_0 \cdot k_1 \cdot k_3^2 + 4 \cdot k_2 \cdot k_3^3 - A \cdot k_0 \cdot k_1}}{2 \cdot k_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.05 - 0.296i \\ -0.05 + 0.296i \end{pmatrix}$$

Видно, что для второго стационарного решения $\text{Re}(\lambda) < 0$ и $\text{Im}(\lambda) \neq 0$, следовательно вблизи этой точки возможны затухающие колебания, что мы и наблюдаем.

Для первого стационарного решения одно из $\lambda > 0$, следовательно оно является неустойчивым. Чтобы в этом убедиться нужно положить $X = A \cdot k_0 / k_2 + \epsilon_1$ и $Y = k_3 / k_1 + \epsilon_2$.

Определение констант скоростей реакции, протекающей по известной кинетической схеме, исходя из экспериментальных данных о зависимости концентрации веществ от времени. Определение средних квадратичных ошибок (standard error) найденных констант скоростей реакций.

Известно, что некоторая реакция протекает по кинетической схеме



Имеются экспериментальные данные о зависимости концентрации веществ от времени. В начальный момент времени концентрации веществ А, В и С были равны 1, 0 и 0, соответственно.

Определим константы скоростей k_1 , k_2 и их среднюю квадратичную ошибку (standard error), т.е. проведем, так называемую, регрессию экспериментальных данных.

`data := READPRN("Ak1Bk2C.txt")` `t_exper := data<0>` `B_exper := data<1>`

`nep := rows(data<0>) = 51` Количество экспериментальных точек
(Number of Experimental Points)

$$C0 := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

`gen(k1,k2,N) :=`
$$F(t, Y) \leftarrow \begin{pmatrix} -k_1 \cdot Y_0 \\ k_1 \cdot Y_0 - k_2 \cdot Y_1 \\ k_2 \cdot Y_1 \end{pmatrix}$$

`gen ← Rkadapt(C0, 0, 5, nep - 1, F)`

Функция, которая возвращает решение системы ДУ, описывающих кинетику реакции в зависимости от параметров k_1 и k_2 .

`err(k1,k2) :=`
$$gs \leftarrow gen(k1, k2, N)$$

$$err \leftarrow \sum_{i=0}^{nep-1} [B_{exper_i} - (gs<1>)_i]^2$$

Расчет суммы квадратов ошибки (остаточная дисперсия) (RSS - Residual Sum of Squares)

`k1 := 1` `k2 := 1` Предполагаемые значения констант

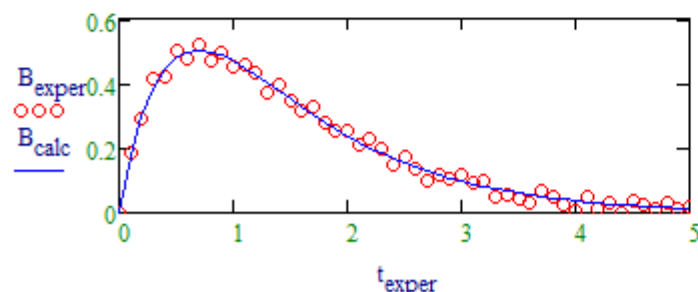
`k := Minimize(err, k1, k2) =`
$$\begin{pmatrix} 2.00631 \\ 0.98871 \end{pmatrix}$$
 `(k1, k2) := k`

- константы, при которых среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных значений концентрации вещества В минимально.

`RSS := err(k1, k2) = 0.0144027` - сумма квадратов ошибки (остаточная дисперсия) (RSS - Residual Sum of Squares)

`R := gen(k1, k2, nep)` решение системы при оптимальных константах

$$B_{calc} := R<1>$$



Экспериментальные данные и расчетная зависимость $B(t)$ при таких k_1 и k_2 при которых RSS минимально.

Расчитаем средние квадратичные ошибки для найденных констант k_1 и k_2 . Метод расчета описан, например, в хэлпе к Origin-y: "Regression and Curve Fitting" -> "Nonlinear Curve Fitting" -> "Theory of Nonlinear Curve Fitting" -> "Inference in Nonlinear Fitting" или http://www.originlab.com/www/helponline/Origin/en/UserGuide/The_Fit_Results.html

Покажем как он может быть реализован в Mathcad в случае, когда зависимости моделирующие экспериментальные данные получаются из численного решения системы ДУ, т.е. аналитические формулы неизвестны (или вообще не могут быть получены). Это также даст некоторое понимание как именно получаются различные "загадочные" параметры, которые Origin выдает после процедуры "Non Linear Fitting".

Введем необходимые параметры

$np := 2$ - количество определяемых нелинейной регрессией параметров
(в рассматриваемом случае это k_1 и k_2)

$dof := nep = 51$ - количество экспериментальных данных (степеней свободы) Degrees of Freedom

$df_{Error} := dof - np = 49$ The degrees of freedom to estimate the Error

$df_{Total} := dof - 1 = 50$ The degrees of freedom for the Total sum of squares

Основная сложность состоит в расчете матрицы частных производных $F_{ij} = \frac{\partial B(t_i, k_1, k_2)}{\partial k_j}$

Поскольку мы предполагаем, что аналитическая зависимость $B(t)$ нам не известна, рассчитаем эти производные численно.

$$dk1 := \frac{k1}{1000} = 2.00631 \times 10^{-3} \quad dk2 := \frac{k2}{1000} = 9.88707 \times 10^{-4} \quad i := 0..nep - 1$$

$$Rdk1 := \text{gen}(k1 + dk1, k2, 50) \quad Rdk2 := \text{gen}(k1, k2 + dk2, 50)$$

$$F1_i := \frac{(Rdk1)_i - (B_{calc})_i}{dk1} \quad F2_i := \frac{(Rdk2)_i - (B_{calc})_i}{dk2} \quad F_{**} := \text{augment}(F1, F2)$$

$$s2 := \frac{RSS}{dof - np} = 2.9393182 \times 10^{-4} \quad \text{- средняя остаточная дисперсия (mean residual variance)}$$

$$C_{**} := (F^T \cdot F)^{-1} \cdot s2 \quad \text{- матрица парных корреляций (variance-covariance matrix)}$$

$$p := 0..np - 1 \quad dk_p := \sqrt{C_{p,p}} \quad \begin{pmatrix} dk1 \\ dk2 \end{pmatrix} := dk = \begin{pmatrix} 0.046719 \\ 0.01151 \end{pmatrix} \quad \text{- средняя квадратичная ошибка (standard error)}$$

Таким образом, имеем, что при уровне значимости (significance level) $\alpha = 10\% = 0.1$

$$\text{реальное значение } k1 \text{ лежит в пределах} \quad k1 = 2.00631 \quad +/- \text{ qt}\left(1 - \frac{\alpha}{2}, df_{Error}\right) \cdot dk1 = 0.07833$$

$$\text{реальное значение } k2 \text{ лежит в пределах} \quad k2 = 0.98871 \quad +/- \text{ qt}\left(1 - \frac{\alpha}{2}, df_{Error}\right) \cdot dk2 = 0.0193$$

с вероятностью $(1 - \alpha) \cdot 100\% = 90\%$ - доверительный интервал (confidence interval)

qt(p,d) - Inverse Student's t cumulative distribution function

Поскольку система ДУ, описывающая кинетику протекания рассматриваемой химической реакции, на самом деле, имеет аналитическое решение:

$$A(t, k1) = \exp(-k1 \cdot t),$$

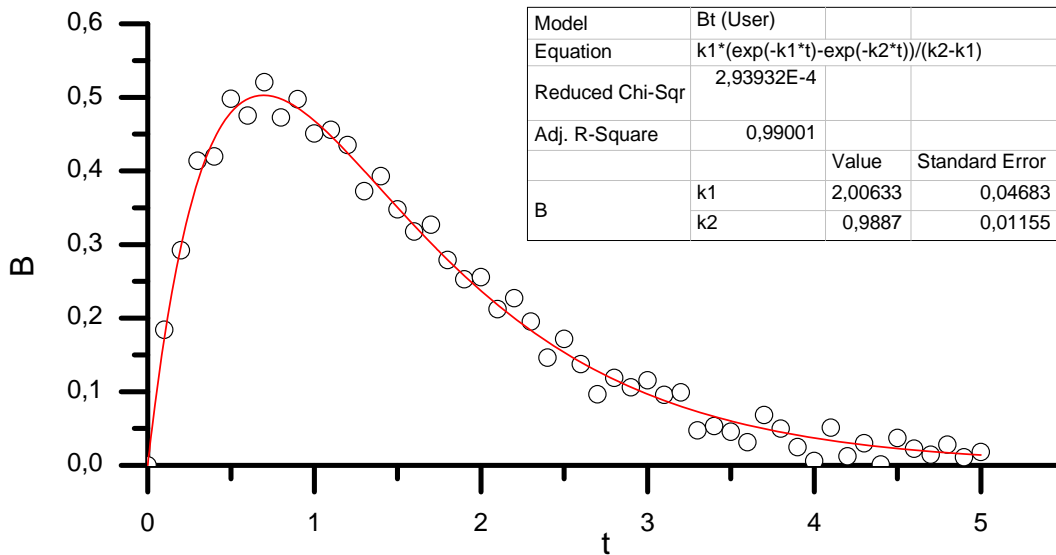
$$B(t, k1, k2) = k1 \cdot (\exp(-k1 \cdot t) - \exp(-k2 \cdot t)) / (k2 - k1),$$

$$C(t, k1, k2) = 1 + k2 / (k1 - k2) \cdot \exp(-k1 \cdot t) + k1 / (k2 - k1) \cdot \exp(-k2 \cdot t),$$

то проведем интерполяцию экспериментальных данных в Origin функцией $B(t, k1, k2)$ и убедимся, что найденные нами значения различных параметров нелинейной аппроксимации совпадают с теми, что выдает Origin.

Для этого импортируем в Origin данные из файла Ak1Bk2C.txt. Строим зависимость $B_{\text{exper}}(t)$.

Далее выбираем в меню Analysis -> Fitting -> Nonlinear Curve Fit. Создаем пользовательскую функцию и т.д. (см. файл (Ak1Bk2C.opj))



Statistics

B	
Number of Points	51
Degrees of Freedom	49
Reduced Chi-Sqr	2,93932E-4
Residual Sum of Squares	0,0144
Adj. R-Square	0,99001
Fit Status	Succeeded(100)

Summary

	k1		k2		Statistics	
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	2,00633	0,04683	0,9887	0,01155	2,93932E-4	0,99001

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
B	Regression	2	3,39152	1,69576	5769,22149	0
	Residual	49	0,0144	2,93932E-4		
	Uncorrected Total	51	3,40592			
	Corrected Total	50	1,47125			

$$r\chi^2 := \frac{RSS}{df_{Error}} = 2.939318198 \times 10^{-4} \quad \text{- reduced Chi-Sqr } (\chi^2)$$

$$avB := \frac{1}{nep} \cdot \sum_{i=0}^{nep-1} B_{exper_i} = 0.19477 \quad \text{- среднее значение B}$$

$$TSS := \sum_{i=0}^{nep-1} (B_{exper_i} - avB)^2 = 1.47125 \quad \text{- Total Sum of Square}$$

$$TSSuc := \sum_{i=0}^{nep-1} (B_{exper_i})^2 = 3.40592 \quad \text{- Total Sum of Square uncorrected}$$

$$aR2 := 1 - \frac{\frac{RSS}{df_{Error}}}{\frac{TSS}{df_{Total}}} = 0.990011 \quad \text{- adjusted R}^2$$

ANOVA: Analysis of VAriance - дисперсионный, вариационный анализ (Origin)

$$\begin{aligned} TSSuc - RSS &= 3.39152 & \frac{TSSuc - RSS}{2} &= 1.69576 & \frac{TSSuc - RSS}{2 \cdot s2} &= 5769.22164 \\ RSS &= 0.0144 & & & & \\ TSSuc &= 3.40592 & & & & \\ TSS &= 1.47125 & s2 &= 2.93932 \times 10^{-4} & & \end{aligned}$$

Моделирование газофазной реакции $B + C \leftrightarrow A$ в цилиндрическом проточном реакторе с учетом тепло-массопереноса.

Создадим модель цилиндрического реактора в пакете COMSOL Multiphysics + Chemical Reaction Engineering Module. Пусть реактор имеет длину 1 м и радиус 2 см. На вход реактора подается смесь газов В и С. В реакторе протекает обратимая реакция $B + C \leftrightarrow A$. Пусть вещества имеют следующие идеализированные теплоемкости не зависящие от температуры (в дальнейшем ввести эти зависимости не представит труда): $C_p^A = 3.5R$, $C_p^B = 2.5R$ и $C_p^C = 3R$. Стандартные значения энтропии при 298 °С равны $S_A = 200$ Дж/(моль·К), $S_B = 150$ Дж/(моль·К) и $S_C = 100$ Дж/(моль·К). Изменения стандартной энтальпии при образовании при н.у. $\Delta H_A = -50000$ Дж/моль, $\Delta H_B = 0$ Дж/моль, $\Delta H_C = 0$ Дж/моль. Константа скорости прямой реакции равна $k_1 = A_1 \cdot \exp(-E_1/(RT))$, где $A_1 = 1$ м³/(моль·с), $E_1 = -10000$ Дж/моль.

Инструкция по созданию файла в COMSOL v. 4.2a, решающего поставленную задачу

1. Открываем COMSOL. Сохраняем исходный пустой файл, например, под именем B+C=A.mph.
2. Добавляем в ветку **Global Definitions** (нажав на нее правой кнопкой мышки и выбрав элемент **Parameters** из контекстного меню) следующие параметры:

Параметр	Значение	Описание
rad	2[cm]	Tube radius
A	pi*rad^2	Cross sectional area
T0	298.15[K]	Initial temperature
p0	1[atm]	Initial pressure
Rg	8.3144621[J/mol/K]	Gas constant
c0	p0/(Rg*T0)	Concentration at initial pressure
v0	0.1[m/s]	Flow velocity
u0	A*v0	Volumetric rate
dc	c0/1000	Auxiliary concentration parameter
sigma	3	Characteristic length (Å) of the Lennard-Jones/Stockmayer potential
epsilon	100[K]	Parameter for collision integral calculation
htc	5[W/(m^2*K)]	Heat transfer coefficient

3. Добавляем в файл "**B+C=A.mph**" модель с размерностью "OD" и физикой (Physics) "Chemical Species Transport -> Reaction Engineering (re)", нажимая на бирюзовые стрелку вверху справа и плюсик снизу. Затем на В качестве типа исследования (Study type) выбираем "Preset Studies for

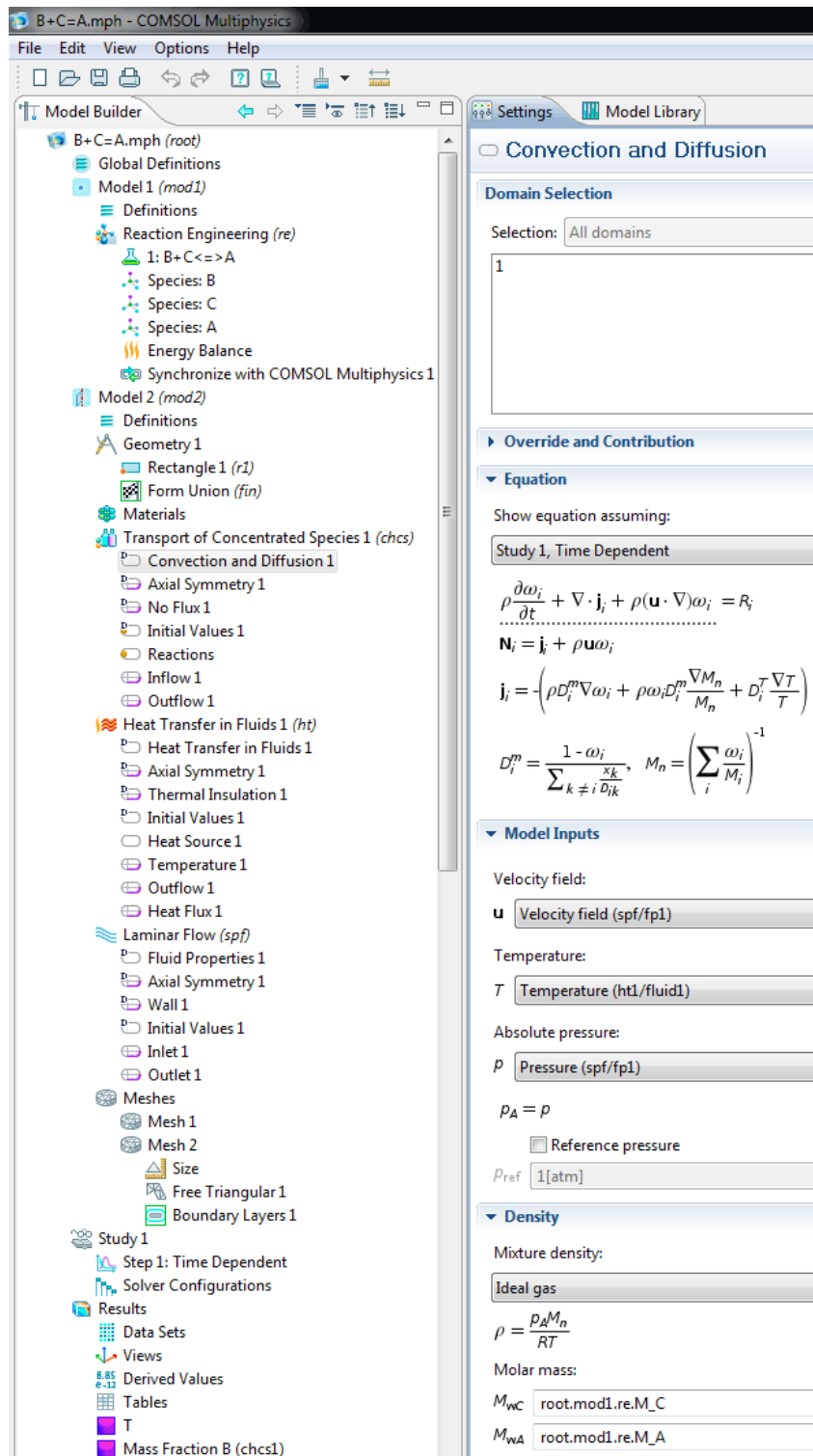
Selected Physics -> "Time Dependent". После нажатия на финишный флажок появляется модель "Model 1 (mod1)" с веткой **Reaction Engineering (re)**.

4. В группе параметров **Reactor settings** ветки **Reaction Engineering (re)** ставим галочки напротив "Calculate thermodynamic properties" и "Calculate transport properties".

5. В ветку **Reaction Engineering (re)** добавляем элемент **Reaction** с формулой "B+C=>A" и типом "Reversible", при этом COMSOL кроме элемента 1: B+C=>A автоматически добавляет в эту ветку элементы Species: B, Species: C, Species: A со свойствами соединений B, C и A.

6. Задаем в элементе 1: B+C=>A константы скоростей реакции "B+C=>A", используя Аррениусовские

параметры первой реакции и константу равновесия. Для этого сначала необходимо поставить галочки напротив пунктов "Use Arrhenius expressions" в группе **Arrhenius Parameters** и "Specify equilibrium constant" в группе **Kinetic Expressions**.



A^f	1
-------	---

E^f	1e4
K_{eq0}	$(Rg \cdot T) / p0 \cdot \exp(S_1 / R_const - H_1 / R_const / T)$

Выражение для скорости реакции COMSOL подставляет сам: $r = kf_1 \cdot c_B \cdot c_C - kr_1 \cdot c_A$ моль/(м³·с). Общий вид формул, по которым рассчитываются скорость реакции и константы скоростей приводятся в области **Equation** элемента 1: B+C<=>A. Формулы для расчета скорости, энтальпии, энтропии реакции, а также тепловыделения при реакции COMSOL добавляет самостоятельно. В формулах используются параметры энтальпии – H_1, энтропии – S_1 реакции, а также энтальпии и энтропии для каждого соединения h_A, h_B, h_C, s_A, s_B, s_C, последние рассчитываются исходя из термодинамических полиномиальных коэффициентов a_i (см. ниже).

7. В элементе **Species**: B в группе параметров **General Parameters** задаем молекулярный вес вещества B, например, $M_w = 0.032$ кг/моль, плотность $\rho = c_B \cdot M_B$ кг/м³.

а. В группе **General Expressions** задаем начальную концентрацию $c_0 = c0/2 - dc/2$ (слагаемые пропорциональные dc в концентрациях веществ (см. также ниже) вводится для того, чтобы избежать появления при численных расчетах отрицательных концентрация вещества A и, соответственно, для сходимости решения при варьировании в дальнейшем различных параметров), правильное выражение для скорости расходования/образования вещества B COMSOL подставляет сам: $R = -r_1$ моль/(м³·с).

б. В группе **Species Thermodynamic Parameters** задаем $T_{lo} = 200$ К, $T_{mid} = 3000$ К. Полиномиальные коэффициенты рассчитываем, по формулам, приведенным в хэлпе COMSOL:

$$\begin{aligned}
 R &:= 8.314472 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) & T_0 &:= 298.15 \text{ K} \\
 C_A &:= 3.5 \cdot R & \Delta H_{A0} &:= -5 \cdot 10^4 \text{ J/mol} & \Delta S_{A0} &:= 200 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\
 C_B &:= 2.5 \cdot R & \Delta H_{B0} &:= 0 & \Delta S_{B0} &:= 150 \\
 C_C &:= 3R & \Delta H_{C0} &:= 0 & \Delta S_{C0} &:= 100 \\
 a1A &:= \frac{C_A}{R} = 3.5 & a6A &:= \frac{\Delta H_{A0} - T_0 C_A}{R} = -7.057 \times 10^3 & a7A &:= \frac{\Delta S_{A0} - C_A \cdot \ln(T_0)}{R} = 4.113 \\
 a1B &:= \frac{C_B}{R} = 2.5 & a6B &:= \frac{\Delta H_{B0} - T_0 C_B}{R} = -745.375 & a7B &:= \frac{\Delta S_{B0} - C_B \cdot \ln(T_0)}{R} = 3.797 \\
 a1C &:= \frac{C_C}{R} = 3 & a6C &:= \frac{\Delta H_{C0} - T_0 C_C}{R} = -894.45 & a7C &:= \frac{\Delta S_{C0} - C_C \cdot \ln(T_0)}{R} = -5.066
 \end{aligned}$$

Правильные выражения в группе **Species Thermodynamic Expressions** COMSOL подставляет сам. В группе **Species Transport Parameters** для "Potential characteristic length" и "Potential energy minimum" задаем значения определенные выше $\sigma = \text{sigma}$, $\epsilon/k_b = \text{epsilon}$. Исходя из этих параметров, COMSOL по формулам, приведенным в хэлпе, рассчитывает коэффициенты

диффузии веществ, коэффициент теплопроводности, вязкость при различных температуре и составе газовой смеси. Эти параметры используются в физико-химической модели реактора.

8. Аналогично вводим параметры в ветках **Species: C** и **Species: A**:

Параметр	Species: B	Species: C	Species: A
Molecular weight, M_w	0.032	0.008	0.040
Density, ρ	$c_B \cdot M_B$	$c_C \cdot M_C$	$c_A \cdot M_A$
Initial concentration, c_0	$c_0/2 - dc/2$	$c_0/2 - dc/2$	dc
Rate expression, R	$-r_1$	$-r_1$	r_1
Thermodynamic polynomial coefficients	a_1	2.5	3
	a_6	-745.4	-894.45
	a_7	3.797	-5.066
			4.113

9. В ветку **Reaction Engineering (re)** добавляем элемент **Energy Balance**. Начальную температуру принимаем равной $T_0 = T_0$. Остальные параметры, автоматически предложенные COMSOL, оставляем без изменений.

10. Теперь в ветку **Reaction Engineering (re)** добавляем пункт **Synchronize with COMSOL Multiphysics (Generate Space Dependent Model** в версии 4.3).

Устанавливаем параметры этого элемента следующим значениям:

Geometry Settings: Geometry to use: 2D axisymmetric: New;

Study Type: Time dependent;

Physics Interfaces:

Mass balance: Transport of Concentrated Species: New,

Energy balance: Heat Transfer (in Fluids): New,

Momentum balance: Laminar Flow: New.

Ставим галочку перед "Create inflow and outflow features" и перед

Synchronization Settings: "Synchronize with COMSOL Multiphysics" (**Space-**

Dependent Model Generation: Enable space-dependent physics interfaces в v.4.3).

11. Замечаем, что у нас появилась модель "Model 2 (mod2)" с ветками **Geometry 1**, **Transport of Concentrated Species 1 (chcs)**, **Heat Transfer in Fluids 1 (ht)**, **Laminar Flow 1 (spf)** и **Mesh 1**.

12. Прежде всего, переходим на ветку **Geometry 1** и рисуем прямоугольник с некоторой шириной и высотой, нижний левый угол которого находится в точке с координатами $r: 0, z: 0$.

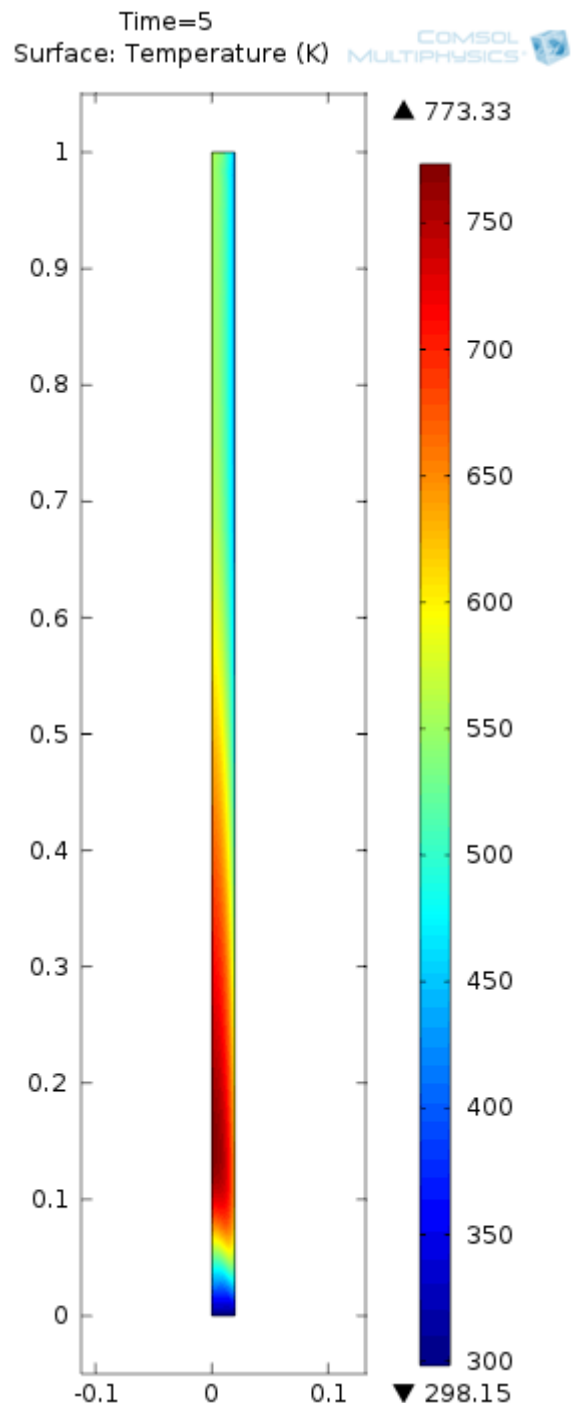
а. В ветке **Geometry 1** появляется элемент **Rectangle 1**, в которой можно изменить геометрические параметры прямоугольника, в частности задать его размеры в соответствии с параметрами реактора в условии задачи **Size:** Width: rad, Height: 1 м.

13. Многие параметры различных элементов веток модели "Model 2 (mod2)" COMSOL по умолчанию заполняет как раз так, как необходимо

- по условию задачи. Тем не менее, кое-что надо заполнить самостоятельно.
- а. В ветке **Transport of Concentrated Species 1 (chcs)** элемент **Convection and Diffusion 1** группа параметров **Model Inputs** убираем галочку перед "Reference pressure".
 - б. Переходим к элементу **Inflow 1**, выделяем нижнюю сторону границу реактора, нажимая на нее левой кнопкой мышки, затем нажимаем на бирюзовый плюсики в области параметров **Boundary Selection**.
 - в. Переходим теперь в ветку **Outflow 1** и аналогично добавляем туда верхнюю границу реактора.
14. В ветке **Heat Transfer in Fluids 1 (ht)** элемент **Convection and Diffusion 1** группа параметров **Model Inputs** также убираем галочку перед "Reference pressure".
- а. В элементе **Initial Values 1** Параметр "Temperature:" в группе **Temperature** меняем просто на T_0 .
 - б. В элемент **Temperature 1** добавляем нижнюю границу реактора в область **Boundary Selection** и параметр "Temperature:" в группе **Temperature** также меняем на T_0 .
 - в. В элементе **Outflow 1** добавляем в область параметров **Boundary Selection** верхнюю границу реактора.
15. Добавляем в ветку **Heat Transfer in Fluids 1 (ht)** элемент **Heat Flux** реактора, затем в область параметров **Boundary Selection** этого элемента включаем боковую границу реактора, в области параметров **Heat Flux** выбираем тип теплового потока "Inward heat flux", а значения коэффициента теплопередачи h и внешней температуры T_{ext} задаем равными htc и T_0 , соответственно.
16. В ветке **Laminar Flow 1 (spf)** элемент **Initial Values 1** область параметров **Initial Values** значение z компоненты поля скорости u устанавливаем равным v_0 , величину $p_0 = p_0$.
- а. Fluid Properties ht1 OR chcs1?
 - б. В элементе **Inlet 1** добавляем в область параметров **Boundary Selection** нижнюю границу реактора, а в группе **Velocity** нормальную скорость входящего потока U_0 принимаем равной v_0 .
 - в. В элементе **Outlet 1** добавляем в область параметров **Boundary Selection** верхнюю границу реактора, а в **Boundary Condition** величину p_0 устанавливаем равной p_0 .
17. Системы ДУ COMSOL решает методом конечных элементов, при этом пространство в котором определены уравнения разбиваются сеткой на отдельные элементы. По умолчанию COMSOL создает равномерную вдоль оси z и довольно плотную сетку из более чем 25000 элементов.

Сократить время счета без потери точности, можно задав новую сетку с учетом специфики задачи.

- а. Создаем в ветке **Mesh** новую сетку **Mesh 2**. В группе параметров **Mesh Settings** для **Mesh 2** для параметра "Sequence type:" выбираем "User-controlled mesh".
- б. Замечаем, что в элементе **Mesh 2** появляется пять подэлементов **Size**, **Size 1**, **Free Triangular 1**, **Boundary Layers 1** и **Free Triangular 2**. Удаляем **Size 1** и **Free Triangular 2**.
- в. В группе параметров **Element Size** для **Size** для параметра "Calibrate for:" выбираем "General physics", а для "Predifined" – "Normal".
- г. В группе параметров **Domain Selection** элемента **Free Triangular 1** для параметра "Geometric entity level:" выбираем "Remaining", а в группе **Scale Geometry** параметр "r-direction scale:" меняем на 2.
- д. Добавляем в элемент **Free Triangular 1** еще один подэлемент **Size 1**. В группе параметров **Geometric Entity Selection** подэлемента **Size 1** для параметра "Geometric entity level:" выбираем "Boundary" и добавляем нижнюю границу реактора (нажав на нее правой кнопкой мышки и затем нажав на бирюзовый плюсики в области параметров **Geometric Entity Selection**). В группе **Element Size** подэлемента **Size 1** для параметра "Calibrate for:" выбираем "Fluid dynamics", переключаем с режима "Predefined" на "Custom" и в группе параметров **Element Size Parameters** ставим галочку напротив "Maximum element size:" и вводим значение 0.001, аналогично параметр "Maximum element growth rate:" задаем равным 1.02.
- е. Нажимаем на кнопку "Build All" с изображением бирюзовой сетки на фоне изображения похожего на многоэтажный дом с подъездом.



18. Переходим в ветку **Study 1** элемент **Time Dependent 1** и в группе параметров **Study Settings** присваиваем параметру "Times:" значение $\text{range}(0,0.1,5)$, а в группе **Mash selection** для "Geometry 1" выбираем "Mesh 2".
19. Наконец, не покидая ветку **Study 1**, нажимаем на кнопку "Зеленое равно", находящуюся в панели инструментов, расположенную под меню.

Результаты моделирования COMSOL помещает в ветку **Results**. Например, профиль температур спустя 5 с после начала процесса изображен на рисунке. В этой ветке можно вывести любые интересующие пользователя данные. После выполнения инструкций приведенных выше у пользователя не должно возникнуть с этим особых проблем.

(Рабочая версия файла B+C=A.mph находится на Интернет-ресурсе практикума.)

Задания:

1. Построить зависимость максимальной температуры в реакторе от соотношения реагентов $B : C$.
2. Выполнить задание 1 при отсутствии торможения потока на стенке реактора и/или теплообмена ней.
3. Выполнить задание 1 при различных коэффициентах теплоотдачи стенок реактора $h = 1, 3$ и $10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$.
4. Построить зависимость средней мольной доли вещества A от z - расстояния от входа веществ в реактор.

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. *С.Н. Трухан, А.И. Лыиков, А.Г. Грибовский*, Использование компьютерных вычислительных систем Mathcad и др. для решения задач по физической химии, Электронное учебное пособие. - НГУ, Новосибирск, 2011
2. *В.Е. Шаронов*, Компьютер для химика. Учебно-методическое пособие к курсу "Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии". - НГУ, 2006
3. *В.И. Коробов, В.Ф. Очков*, Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS. - М.: Горячая линия-Телеком, 2009.
4. *Д.А. Гурский, Е.С. Турбина*, Вычисления в MATHCAD 12. - М.: Питер, 2006
5. *А.А. Рагойша*, Поиск химической информации в Интернете. - Минск: БГУ. 2007.
6. *К.И. Замараев*, Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч., Под ред. А.Г. Окунева, К.П. Брылякова. - НГУ, Новосибирск, 2004.

б) дополнительная литература:

1. В.М. Потапов, М.И. Розенман, Э.К. Кочетова, Б.И. Покровский, Поиск химической информации. Издательство Московского университета, 1990.
2. И.В. Зибарева, Химические базы данных международной сети научно-технической информации STN International. Известия АН. Сер. хим. 2012. № 3. С. 679-716.

в) Интернет-ресурсы:

1. Интернет-ресурс практикума: <http://sites.google.com/site/nsutvs>
2. С.Н. Трухан, А.И. Лыиков, А.Г. Грибовский, Использование компьютерных вычислительных систем Mathcad и др. для решения задач по физической химии, Электронное учебное пособие. - НГУ, 2011. <http://sites.google.com/site/nsutvs/sol>
3. Руководство пользователя Mathcad 6.0 и Mathcad PLUS 6.0 <http://www.exponenta.ru/soft/Mathcad/UsersGuide/0.asp>
4. Учебник по MathCAD 2001 <http://itmu.vgta.vrn.ru/Posobija/MathCAD/index.htm>
5. А.А. Рагойша, Патентные базы данных: Учебные материалы к практикуму. БГУ. 2000-2011. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/patent/>
6. А.А. Рагойша, Текстовый поиск научной химической информации в Интернете: руководство к практикуму, Минск: БГУ, 2011. http://www.abc.chemistry.bsu.by/lit/Rahoissha_2011.pdf
7. <http://rospoisk.narod.ru/>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

- В качестве технического обеспечения практикума используется терминальный класс, оборудованный 13-ю терминалами и один сервер, также имеется мультимедийный проектор, доска.
- Программное обеспечение практикума включает в себя лицензионное программное обеспечение: Mathcad, Mathematica, COMSOL Multiphysics + Chemical Reaction Engineering Module, Origin, Excel, Word, MATLAB, Maple, Windows, ..., а также свободное программное обеспечение: Firefox, Acrobat Reader, WinDjView, ...

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО с учетом рекомендаций ПООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ», а также в соответствии с Образовательным стандартом высшего профессионального образования, принятым в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет.

Авторы: Трухан Сергей Николаевич, к.ф.-м.н., ст. преп. кафедры физической химии ФЕН, Деревщиков Владимир Сергеевич, ассистент кафедры физической химии ФЕН.

Рецензент (ы) _____

Программа одобрена на заседании УМК ФЕН НГУ
(Наименование уполномоченного органа вуза (УМК, НМС, Ученый совет))

от _____ года, протокол № _____