

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет математики и информатики
Кафедра математического анализа и моделирования
Направление подготовки – 01.03.02 Прикладная математика и информатика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
И.о. зав. кафедрой
_____ Н.Н. Максимова
« _____ » _____ 2022 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Математическое моделирование кинетики химических реакций

Исполнитель
студент группы 852об

(подпись, дата)

В.Ю. Щелканов

Руководитель
доцент, канд. физ.-мат. наук

(подпись, дата)

Н.Н. Максимова

Нормоконтроль
старший преподаватель,
канд. физ.-мат. наук

(подпись, дата)

Л.И. Мороз

Благовещенск 2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет математики и информатики
Кафедра математического анализа и моделирования

УТВЕРЖДАЮ
И.о. зав. кафедрой
_____ Н.Н. Максимова
« _____ » _____ 2022 г.

З А Д А Н И Е

К бакалаврской работе студента Щелканова Виктора Юрьевича

1. Тема бакалаврской работы: Математическое моделирование кинетики химических реакций (утверждена приказом от 05.04.2022 № 679-уч)
2. Срок сдачи студентом законченной работы: 23.06.2022 г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе: отчет по преддипломной практике, научные статьи, учебно-методические работы, среда разработки – ППП Matlab
4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов): математическое моделирование кинетики химических реакций; численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений; реализация математической модели с помощью ППП Matlab.
5. Перечень материалов приложения: листинг вычислительной программы
6. Консультанты по бакалаврской работе: нормоконтроль – Мороз Л.И., старший преподаватель, канд. физ.-мат. наук.
7. Дата выдачи задания: 06.05.2022 г.

Руководитель бакалаврской работы: Максимова Надежда Николаевна, доцент, канд. физ.-мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению (06.05.2022): _____ Щелканов В.Ю

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 49 с., 7 рисунков, 3 таблицы, 7 приложений, 25 источников.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,
ПРОСТАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ, СЛОЖНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ
РЕАКЦИЯ, ПРОСТАЯ МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ
РЕАКЦИЯ, ЧИСЛЕННЫЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ
ЗАДАЧ ДЛЯ СИСТЕМ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ
УРАВНЕНИЙ, ППП МАТЛАВ

Данная работа посвящена математическому моделированию кинетики химических реакций. Представлены и исследованы математические модели простой химической реакции, сложной химической реакции и простой многокомпонентной химической реакции.

Изучены численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений и их реализация в среде ППП Matlab. Для простой химической реакции получено аналитическое решение. Для сложных и многокомпонентных химических реакций получены численные решения построенных моделей.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Теоретические основы моделирования кинетики химических реакций	8
1.1 Краткая характеристика предметной области	9
1.2 Математическая постановка задачи	11
2 Математические и программные средства исследования модели	17
2.1 Методы решения начальных задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений	17
2.1.1 Аналитические методы	17
2.1.2 Численные методы	18
2.2 Перечень программных средств для решения исследуемой задачи	19
2.3 Характеристика возможностей ППП Matlab	20
3 Исследование математической модели химико-технологических процессов	25
3.1 Моделирование простой химической реакции	25
3.2 Моделирование сложной химической реакции	28
3.2.1 Пример 1	28
3.2.2 Пример 2	29
3.2.3 Пример 3	31
3.3 Моделирование простой многокомпонентной химической реакции	33
4 Безопасность жизнедеятельности	35
4.1 Безопасность жизнедеятельности при работе за ЭВМ	35
4.2 Безопасность жизнедеятельности в химической промышленности	36
Заключение	38
Библиографический список	39
Приложение А Листинг программной реализации для моделирования простой химической реакции	42
Приложение Б Листинг программной реализации для моделирования сложной химической реакции (пример 1)	43

Приложение В Листинг программной реализации для моделирования сложной химической реакции (пример 2)	44
Приложение Г Листинг программной реализации для моделирования сложной химической реакции (пример 3)	45
Приложение Д Листинг программной реализации для моделирования простой многокомпонентной химической реакции	46
Приложение Е Диплом III степени за доклад на XXXI научной конференции «День науки»	47
Приложение Ж Сертификат участника XXIII региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее»	48

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование является эффективным инструментом инженерных и научно-исследовательских расчетов, который позволяет решать задачи проектирования новых и повышения эффективности существующих процессов. В качестве объекта исследования выступает не сам аппарат или процесс, а его математическая модель. Надежность и точность результата математического моделирования зависит от теоретических основ, на которых строится модель [9].

Актуальность работы заключается в том, что внедрение математических моделей, численных методов, и ЭВМ считается важным пунктом при нахождении ответа задач моделирования кинетики химических реакций, расчета и проектирования процессов. Изучение кинетики химических реакций дает возможность глубже понять их механизм, без чего нельзя управлять ими.

Целью подготовки бакалаврской работы является построение математических моделей кинетики химических реакций и проведение вычислительных расчетов по определению значений концентрации реагирующих веществ.

Задачи бакалаврской работы:

- 1) исследование предметной области, обзор математических моделей кинетики химических реакций;
- 2) формулировка математической модели кинетики химических реакций при определенных скоростях концентрации соответствующих реагентов;
- 3) изучение и анализ способов и методов решений начальных и краевых задачи для обыкновенных дифференциальных уравнений;
- 4) изучение программных средств для исследования модели;
- 5) реализация выбранных методов в прикладном пакете MATLAB.

Бакалаврская работа состоит из введения, четырех основных разделов, заключения, библиографического списка и трех приложений.

В первом пункте первой главы рассматривается краткая характеристика предметной области. Во втором пункте первой главы рассматривается матема-

тическая постановка задачи.

Во второй главе рассмотрены методы решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, такие как аналитический метод Эйлера и численный метод Рунге-Кутты, представлены программные средства для решения задачи, приведен пример исследования классической модели Лотки-Вольтерра средствами ППП Matlab. В третьей главе представлены примеры построения математических моделей кинетики для различных химических реакций, также проведено их исследование. Четвертая глава посвящена вопросам жизнедеятельности при работе на ЭВМ и в химической промышленности. В приложениях приведены листинги вычислительных программ, Диплом III степени за доклад на XXXI научной конференции «День науки» и Сертификат участника XXIII региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее».

Работа обсуждалась на XXXI научной конференции «День науки» (21 апреля 2022 г., Амурский государственный университет) и на XXIII региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее» (24 мая 2022 г., Дальневосточный государственный аграрный университет). По результатам работы опубликованы 2 тезиса докладов [24, 25].

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Модель – это воображаемый в мысли или же вещественный объект, который в процессах исследования предмета, явления или процесса замещает объект-оригинал, составляя его черты, которые могут быть актуальны для исследования.

Подобие – это математическая пропорциональность между надлежащими величинами, сохраняющаяся при всех её возможных значениях.

Подобная модель – это модель, значения, свойства и параметры переменных которой пропорциональны значениям, свойствам и параметрам переменных оригинала.

Подобное моделирование – это частный случай математического моделирования, который замещает данный оригинал подобной ему моделью.

Моделирование включает в себя следующие этапы [6]:

1) формулировка цели исследования, постановка задачи, определение свойств оригинала, подлежащих исследованию;

2) констатация затруднительности или невозможности изучения оригинала;

3) формулировка предложений и гипотез, которые облегчают задачу построения модели (сплошной среды в задачи прочности, аэро- и гидродинамики, её однородность, идеализирование геометрических характеристик объектов, их внешних свойств, физических свойств, внешних воздействий и т.д.);

4) выбор модели, достаточно хорошо фиксирующей (проявляющей) существенные свойства оригинала и легко подлежащей исследованию, отбрасывание факторов и эффектов, несущественных для исследователя;

5) формирование закономерностей и особенностей, которые интересуют исследователя и которым подчиняется объект;

6) выбор принципов построения модели (сходство с оригиналом, вариационных, аналогии, согласованность законам природы, точность и полнота их

отражения в модели, адекватность модели и т.д.);

7) разработка алгоритма и программ для реализации модели. Исследование модели в соответствии с поставленной задачей;

8) перенесение результата исследования на оригинал;

9) анализ и проверка результата.

Моделирование в химии широко используется в познании и изучении строения веществ и особенности протеканий химических реакций, для выявления оптимальных условий химико-технологических процессов.

В лабораторных условиях разложить сложную химическую систему с большим количеством параметров невозможно. Для решения таких проблем используют математическую модель, надежный инструмент анализа и изучения. Математическая модель наглядно демонстрирует протекание сложных химических реакций, и с её помощью можно провести проверку непосредственно на производстве.

Моделирование в химии затрагивает следующие разделы [1, 5]:

1) квантовая химия, которая рассматривает строение и свойства химических соединений;

2) молекулярная динамика, анализирует движение атомов и частиц;

3) химическая кинетика, которая изучает механизмы и скорости химических реакций.

1.1 Краткая характеристика предметной области

Химическая реакция – это преобразование исходного вещества (реагента) в другое вещество, при котором ядро атома не изменяется, но идет перераспределение электронов и ядер, из-за которого образуется новое химическое вещество. Химические реакции в отличие от ядерных, не изменяют число ядер атомов и изотопный состав химического элемента [11].

Химическая кинетика – это раздел химии, который изучает механизмы и скорости химических реакций.

Химическая кинетика включает в себя два типа задач: прямую и обратную задачи.

Прямая задача заключается в решении аналитическим либо численным методом дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций. Другими словами, для заданной математической модели кинетики, вытекающей из механизма реакций, и значений ее параметров нужно определить значение концентрации реагирующих веществ на интервале времени $t \in [0, \tau]$. Далее решение анализируется соответствующими методами и делаются выводы с целью управления процессом и его оптимизацией.

Обратная задача заключается в следующем: на основании полученных в результате эксперимента (в соответствии с гипотезой о механизме реакций) данных об изменении концентраций веществ определить значение параметров дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций, для выбранной математической модели [12].

Традиционный подход к решению и моделированию задач химической кинетики основывается на описаниях превращения вещества с помощью совокупности уравнений химических реакций.

Процесс моделирования разделяют на пять стадий:

- 1) экспериментальное исследование кинетики химических реакций;
- 2) построение кинетической модели (механизма реакций);
- 3) решение прямой задачи для новых условий;
- 4) решение обратной задачи для определения констант скоростей элементарных стадий процесса;
- 5) проверка адекватности модели;

В результате экспериментов в большинстве случаев удается определить концентрации только некоторых реагентов с наиболее удовлетворительной точностью. Практически невозможно зарегистрировать реакцию нестабильных соединений из-за короткого промежутка времени их существования. Кроме того, никак невозможно зарегистрировать сами скорости реакций, поэтому их значение находится лишь с использованием составной химической схемы процессов.

Для построения такой схемы на основании различных гипотез о механиз-

мах реакции формируется ряд конкурентных моделей с последующим их сравнений. Однако исходя из этого нельзя выводить единственный реальный физический механизм, поскольку чаще всего для него невозможно корректно поставить обратную задачу. Из-за этого при абсолютно любой точности и полноте измерений не удастся полностью определить константу скорости.

Хорошо соответствуют с экспериментом модели имеют приблизительные отношения к реальному процессу, и поэтому не допускают даже минимальной экстраполяции [5].

Кинетика большинства важных химических процессов описана дифференциальными уравнениями, которые могут быть использованы в качестве основы математической модели, адекватность таких моделей определяется с помощью экспериментов, например, сопоставление значений концентрации реагентов, полученных расчетами и опытами в определенный момент времени.

Разработка кинетической модели химической реакции плотно связана с механизмом изучаемой реакции.

Математическое моделирование кинетики таких реакций может с большой достоверностью раскрыть сам механизм процесса. Для этого необходимо просто сопоставить гипотетические механизмы с результатами экспериментов реакции.

Выяснение оптимальных условий для реализации процесса является главной целью математического моделирования [15,16].

1.2 Математическая постановка задачи

Аналитические методы составления математического описания базируются на анализе и количественной оценке скоростей физико-химических процессов, протекающих в изучаемых объектах.

К числу основных процессов относят:

- химическое превращение, перемещение вещества (гидродинамика);
- перенос тепла и массы (тепло- и массопередача).

Процесс расходования исходных веществ (реагентов) и образования новых веществ (продуктов) математически описывается системой дифференциальных уравнений вида [23]:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t), P, T), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.2)$$

где $c_i(t)$ – концентрации веществ в момент времени t ;

P и T – давление и температура, при которых производится реакция.

Скорость гомогенной реакции (реакции, протекающей в однофазной системе) определяется количеством вещества $c_i(t)$, образовавшимся (израсходованным) в единице реакции объема за единицу времени t .

Скорость гетерогенной реакции, протекающей в системе нескольких фаз, равняется количеству вещества $c_i(t)$, образовавшемуся на единицу поверхности раздела фаз или в единице объема одной из фаз в единицу времени.

Введем понятие простой химической реакции. Реакцию будем называть простой, если скорость образования веществ c_i зависит только от концентраций исходных веществ. Для простых химических реакций принято полагать только один путь химического превращения – превращения вещества только в одну стадию [21].

Будем полагать, что в простой химической реакции участвуют n вещества c_i ($i = 1, 2, \dots, n$) и ее материальный баланс выражается следующим стехиометрическим уравнением:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i c_i = 0, \quad (1.3)$$

где μ_i – стехиометрические коэффициенты (отрицательные для исходных и положительные для образующихся веществ).

Коэффициент μ_i показывает сколько молекул вещества c_i ($i = 1, 2, \dots, n$) участвует в реакции.

Тогда изменение концентрации вещества c_i ($i = 1, 2, \dots, n$) в простой химической реакции можно описать дифференциальным уравнением

$$\frac{dc_i}{dt} = k(T) \cdot f_i(c_1, c_2, \dots, c_n), \quad i = \overline{1, n}, \quad c_i = c_i(t). \quad (1.4)$$

Функция $k(T)$ называется константой скорости реакции, которая обычно она задаётся уравнением Аррениуса следующего вида:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.5)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, характеризующий вероятность взаимодействия молекул веществ, энергии которых достаточно для осуществления реакций;

E – энергия активации, равная избытку энергии относительно средней энергии молекул при заданной температуре, которым должны обладать молекулы веществ для осуществления химического взаимодействия;

R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж / (моль·К));

T – абсолютная температура ($T = - 273,15$ °С).

Уравнение (1.5) справедливо для реакции, которые протекают в идеальных газовых смесях и механизм которых состоит из одного акта превращения.

Для описания изменений концентрации всех веществ c_i , участвующих в простой химической реакции, необходимо знать стехиометрические коэффициенты μ_i и одну из скоростей $\frac{dc_i}{dt}$, тогда

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \frac{dc_j(t)}{dt}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (1.6)$$

Проинтегрировав уравнение (1.6) в границах от 0 до t , получим

$$c_i(0) - c_i(t) = \frac{\mu_i}{\mu_j} (c_j(0) - c_j(t)). \quad (1.7)$$

где $c_i(0)$ и $c_j(0)$ – начальные концентрации реагентов.

Уравнения кинетики простых реакций приведены в таблице 1.1.

Если в реакции между n веществами c_i может протекать $r \geq 2$ простых реакций, то такую реакцию называют сложной химической реакцией.

Материальный баланс такой реакции задается системой из r уравнений стехиометрии

$$\sum_{i=1}^n \mu_{ij} c_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, r, \quad (1.8)$$

где μ_{ij} – целочисленные стехиометрические коэффициенты вещества c_i , участвующих в j -й реакции.

Таблица 1.1 – Простые реакции и соответствующие им кинетические уравнения

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

Коэффициенты μ_{ij} целесообразно задавать прямоугольной матрицей размером $r \times n$:

$$(\mu_{ij}) = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \dots & \mu_{1i} & \dots & \mu_{1n} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \dots & \mu_{2i} & \dots & \mu_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mu_{r1} & \mu_{r2} & \dots & \mu_{ri} & \dots & \mu_{rn} \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

Тогда система уравнений, характеризующая изменения концентрации $c_i(t)$ в сложной реакции, будет иметь вид

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^r \mu_{ji} k_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \prod_{\lambda=1}^n c_{\lambda}^{\nu_{\lambda j}}(t), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.10)$$

где k_{0j} – предэкспоненциальный множитель в константе скорости $k_j(T)$ j -й реакции между веществами c_λ с порядками $\nu_{\lambda j}$;

E_j – энергия активации j -й реакции;

Π – символический знак записи произведения.

Для описания динамики сложной реакции достаточно составить d дифференциальных уравнений типа (1.10), где d – ранг матрицы (1.9), причем $d \leq n$, $d \leq r$. Изменения концентрации других веществ можно найти, если известны скорости образования d ключевых реагентов матрицы (1.9). Уравнения кинетики сложных химических реакций приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сложные реакции и соответствующие им кинетические уравнения

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

Многие химические процессы протекают по схеме обратимых реакций, представляющих собой класс сложных химических реакций, которые характеризуются тем, что через некоторое время после их начала скорости прямой и обратной реакции становятся равными друг другу и происходит химическое равновесие.

Например,



где k_1, k_2 – константы скорости реакции, отвечающие компонентам A, B, R, S прямой и обратной реакции;

n_A, n_B, n_R, n_S – стехиометрические коэффициенты реакций.

Состояние равновесия в каждом случае определяется константой химического равновесия k , которая представляет собой отношения констант скорости прямой и обратной реакции $k = \frac{k_1}{k_2}$.

Если значение k известно, то константы скоростей k_1 и k_2 в прямом и обратном направлении могут быть найдены моделированием на ЭВМ кинетических уравнений кинетических уравнений обратимой реакции (1.11):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} + k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}, \\ \frac{dC_B}{dt} = -k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} + k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}, \\ \frac{dC_S}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} - k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}, \\ \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} - k_2 \cdot C_R^{n_R} \cdot C_S^{n_S}. \end{array} \right. \quad (1.12)$$

Таким образом, кинетические закономерности химических превращений могут быть описаны одним или системой дифференциальных уравнений. В указанных уравнениях левые части это производные $\frac{dC_A}{dt}, \frac{dC_B}{dt}, \frac{dC_S}{dt}, \dots$, а правые части являются функциями искомых концентраций реагентов системы C_A, C_B, \dots, C_i (задаются степенными функциями) [21].

2 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ПРОГРАММНЫЕ СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛИ

2.1 Методы решения начальных задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений

2.1.1 Аналитические методы

Рассмотрим метод Эйлера для аналитического решения систем линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами [12, 14] следующего вида:

$$\begin{cases} \frac{dy_1(t)}{dt} = a_{11}y_1 + a_{12}y_2 + \dots + a_{1n}y_n, \\ \frac{dy_2(t)}{dt} = a_{21}y_1 + a_{22}y_2 + \dots + a_{2n}y_n, \\ \dots \\ \frac{dy_n(t)}{dt} = a_{n1}y_1 + a_{n2}y_2 + \dots + a_{nn}y_n. \end{cases} \quad (2.1)$$

Согласно методу Эйлера, решение системы будем искать в виде

$$y_i(t) = b_i \cdot e^{rt}, \quad i = \overline{1, n},$$

где b_i – некоторые константы,

r – параметр, подлежащий определению.

Подставив вид решений в систему уравнений (2.1), получаем:

$$\begin{cases} b_1 \cdot r \cdot e^{rt} = a_{11} \cdot b_1 \cdot e^{rt} + a_{12} \cdot b_2 \cdot e^{rt} + \dots + a_{1n} \cdot b_n \cdot e^{rt}, \\ b_2 \cdot r \cdot e^{rt} = a_{21} \cdot b_1 \cdot e^{rt} + a_{22} \cdot b_2 \cdot e^{rt} + \dots + a_{2n} \cdot b_n \cdot e^{rt}, \\ \dots \\ b_n \cdot r \cdot e^{rt} = a_{n1} \cdot b_1 \cdot e^{rt} + a_{n2} \cdot b_2 \cdot e^{rt} + \dots + a_{nn} \cdot b_n \cdot e^{rt} \end{cases} \quad (2.2)$$

Полученная система (2.2) представляет собой однородную систему линейных алгебраических уравнений. Для получения нетривиального (ненулевого) решения необходимо, чтобы определитель системы был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - r & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - r & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} - r \end{vmatrix} = 0. \quad (2.3)$$

После раскрытия определителя (2.3) получаем алгебраическое уравнение относительно неизвестного r :

$$B_n \cdot r^n + B_{n-1} \cdot r^{n-1} + \dots + B_1 \cdot r + B_0 = 0, \quad (2.4)$$

где $B_0, B_1, \dots, B_{n-1}, B_n$ – некоторые коэффициенты уравнения.

Уравнение (2.4) называется характеристическим уравнением системы (2.1), уравнения (2.4) будем получать различные базисные решения системы (2.1).

2.1.2 Численные методы

Для решения задачи Коши для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка $y' = f(t, y), y(t_0) = y_0$ существует много численных методов: методы Эйлера, Рунге-Кутты, Адамса и другие. Наиболее эффективным методом считается классический метод Рунге-Кутты, имеющий четвертый порядок точности. Расчетные формулы метода имеют вид [4, 13]:

$$\begin{cases} k_1 = f(t_i, y_i), \\ k_2 = f(t_i + \frac{h}{2}, y_i + h \cdot \frac{k_1}{2}), \\ k_3 = f(t_i + \frac{h}{2}, y_i + h \cdot \frac{k_2}{2}), \\ k_4 = f(t_i + h, y_i + h \cdot k_3), \\ y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4). \end{cases} \quad (2.5)$$

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

Для решения начальных задач систем дифференциальных уравнений вида

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

расчетные формулы метода остаются неизменными, если ввести обозначения

$$\begin{aligned} Y(t) &= (y_1(t) \quad y_2(t) \quad \dots \quad y_n(t))^T, \\ F(t, Y) &= (f_1(t, Y) \quad f_2(t, Y) \quad \dots \quad f_n(t, Y))^T, \\ Y_0 &= (y_{10} \quad y_{20} \quad \dots \quad y_{n0})^T. \end{aligned}$$

Далее метод реализуется по формулам (2.5), где все коэффициенты k_i и функция y_i являются векторными величинами.

2.2 Перечень программных средств для решения исследуемой задачи

Моделирование кинетики химических реакций требует четкой формулировки исследуемой задачи, логичности построения гипотез и концепций. В процессе построения необходимо проводить аналитические математические преобразования.

Существуют разные прикладные пакеты для решения математических задач, например:

Mathcad – программное средство для выполнения математических и технологических расчетов, простая в освоении и работе с интерфейсом, которая предоставляет пользователю инструменты для работы с числами, формулами и графиками;

Mathematica – система компьютерной алгебры используемая для математических, научных и инженерных расчетов;

fxSolver – программа используемая для решения математических задач, уравнений и построении графиков on-line;

Python – библиотека *Math* обеспечивает доступ к математическим функциям, которые можно использовать для сложных математических вычислений.

Исследуемую задачу будем решать при помощи алгоритмов и средств

ППП Matlab. Выбор программного продукта Matlab при написании выпускной квалификационной работы обусловлен наглядностью и эффективностью исследования, гибкостью к изменяющимся параметрам [7].

2.3 Характеристика возможностей ППП Matlab

Matlab (сокращение от англ. «Matrix Laboratory») – пакет прикладных программ, который в настоящее время широко применяется инженерными и научными работниками для выполнения технических вычислений и решения других прикладных задач. Пакет широко применяется и в образовании при изучении таких базовых дисциплин естественно-научных направлений как численные методы, линейная алгебра, математическое и компьютерное моделирование сложных систем. Работает на операционных системах Microsoft Windows, macOS и GNU/Linux.

Реализован пакет прикладных программ Matlab на одноименном языке программирования высокого уровня, включающим основанные на матрицах структуры данных, широкий спектр функций, интегрированную среду разработки, объектно-ориентированные возможности и интерфейсы к программам, написанным на других языках программирования.

Он дает пользователю возможность быстро выполнять различные операции над векторами и матрицами, такие как умножение и обращение матриц, вычисление определителей, нахождение собственных чисел и векторов. Кроме того, в ППП Matlab входят операции вычисления обычных функций (алгебраических, тригонометрических, логических), решения алгебраических и дифференциальных уравнений, операции построения графиков и ряд других.

ППП Matlab является главным инструментом для решения широкого спектра научных и прикладных задач. По отдельным его командам можно выполнять такие сложные операции, как нахождение корней полиномов, решение линейных и нелинейных алгебраических уравнений, моделирование линейных динамических систем [22].

В Matlab представлен широкий перечень встроенных функций решения начальных для систем дифференциальных уравнений, представленных в табли-

це 3.1.

Таблица 3.1 – Встроенные методы Matlab

Используемый метод	Решатель	Примечание
Одношаговые явные методы Рунге-Кутта 4-го и 5-го порядка	ode45	Классический метод, рекомендуемый для начальной пробы решения. Во многих случаях он дает хорошие результаты.
Одношаговые явные методы Рунге-Кутта 2-го и 4-го порядка	ode23	При умеренной жесткости системы ОДУ и низких требованиях к точности этот метод может дать выигрыш в скорости решения.
Многошаговый метод Адамса – Башворта – Мулттона переменного порядка	ode133	Адаптивный метод, который может обеспечить высокую точность решения.
Многошаговый метод переменного порядка (от 1-го до 5-го, по умолчанию 5), использующий формулы численного дифференцирования.	ode15s	Это адаптивный метод, его стоит применять, если решатель ode45 не обеспечивает решения.
Неявный метод Рунге-Кутта в начале решения и метод, использующий формулы обратного дифференцирования 2-го порядка в последующем.	ode23tb	Несмотря на сравнительную низкую точность, этот метод может оказаться более эффективным чем ode15s
Одношаговый метод, использующий модифицированную формулу Розенброка 2-го порядка	ode23s	Может обеспечить высокую скорость вычислений при низкой точности решения жесткой системы дифференциальных уравнений
Метод трапеций с интерполяцией	ode23t	Этот метод дает хорошие результаты при решении задач, описывающие колебательные системы с почти гармоническим выходным сигналом

Численная реализация исследуемых моделей будет проводиться при помощи классического метода Рунге-Кутты четвертого порядка. Возможности Matlab будут использованы для реализации метода и визуализации решений [7].

Рассмотрим пример использования встроенных возможностей Matlab исследования дифференциальных уравнений с начальными условиями.

В динамике популяций есть много примеров, когда изменение численности популяций во времени носит колебательный характер. Одним из самых известных примеров описания динамики взаимодействующих популяций являются уравнения Лотки–Вольтерра. Эта модель является примером взаимодействия хищников и их добычи, когда между особями одного вида нет соперничества. Пусть y_1 и y_2 – число жертв и хищников соответственно. Система Лотки–Вольтерра имеет вид:

$$\begin{cases} y_1' = (r - ay_2)y_1, \\ y_2' = (-g + by_1)y_2, \end{cases}$$

где a – коэффициент эффективности поиска (некоторый коэффициент пропорциональности);

r – положительная постоянная, равная темпу прироста численности жертв в условиях отсутствия хищников;

g – коэффициент смертности хищников при отсутствии жертв;

$$b = f \cdot a$$

f – коэффициент эффективности, с которой пища переходит в потомство хищника.

Найдем решение данной задачи при следующих параметрах $r = 4$, $a = 2.5$, $g = 2$, $b = 1$ и начальных условиях $x_1(0) = 3$, $x_2(0) = 1$.

Воспользуемся встроенной функцией ode45. Построим в одном окне графики изменения популяций от времени, в другом – фазовый портрет (зависимость y_1 от y_2).

Составим функцию правых частей данной системы дифференциальных уравнений:

```

function f = lodka(t, y)
r = 4;
a = 2.5;
g = 2;
b = 1;
f=[(r - a*y(2)).*y(1); (-g + b*y(1)).*y(2)];

```

Далее в окне запустим решатель и построим графики решения:

```

clc
clear all
t=[0 10];
y0 = [3, 1];
[t,y] = ode45 ('lodka', t, y0);
figure(1)
plot(t, y(:,1), 'r-', t, y(:,2), 'b.-');
xlabel('t');
grid on
legend('Количество жертв', 'Количество хищников');
figure(2)
plot(y(:,1), y(:,2))
title('Фазовый портрет')
xlabel('Количество жертв')
ylabel('Количество хищников')

```

Графики решений приведены на рисунке 2.1, фазовый портрет – на рисунке 2.2.

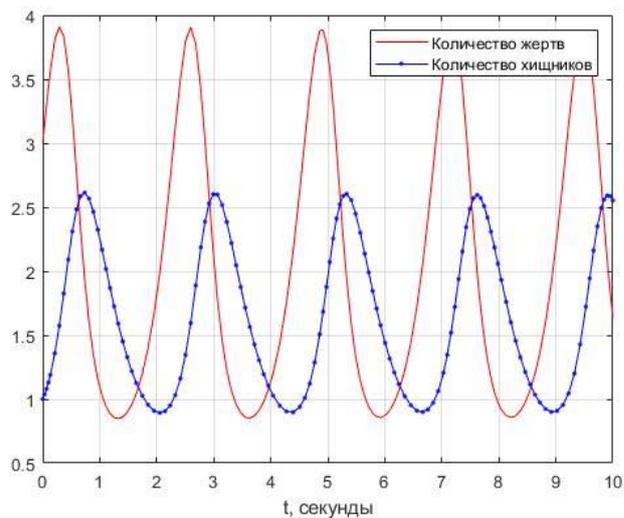


Рисунок 2.1 – Графический вывод решения задачи Лотки – Вольтерра

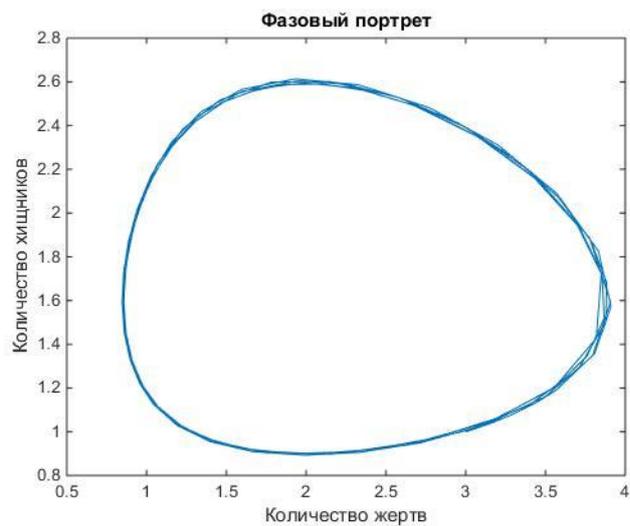
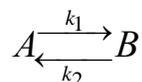


Рисунок 2.2 – Фазовый портрет в задаче Лотки–Вольтерра

3.1 Моделирование простой химической реакции

Рассмотрим реакцию первого порядка следующего вида:



Для решения этой задачи построим математическую модель, основой которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, т.е. изменение концентраций реагирующих веществ во времени. В указанной реакции во взаимодействие вступают два вещества с текущими концентрациями $C_1(t) = C_A(t)$, $C_2(t) = C_B(t)$. Изменения концентраций этих веществ во времени записывается в виде дифференциалов $\frac{dC_A}{dt}$, $\frac{dC_B}{dt}$, которые используем в качестве левых частей дифференциальных уравнений. Правыми частями уравнений кинетики будут соотношения математической модели, соответствующей данной химической реакции [12].

Полученная система имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - k_2 \cdot C_2, \end{cases} \quad (3.1)$$

где k_i – константа скоростей химических реакций.

Для аналитического решения системы (3.1) воспользуемся методом Эйлера.

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

$$\begin{cases} (-k_1 - r) \cdot b_1 + k_2 \cdot b_2 = 0, \\ k_1 \cdot b_1 + (-k_2 - r) \cdot b_2 = 0. \end{cases} \quad (3.2)$$

Условия разрешимости для данной системы имеет вид:

$$\begin{vmatrix} -k_1 - r & k_2 \\ k_1 & -k_2 - r \end{vmatrix} = 0.$$

Вычисляя определитель в левой части, получим алгебраическое уравнение $(-k_1 - r) \cdot (-k_2 - r) - k_1 \cdot k_2 = 0$ или $r^2 + (k_1 + k_2) \cdot r = 0$.

Получаем характеристические корни: $r_1 = 0$, $r_2 = -(k_1 + k_2)$.

Для каждого характеристического корня запишем систему (3.2). Для $r_1 = 0$ получаем:

$$\begin{cases} -k_1 \cdot b_1 + k_2 \cdot b_2 = 0, \\ k_1 \cdot b_1 - k_2 \cdot b_2 = 0. \end{cases}$$

Откуда, находим $b_2 = \frac{k_1}{k_2}$, положив $b_1 = 1$. Тогда соответствующие базис-

ные решения принимают вид: $C_1^{(1)}(t) = 1 \cdot e^{0 \cdot t} = 1$, $C_2^{(1)}(t) = \frac{k_1}{k_2} \cdot e^{0 \cdot t} = \frac{k_1}{k_2}$.

Для $r_2 = -(k_1 + k_2)$ получаем:

$$\begin{cases} k_2 \cdot b_1 + k_2 \cdot b_2 = 0, \\ k_1 \cdot b_1 + k_1 \cdot b_2 = 0. \end{cases}$$

Откуда, находим $b_2 = -1$, положив $b_1 = 1$. Тогда соответствующие базисные решения принимают вид:

$$\begin{aligned} C_1^{(2)} &= e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}, \\ C_2^{(2)} &= -e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}. \end{aligned}$$

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

Получаем общее решение системы (3.1):

$$\begin{aligned} C_1(t) &= B_0 \cdot 1 + B_1 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}, \\ C_2(t) &= \frac{k_1}{k_2} \cdot B_0 - B_1 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}. \end{aligned}$$

Неизвестные константы находим из начальных условий:

$$\begin{cases} C_1(0) = B_0 + B_1 = C_{A0}, \\ C_2(0) = \frac{k_1}{k_2} \cdot B_0 - B_1 = C_{B0}. \end{cases}$$

$$\text{Решение этой системы: } B_0 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} (C_{A0} + C_{B0}), B_1 = \frac{k_1 \cdot C_{A0} - k_2 \cdot C_{B0}}{k_1 + k_2}.$$

Варианты решений при различных константах скоростей химических реакций и различных начальных условиях представлены на рисунке 3.1. Листинг программы приведен в Приложении А.

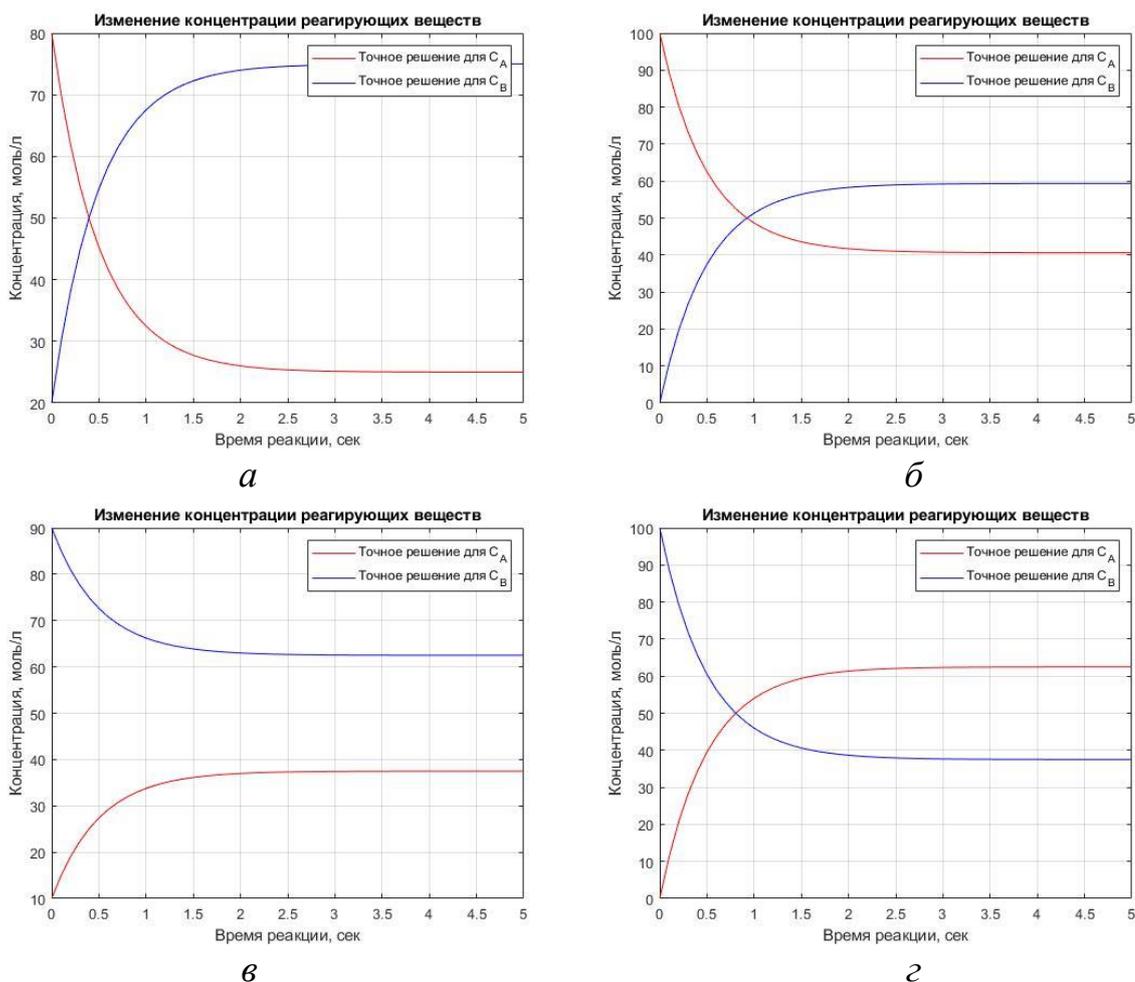


Рисунок 3.1 – Графики изменения концентраций при различных значениях параметров (*а* – $k_1 = 0,9$ (1/с), $k_2 = 0,3$ (1/с),

$$C_{A0} = 80 \text{ (моль/л), } C_{B0} = 20 \text{ (моль/л),}$$

$$\text{б} – k_1 = 1,9 \text{ (1/с), } k_2 = 1,3 \text{ (1/с),}$$

$$C_{A0} = 100 \text{ (моль/л), } C_{B0} = 0 \text{ (моль/л),}$$

$$\text{в} – k_1 = 1,5 \text{ (1/с), } k_2 = 0,9 \text{ (1/с),}$$

$$C_{A0} = 10 \text{ (моль/л), } C_{B0} = 90 \text{ (моль/л),}$$

$$\text{г} – k_1 = 0,9 \text{ (1/с), } k_2 = 1,5 \text{ (1/с),}$$

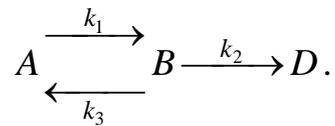
$$C_{A0} = 0 \text{ (моль/л), } C_{B0} = 100 \text{ (моль/л)}$$

При реализации и построении графиков для всех случаев, был выбран временной промежуток, равный 5 секундам; Во всех случаях затухание реакции не наблюдается.

3.2 Моделирование сложной химической реакции

3.2.1 Пример 1

Пусть имеет место система реакций следующего вида



Обозначим концентрации реагирующих веществ следующим образом: $C_1(t) = C_A(t)$, $C_2(t) = C_B(t)$, $C_3(t) = C_D(t)$. Математическая модель, основой которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_3 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - (k_2 + k_3) \cdot C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_2 \cdot C_2. \end{cases} \quad (3.2)$$

Найти аналитическое решение системы (3.2) при заданных значениях констант скоростей химических реакций и начальных условиях можно, но характеристические корни могут быть иррациональными, что повлечет громоздкость формул точных решений. Найдем приближенное решение классическим методом Рунге-Кутты четвертого порядка с реализацией в ППП Matlab. На рисунках 3.2 представлены графики численных решений исследуемой задачи при различных параметрах.

При реализации и построении графиков для первых трех случаев (рисунки 3.2а, 3.2б, 3.2в) был выбран временной промежуток, равный 15 секундам; этого времени достаточно для прекращения активной фазы реакции. В четвертом случае (рисунок 3.2г) требуется больше времени для затухания процесса. Во всех случаях концентрации веществ A и B стремятся к 0 (моль/л), концентрация вещества D – к 100 (моль/л). Это обусловлено видом самой химической реакции. Листинг программы приведен в Приложении Б.

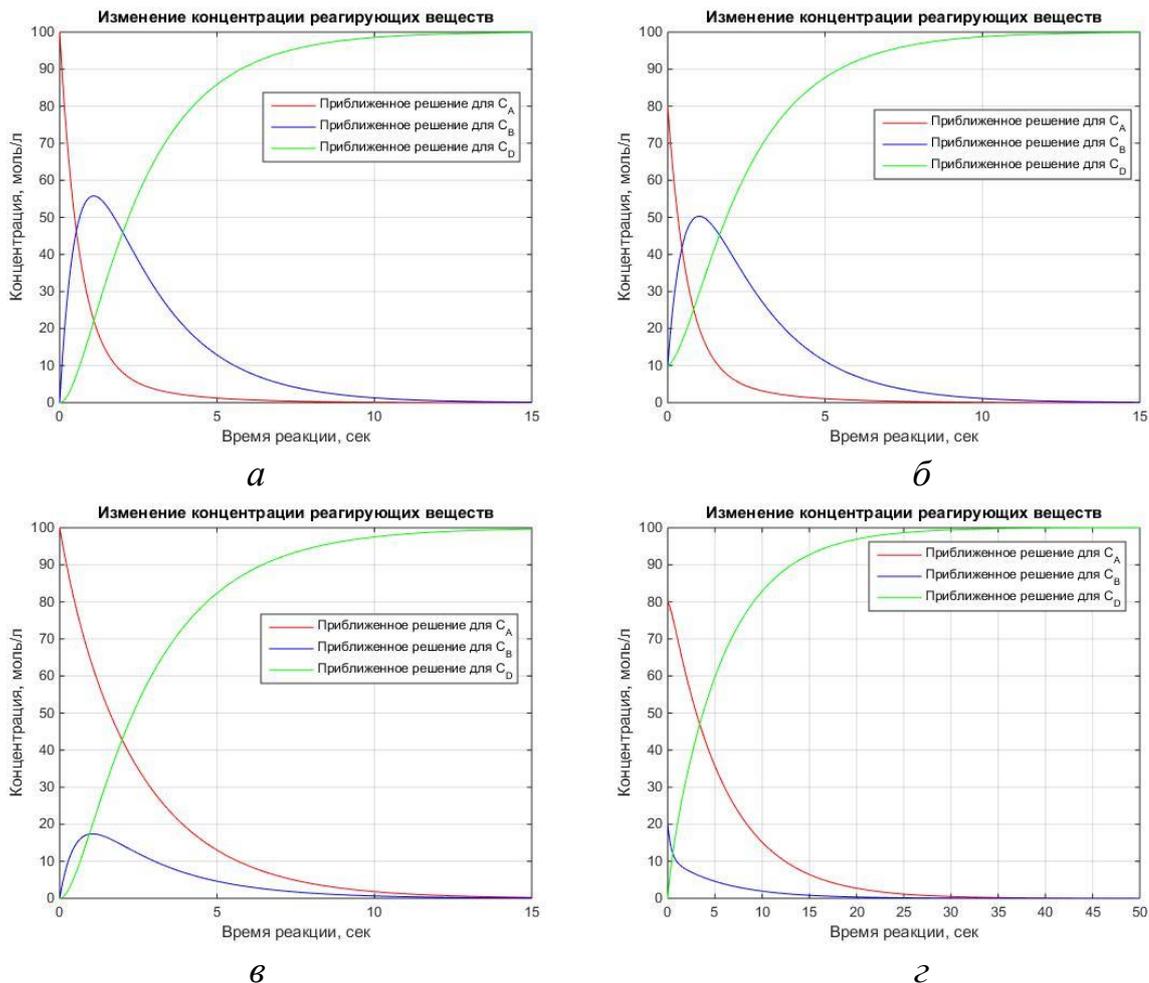


Рисунок 3.2 – Графики изменения концентраций при различных значениях параметров ($a - k_1 = 1,5 \text{ (1/c)}, k_2 = 0,5 \text{ (1/c)}, k_3 = 0,1 \text{ (1/c)}$,

$$C_{A0} = 100 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)},$$

$$\text{б} - k_1 = 1,5 \text{ (1/c)}, k_2 = 0,5 \text{ (1/c)}, k_3 = 0,1 \text{ (1/c)},$$

$$C_{A0} = 80 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = C_{D0} = 10 \text{ (моль/л)},$$

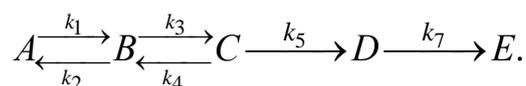
$$\text{в} - k_1 = 0,5 \text{ (1/c)}, k_2 = 1,5 \text{ (1/c)}, k_3 = 0,3 \text{ (1/c)},$$

$$C_{A0} = 100 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)},$$

$$\text{г} - k_1 = 1 \text{ (1/c)}, k_2 = 1 \text{ (1/c)}, C_{A0} = 10 \text{ (моль/л)}, C_{B0} = 90 \text{ (моль/л)}$$

3.2.2 Пример 2

Рассмотрим механизм химической реакции:



Для решения этой задачи построим математическую модель, основой которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, т.е. изменение концентраций реагирующих веществ во времени. В указанной реакции во взаимодействие вступают пять веществ с текущими концентрациями $C_1(t) = C_A(t), C_2(t) = C_B(t), C_3(t) = C_C(t), C_4(t) = C_D(t), C_5(t) = C_E(t)$.

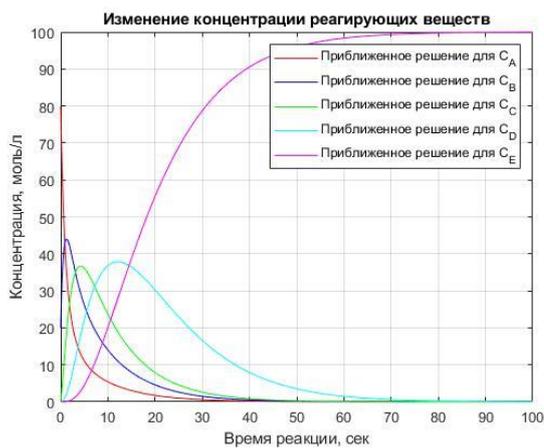
Изменения концентраций этих веществ во времени записывается в виде дифференциалов $\frac{dC_A}{dt}, \frac{dC_B}{dt}, \frac{dC_C}{dt}, \frac{dC_D}{dt}, \frac{dC_E}{dt}$, которые используем в качестве левых частей дифференциальных уравнений. Правыми частями уравнений кинетики будут соотношения математической модели, соответствующей данной химической реакции.

Полученная система имеет вид:

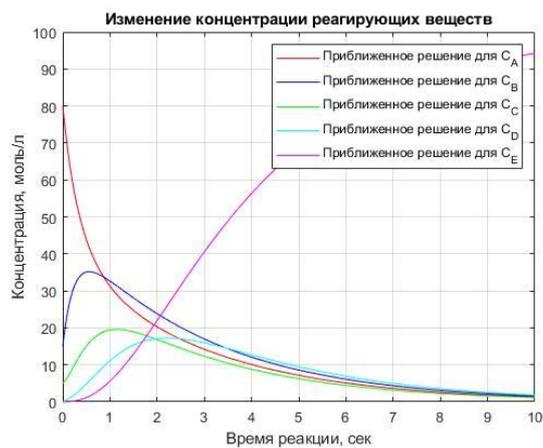
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 + k_4 \cdot C_3 - (k_2 + k_3) \cdot C_2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_3 \cdot C_2 - (k_4 + k_5) \cdot C_3, \\ \frac{dC_4}{dt} = k_5 \cdot C_3 - k_7 \cdot C_4, \\ \frac{dC_5}{dt} = k_7 \cdot C_4, \end{array} \right.$$

Аналитическое решение данной системы приведет к громоздкости формул и затруднению ее дальнейшего решения, поэтому сократим время и воспользуемся ППП Matlab для численной реализации системы методом Рунге-Кутты. Графики численных решений приведены на рисунке 3.3.

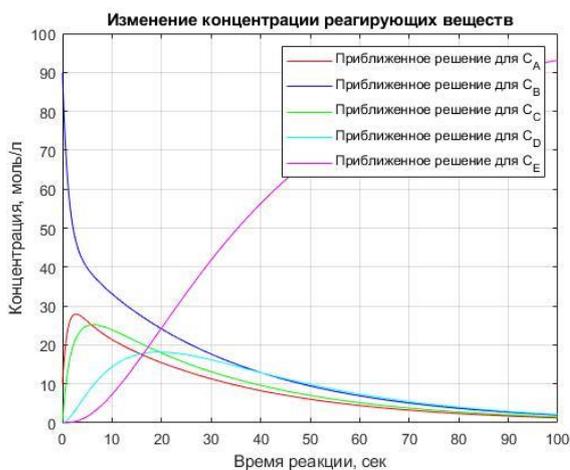
При реализации и построении графиков первого и четвертого был выбран временной промежуток равный 100 секундам. Во втором и третьем, временной промежуток равен 10 секундам, этого времени достаточно чтобы протекла активная фаза химической реакции. Как видно из построенных графиков, к окончанию времени реакции, концентрация первого, второго, третьего и четвертого реагентов стремится к нулю (моль/л), а концентрация пятого реагента стремится к 100 (моль/л). Листинг программы приведен в Приложении В.



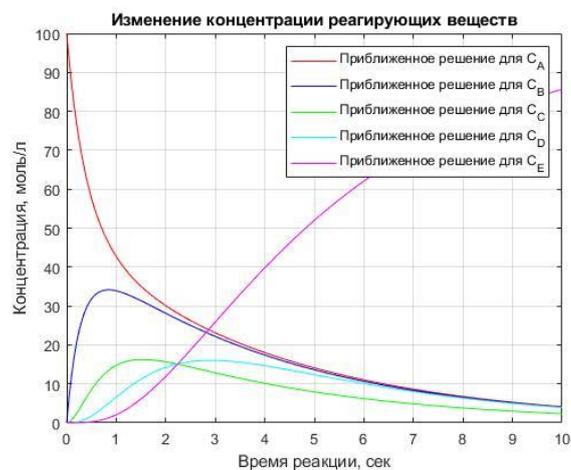
a



б



в



г

Рисунок 3.3 – Изменения концентрации реагирующих веществ

a – $k_1 = 0,9$ (1/с), $k_2 = 0,3$ (1/с), $k_3 = 0,5$ (1/с), $k_4 = 0,2$ (1/с), $k_5 = 0,2$ (1/с), $k_7 = 0,1$ (1/с), $t = 100$ с.,

$C_{A0} = 80$ (моль/л), $C_{B0} = 20$ (моль/л), $C_{C0} = C_{D0} = C_{E0} = 0$ (моль/л),

б – $k_1 = 1,9$ (1/с), $k_2 = 1,3$ (1/с), $k_3 = 1,5$ (1/с), $k_4 = 1,2$ (1/с), $k_5 = 1,2$ (1/с), $k_7 = 1,1$ (1/с), $t = 10$ с.,

$C_{A0} = 80$ (моль/л), $C_{B0} = 15$ (моль/л), $C_{C0} = 5$ (моль/л), $C_{D0} = C_{E0} = 0$ (моль/л),

в – $k_1 = 1,5$ (1/с), $k_2 = 1,3$ (1/с), $k_3 = 1,2$ (1/с), $k_4 = 1,2$ (1/с), $k_5 = 1,1$ (1/с), $k_7 = 0,9$ (1/с), $t = 10$ с.,

$C_{A0} = 100$ (моль/л), $C_{B0} = C_{C0} = C_{D0} = C_{E0} = 0$ (моль/л),

г – $k_1 = 0,5$ (1/с), $k_2 = 0,3$ (1/с), $k_3 = 0,2$ (1/с), $k_4 = 0,2$ (1/с), $k_5 = 0,1$ (1/с), $k_7 = 0,1$ (1/с), $t = 100$ с.,

$C_{A0} = 10$ (моль/л), $C_{B0} = 90$ (моль/л), $C_{C0} = C_{D0} = C_{E0} = 0$ (моль/л))

3.2.3 Пример 3

Дана химическая реакция следующего вида:



Для решения задачи построим математическую модель, основа которой является система дифференциальных уравнений, изменение концентраций реа-

гирующих веществ во времени. В реакции во взаимодействие вступают три вещества с заданными концентрациями $C_1(t) = C_A(t)$, $C_2(t) = C_C(t)$, $C_3(t) = C_D(t)$.

Математическая модель, основа которой является система дифференциальных уравнений, описывающих динамику процесса, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1, \\ \frac{dC_2}{dt} = k_1 \cdot C_1 - k_2 \cdot C_2^2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_2 \cdot C_2^2. \end{cases} \quad (3.4)$$

Найти аналитическое решение системы (3.4) при заданных значениях констант скоростей химических реакций и начальных условиях можно, но повлечет громоздкость формул точных решений. Найдем приближенное решение классическим методом Рунге-Кутты с реализацией в ППП Matlab. На рисунках 3.4 представлены графики численных решений исследуемой задачи при различных параметрах.

При реализации и построении графиков для второго и четвертого случаев (рисунок 3.4б, 3.4г) был выбран временной промежуток, равный 5 секундам; этого времени достаточно для прекращения активной фазы реакции. В первом и третьем случае (рисунок 3.4а, 3.4в) требуется больше времени для затухания процесса. Во всех случаях концентрации веществ A и C стремятся к 0 (моль/л), концентрация вещества D – к 100 (моль/л). Это обусловлено видом самой химической реакции. Листинг программы приведен в Приложении Г.

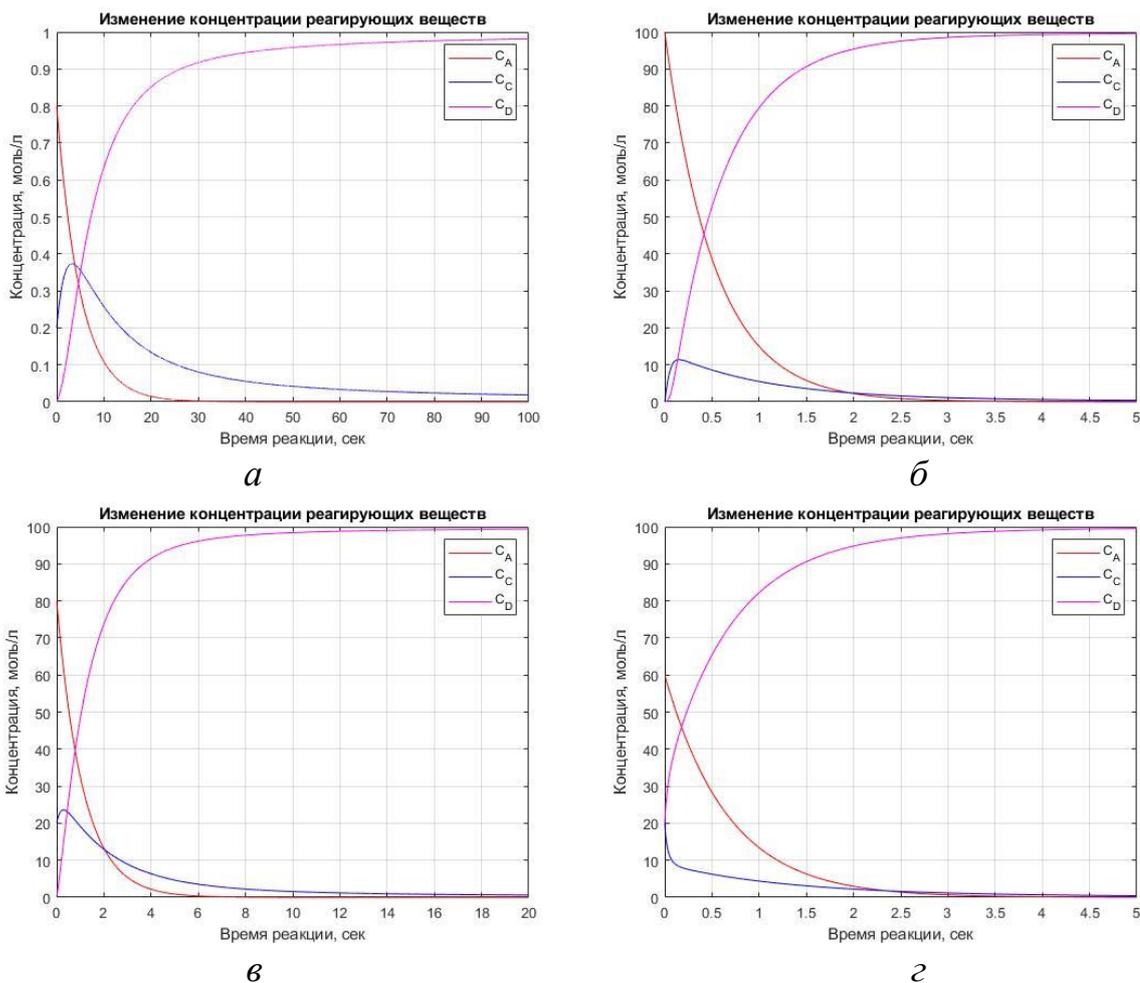
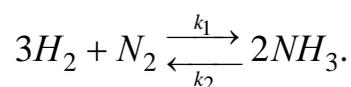


Рисунок 3.4 – Графики изменения концентраций реагирующих веществ при различных значениях параметров

$$\begin{aligned}
 & (a - k_1 = 0,2 \text{ (1/с)}, k_2 = 0,6 \text{ (л/(моль·с))}, t = 100 \text{ с}, \\
 & C_{A0} = 0,8 \text{ (моль/л)}, C_{C0} = 0,2 \text{ (моль/л)}, C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)}, \\
 & б - k_1 = 1,9 \text{ (1/с)}, k_2 = 1,1 \text{ (л/(моль·с))}, t = 5 \text{ с}, \\
 & C_{A0} = 100 \text{ (моль/л)}, C_{C0} = C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)}, \\
 & в - k_1 = 0,9 \text{ (1/с)}, k_2 = 0,1 \text{ (л/(моль·с))}, t = 20 \text{ с}, \\
 & C_{A0} = 80 \text{ (моль/л)}, C_{C0} = 20 \text{ (моль/л)}, C_{D0} = 0 \text{ (моль/л)}, \\
 & г - k_1 = 1,5 \text{ (1/с)}, k_2 = 1,2 \text{ (л/(моль·с))}, t = 5 \text{ с}, \\
 & C_{A0} = 60 \text{ (моль/л)}, C_{C0} = 20 \text{ (моль/л)}, \\
 & C_{D0} = 20 \text{ (моль/л)})
 \end{aligned}$$

3.3 Моделирование простой многокомпонентной химической реакции

Дана обратимая реакция следующего вида:



Заданы следующие исходные данные: константы скоростей химической реакции – $k_1 = 0,0014$ (л²/((моль²·с)), $k_2 = 0,024$ (л/(моль·с)); начальные условия – $C_{\text{водород}}(0) = 62$ (моль/л), $C_{\text{азот}}(0) = 38$ (моль/л), $C_{\text{аммиак}}(0) = 0$ (моль/л).

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

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

Соответствующие начальные условия: $C_1(0) = 62$, $C_2(0) = 38$, $C_3(0) = 0$.

Найдем решение метода Рунге-Кутты с реализацией в ППП Matlab. При реализации и построении графиков был выбран временной интервал, равный 0.5 секунде. Следует обратить внимание, что точность решения в начале реакции зависит от шага аппроксимации. График численного решения представлен на рис. 3.5. Листинг программы приведен в Приложении Д.

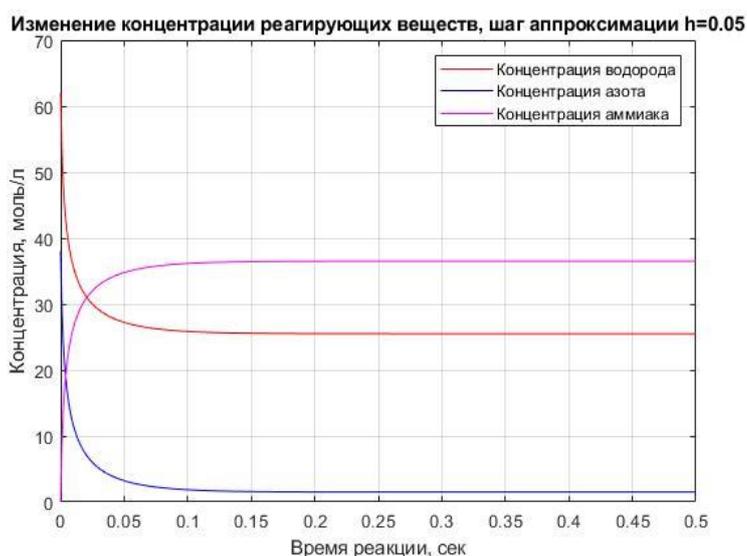


Рисунок 3.5 – Изменения концентрации реагирующих веществ

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

4.1 Безопасность жизнедеятельности при работе за ЭВМ

В данном разделе рассмотрено воздействие ЭВМ на здоровье человека.

Современный человек тесно связан с компьютерами, дети и взрослые используют портативные и персональные компьютеры в личных, профессиональных, а также в образовательных целях.

С появлением сети Интернет, компьютер стал лучшим способом поиска информации, а также способом общения на дальних расстояниях. Многим из нас уже не представить свою жизнь без компьютера. Также у компьютера есть и свои отрицательные стороны, это его серьезное влияние на здоровье человека. Компьютер стал причиной множеств заболеваний, связанных с воздействием электромагнитного излучения, с большой нагрузкой на органы зрения, с мышцами и суставами.

Устройство, которое потребляет или производит электроэнергию, создает электромагнитное излучение. Это излучение сосредотачивается вокруг устройства в виде электромагнитного поля. Электромагнитное излучение нельзя увидеть, услышать или потрогать, но оно присутствует вокруг любого устройства, которое потребляет или производит электричество.

Чтобы обезопасить себя от угрозы для здоровья необходимо:

- приобрести жидкокристаллический монитор, поскольку его излучение меньше, чем у мониторов с электроннолучевой трубкой;
- системный блок и монитор должны находиться подальше от вас, наиболее безопасно установить компьютер в углу комнаты, особое внимание стоит обратить на установку мониторов в офисах;
- не оставлять компьютер включенным, если вы его не используете;
- по возможности сократите время работы за компьютером и каждый час делайте 5-10 минутные перерывы;

При работе за компьютером человек зависит от дисплея, на котором изображение постоянно меняется. При этом глазные мышцы, фокусирующие

взгляд, устают от нагрузки. Начинает развиваться зрительное утомление, которое в последующем может перейти в близорукость. Длительная работа за компьютером приводит к появлению головной боли, нервного напряжения, стресса и раздражительности.

Чтобы этого не случилось, необходимо соблюдать несколько правил:

- требования к монитору: чем точнее и четче изображение на экране, тем оно меньше утомляет глаза; монитор должен находиться на расстоянии вытянутой руки от глаз;

- освещение не должно вызывать блики на экране монитора;

- регулярно проводите гимнастику для глаз;

- желательно каждый час делать 10-15 минутный перерыв.

Пытайтесь прислушиваться к рекомендациям, которые стали всё чаще появляться и в прессе, и в прочих источниках информации, и ваш контакт с компьютером не принесет вреда вашему здоровью.

4.2 Безопасность жизнедеятельности в химической промышленности

Для химических и смежных отраслей промышленности характерно потенциальное действие различных вредных факторов производственной среды, таких как токсичность и агрессивность используемых веществ и продуктов, неблагоприятные условия, повышенный шум и вибрация, недостаточное освещение, воздействие электромагнитного излучения и т.д. Поэтому у работников с неблагоприятными условиями труда, возможны различные виды заболеваний: пневмокониозы, бронхит, дерматозы, астма, отравление и заболевание кожного покрова, заболевание глаз и др.

Вредное вещество – вещество, которое при контакте с организмом человека, в случае нарушения техники безопасности может вызвать травмы, заболевания и отклонения в состоянии здоровья.

В зависимости от характера воздействия, вредные вещества делятся на токсичные (яды), мутагенные, раздражающие и влияющие на репродуктивную функцию.

Токсичные химические вещества (сероводород, углеводород, синильная кислота) вызывают расстройства нервной системы, мышечные судороги, вызывают патологические изменения печени и почек.

Мутагенные химические вещества (борная кислота, аммиак, бензол, хлорированные углеводороды) вызывают биохимические изменения в период развития плода, приводящие к порокам или уродствам.

Раздражающие (кислоты, щелочи, хлор, аммиак) агрессивные препараты и вещества, которые при контакте с живыми тканями могут их разрушить. Наиболее чувствительны к воздействию дыхательные пути и слизистая оболочка.

Опасность – возникновение вредных для здоровья последствий в следствии контакта с химическими веществами в реальных условиях.

Опасность оценивается двумя группами показателей:

- Критериями реальной опасности;
- Критериями потенциальной опасности.

Чтобы не создавать опасность для своего здоровья и здоровья окружающих, следует соблюдать технику безопасности и придерживаться правил при работе с различными реагентами [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетика большинства важных химических процессов описывается дифференциальными уравнениями, которые могут быть использованы в качестве основы математической модели. Адекватность таких моделей определяется с помощью экспериментов, например, сопоставление значений концентрации реагентов, полученных расчетами и опытами в определенный момент времени.

В работе были представлены и исследованы математические модели простой химической реакции, сложной химической реакции и простой многокомпонентной химической реакции. Рассмотрены соответствующие математические модели для химических реакций с разными скоростями реакций и концентрациями веществ. Получены аналитическое и численное решения. Программные реализации модели проведены в пакете прикладных программ Matlab.

Результаты работы обсуждались на XXXI научной конференции «День науки» (21.04.2022, Амурский государственный университет) и на XXIII региональной научно-практической конференции «Молодёжь XXI века: шаг в будущее» (24.05.2022, Дальневосточный государственный аграрный университет); по итогам конференций опубликованы тезисы докладов [23, 24].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Беккер, В.Ф. Моделирование химико-технологических объектов управления: учебное пособие / В.Ф. Беккер. – 2-е издание переработано и дополнено. – М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014. – 142 с.
- 2 Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии: учебное пособие / Д.А. Баранов. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 408 с.
- 3 Безопасность жизнедеятельности в химической промышленности: учебник / Н.И. Акинин. – СПб.: издательство «Лань», 2019. – 448 с.
- 4 Волков, Е.А. Численные методы: учебник / Е.А. Волков. – 5-е изд. – Санкт-Петербург: Лань, 2008. – 256 с.
- 5 Гумеров, Ас.М. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / Ас. М. Гумеров, Н.Н. Валеев, Аз. М. Гумеров, В. М. Емельяннов; Казанский государственный технологический университет. – Казань: Изд-во КГТУ, 2006. – 216 с.
- 6 Горлач, Б.А. Математическое моделирование. Построение моделей и численная реализация: учебное пособие / Б.А. Горлач, В.Г. Шахов. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2018. – 292 с.
- 7 Галушкин Н.Е., Высокоуровневые методы программирования. Язык программирования MatLab. Часть 1: учебник / Галушкин Н.Е. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2011. – 182 с.
- 8 Данилов, А.М. Математическое и компьютерное моделирование сложных систем [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.М. Данилов, И.А. Гарькина, Э.Р. Домке. – Электрон. текстовые данные. – Пенза: Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2011. – 296 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/23100.html>. – ЭБС «IPRbooks»
- 9 Клинов, А.В. Лабораторный практикум по математическому моделированию химико-технологических процессов: учебное пособие /

А.В. Клинов, А.В. Малыгин; Министерство образования и науки РФ, Казанский государственный технологический университет. 2011. – 100 с.

10 Липкин, М.С. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебно-методическое пособие / М.С. Липкин, В. М. Липкин. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2016. – 216. – 68 с.

11 Матвеева, Э.Ф. Методика обучения химии. Первоначальные знания по химическим производствам: учебно-методическое пособие / Э.Ф. Матвеева, Е.И. Тупикин. – 2-е изд., испр. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 180 с.

12 Максимова, Н.Н. Моделирование в химии: учебно-методическое пособие для направления подготовки 18.03.01 "Химическая технология" / Н. Н. Максимова; АмГУ, ФМиИ, Каф. МАиМ. – Благовещенск: Издательство Амурского государственного университета, 2020. – 113 с. Режим доступа: http://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/11486.pdf

13 Масловская, А.Г. Численные методы: использование инструментальных средств и реализация алгоритмов на базе ППП MATLAB: учеб. пособие / А.Г. Масловская, А.В. Павельчук. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2016. – 212 с. – Режим доступа: https://irbis.amursu.ru/DigitalLibrary/AmurSU_Edition/7430.pdf

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

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

16 Скатецкий, В.Г. Математические методы в химии: учебное пособие для студентов / В.Г. Скатецкий, Д.В. Свиридов, В.И. Яшкин. – Мн.: ТеатраСистемс, 2006. – 268 с.

- 17 Самойлова, Н.А. Лабораторный практикум по курсам «Математическое моделирование в химической технологии», «Моделирование в химической технологии и расчет реакторов»: учебное пособие. – Уфа, 2007. – 179 с.
- 18 Семохин, И.А. Кинетика химических реакций: учебное пособие / И.А. Семохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. – М.: Издательство МГУ, 1995. – 351 с.
- 19 Срочко, В. А. Численные методы. Курс лекций: учебное пособие / В. А. Срочко. – Санкт-Петербург: Лань, 2010. – 208 с.
- 20 Ушева, Н.В. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, О.Е. Митянина, Е.А. Кузьменко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 135 с.
- 21 Федосеев, А.М. Математическое моделирование кинетики сложных химических реакций: учебное пособие / А.М. Федосеев, В.Н. Кетиков. Пермь: издательство Пермского государственного технологического университета, 2010. – 223 с.
- 22 Чернецова, Е.А. Лабораторный практикум «Введение в MATLAB» / Е.А. Чернецова. – Санкт-Петербург: Российский государственный гидрометеорологический университет, 2006. – 88 с.
- 23 Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики: учебник для хим. фак. / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1974. – 400 с.
- 24 Щелканов, В.Ю. Математическое моделирование кинетики простой химической реакции / В.Ю. Щелканов // «День науки»: материалы XXXI научной конференции Амурского государственного университета (21 апреля 2022 г., Благовещенск). – Благовещенск: типография АмГУ, 2022. / *в печати*
- 25 Щелканов, В.Ю. Математическое моделирование кинетики сложной химической реакции / В.Ю. Щелканов // Молодёжь XXI века: шаг в будущее: материалы XXIII региональной научно-практической конференции

(Благовещенск, 24 мая 2022 г.). [В 4 т.]. Т.4. Технические науки. Физико-математические науки. Информационные технологии. Химические науки. – Благовещенск: Дальневосточный ГАУ, 2022. – С. 181-183.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Листинг программной реализации для простой химической реакции

```
function ExN1
clc; clear all;
%входные данные
k1=1; k2=1; %константы скоростей химических реакций, 1/сек
CA0=10; CB0=90; %начальные концентрации, моль/л
T=5; %время реакции, сек
dt=0.1; %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([-k1*C(1)+k2*C(2); k1*C(1)-k2*C(2)]);
%начальные условия
C0=[CA0; CB0];
%аналитическое решение
B1=k2/(k1+k2)*(CA0+CB0);
B2=(k1*CA0-k2*CB0)/(k1+k2);
CA_tochn=B1+B2*exp(-2*t);
CB_tochn=k1/k2*B1-B2*exp(-2*t);
figure(1)
plot(t, CA_tochn, 'r-', t, CB_tochn, 'b-')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Точное решение для C_A', 'Точное решение для C_B')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ')
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Листинг программной реализации для сложной химической реакции (пример 1)

```
function LabRab5N2
clc; clear all;
%входные данные
k1=0.3; k2=1.5; k3=1; %константы скоростей химических реакций,
1/сек
CA0=80; CB0=20; CD0=00; %начальные концентрации, моль/л
T=50; %время реакции, сек
dt=0.05; %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([-k1*C(1)+k3*C(2); k1*C(1)-(k2+k3)*C(2); k2*C(2)]);
%начальные условия
C0=[CA0; CB0; CD0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутта
C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, C(1,:), 'r', t, C(2,:), 'b', t, C(3,:), 'g')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Приближенное решение для C_A', 'Приближенное решение для
C_B', 'Приближенное решение для C_D')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ')
```

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Листинг программной реализации для сложной химической реакции (пример 2)

```
k1=0.9;
k2=0.3;
k3=0.5;
k4=0.2;
k5=0.2;
k7=0.1;

CA0=80;
CB0=20;
CC0=0;
CD0=0;
CE0=0;

T=100;
dt=0.05;
t=0:dt:T;
p=size(t);

fun=@(t, C) ([-k1*C(1)+k2*C(2);
    k1*C(1)+k4*C(3)-(k2+k3)*C(2);
    k3*C(2)-(k4+k5)*C(3);
    k5*C(3)-k7*C(4);
    k7*C(4)]);

C0=[CA0; CB0; CC0; CD0; CE0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутты
C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, C(1,:), 'r', t, C(2,:), 'b', t, C(3,:), 'g', t, C(4,:),
    'c', t, C(5,:), 'm')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Приближенное решение для C_A', 'Приближенное решение для
C_B', 'Приближенное решение для C_C', 'Приближенное решение для
C_D', 'Приближенное решение для C_E')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ')
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Листинг программной реализации для сложной химической реакции (пример 3)

```
function LabRab5N3
clc; clear all;
%входные данные
k1=0.01; k2=0.1; %константы скоростей химических реакций, 1/сек
CA0=70; CB0=30; CS0=0; %начальные концентрации, моль/л
T=1; %время реакции, сек
dt=0.05 %шаг аппроксимации
t=0:dt:T; %разбиение сетки
p=size(t);
%система кинетических уравнений
fun=@(t, C) ([-k1*C(1)^2*C(2)+k2*C(3)^2;
             -k1*C(1)^2*C(2)+k2*C(3)^2;
             k1*C(1)^2*C(2)-k2*C(3)^2]);
%начальные условия
C0=[CA0; CB0; CS0];
%решение системы ОДУ методом Рунге-Кутты
C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, C(1,:), 'r', t, C(2,:), 'b', t, C(3,:), 'm')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Концентрация диоксида', 'Концентрация кислорода', 'Концен-
трация триоксида')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ, шаг аппроксима-
ции h=0.01')
disp('значение концентрации реагирующих веществ на момент оконча-
ния реакции')
C(:, p(2))
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Листинг программной реализации для простой многокомпонентной химической реакции

```
k1=0.0014;
k2=0.026;
CA0=62;
CB0=38;
CS0=0;
T=0.5;
dt=T/500;
t=0:dt:T;
p=size(t);

fun=@(t, C) ([-k1*C(1)^3*C(2)+k2*C(3)^2; -k1*C(1)^3*C(2)+k2*C(3)^2;
k1*C(1)^3*C(2)-k2*C(3)^2]);

C0=[CA0; CB0; CS0];

C(:, 1)=C0;
for j=1:(p(2)-1)
    k1=fun(t(j), C(:, j));
    k2=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k1/2);
    k3=fun(t(j)+dt/2, C(:, j)+dt*k2/2);
    k4=fun(t(j)+dt, C(:, j)+dt*k3);
    C(:, j+1)=C(:, j)+dt/6*(k1+2*k2+2*k3+k4);
end;
figure(1)
plot(t, C(1,:), 'r', t, C(2,:), 'b', t, C(3,:), 'm')
grid on
xlabel('Время реакции, сек')
ylabel('Концентрация, моль/л')
legend('Концентрация водорода', 'Концентрация азота', 'Концентрация аммиака')
title('Изменение концентрации реагирующих веществ, шаг аппроксимации h=0.05');
disp('значение концентрации реагирующих веществ на момент окончания реакции');
```

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Диплом III степени за доклад на XXXI научной конференции «День науки»



Рисунок Е.1 – Диплом III степени

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Сертификат участника XXIII региональной научно-практической конференции
«Молодежь XXI века: шаг в будущее»



Рисунок Ж.1 – Сертификат участника