

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего
образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»

А.В. Клинов, А.В. Малыгин, Анашкин И.П., Минибаева Л.Р.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО МАТЕМАТИЧЕСКОМУ
МОДЕЛИРОВАНИЮ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Казань
КНИТУ
2018

УДК 66.011:51.74+519.2

ББК 35.11:22.1

К 49

Клинов А.В.

Лабораторный практикум по математическому моделированию химико-технологических процессов: учебное пособие / А.В. Клинов, А.В. Малыгин; М-во образ. и науки РФ, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2011. – 100 с. ISBN

Рассмотрены некоторые задачи математического моделирования химико-технологических процессов: описание свойств веществ и условий фазового равновесия; моделирование процессов разделения и химических превращений в аппаратах. Разобраны математические методы, используемые при решении этих задач, а также их реализация в среде математического пакета Mathcad. Предназначено для студентов всех форм обучения, изучающих дисциплину «Математическое моделирование химико-технологических процессов». Подготовлено на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. А.Г. Лаптев канд. техн. наук, доц. Д.А. Шапошников

ISBN Клинов А.В., Малыгин А.В., 2011 Казанский государственный технологический университет, 2011

Оглавление

Введение	4
Лабораторная работа №1 Основы математического пакета Mathcad	5
Лабораторная работа №2 Регрессионный анализ, методы аппроксимации	19
Лабораторная работа №3 Решение дифференциальных урав- нений	30
Лабораторная работа №4 Основы программирования в па- кете Mathcad	44
Лабораторная работа №5 Определение условий фазовых равновесий пар – жидкость	51
Лабораторная работа №6 Определение фазовой диаграм- мы вещества на основе аналитического уравнения со- стояния	65
Лабораторная работа №7 Проектный и поверочный расчет абсорбера	72
Лабораторная работа №8 Лабораторная работа моделиро- вание теплообменных процессов	79
Лабораторная работа №9 Моделирование реакций в реак- торах с различной структурой потоков	84
Лабораторная работа №10 Моделирование процесса рек- тификации бинарной смеси в тарельчатой колонне . .	91
Литература	100

Введение

Математическое моделирование является эффективным инструментом инженерных и научно-исследовательских расчетов, который позволяет решать задачи проектирования новых и повышения эффективности существующих процессов. При этом в качестве объекта исследования выступает не сам аппарат или процесс, а его математическая модель. Надежность получаемых результатов моделирования во многом зависит от теоретических основ, на которых строится модель, и закладываемых в нее допущений.

На химико-технологические процессы влияет большое количество элементарных явлений, таких как гидродинамика, кинетика, фазовое равновесие и т.д., которые к тому же и взаимосвязаны. Поэтому эти явления нужно уметь корректно описывать, чтобы правильно отобразить процессы, протекающие в аппарате, и соответственно получить достоверный результат.

В данном пособии предлагаются примеры моделирования типовых явлений, присутствующих в процессах химической технологии. Рассмотрены задачи описания фазового равновесия в идеальных и неидеальных системах, идентификация параметров модели, моделирование массообменных процессов и химических реакций, протекающих в аппаратах с заданной структурой потока.

Представленное учебное пособие является приложением к пособию «Математическое моделирование химико – технологических процессов» [1], подготовленному на кафедре ПАХТ. Задачей данного пособия является обучение студентов навыкам составления математических моделей процессов и разработки алгоритмов их численного решения. Для численного решения этих задач предлагается использовать математический пакет Mathcad, который является средой для выполнения на компьютере разнообразных расчетов. Рассматриваются основы работы с данным математическим пакетом. Разобраны основные функции (нахождение коэффициентов регрессии, решение системы простых и дифференциальных уравнений), необходимые для реализации алгоритмов численного решения математических моделей.

Лабораторная работа № 1 Основы математического пакета Mathcad

Цель работы: ознакомиться с пользовательским интерфейсом математического пакета Mathcad; изучить способы задания различного типа переменных и функций; освоить приемы работы с графическим и текстовым редакторами.

Mathcad — программное средство, являющееся средой для выполнения на компьютере разнообразных расчетов. Mathcad включает множество операторов, встроенных функций и алгоритмов решения разнообразных математических задач. Пользовательский интерфейс системы создан так, что пользователь, имеющий элементарные навыки работы с Windows-приложениями, может сразу начать работу с Mathcad. Элементы управления расположены в меню в виде ленты, широко применяемой в офисных программных продуктах. Mathcad позволяет интегрировать математические расчеты и их графическое представление в рамках одного документа.

Лента меню содержит следующие пункты:

- **Математика** — содержит базовый функционал создания вычислительных блоков.
- **Ввод/вывод** — позволяет осуществлять импорт исходных данных или экспорт результатов расчетов во внешние файлы.
- **Функции** — содержит встроенные функции, сгруппированные по областям применения.
- **Матрицы/таблицы** — позволяет создавать таблицы и матрицы и содержит функции обработки векторов и матриц.
- **Графики** — позволяет создавать графики и редактировать их внешний вид.
- **Формирование формул** — позволяет изменять внешний вид формул (шрифт, размер шрифта, числовой вид представления и т.д.)
- **Формирование текста** — позволяет изменять внешний вид текстовой области.

- **Расчет** — позволяет изменять внутренние переменные точности и сходимости численных вычислений, отключать и включать вычисления в блоках.
- **Документ** — позволяет изменять внешний вид документа (размеры отступов, межстрочного интервала, колонтитулы и т.д.)
- **Ресурсы** — содержит справочный материал по встроенным функциям и учебные материалы

По умолчанию ввод осуществляется в вычислительный блок. Для запуска формульного редактора достаточно установить курсор мыши в любом свободном месте окна редактирования и щелкнуть левой клавишей. Появится визир в виде крестика. Его можно перемещать клавишами перемещения курсора. Визир указывает место, с которого можно начинать набор формул — вычислительных блоков. Для ввода данных можно указать курсором мыши на нужный шаблон данных и щелчком левой ее клавиши ввести его.

Переменные

Используемые в расчете данные хранятся в переменных. Чтобы определить переменную, необходимо выполнить следующие действия:

- набрать имя переменной (регистр имеет значение);
- ввести оператор присваивания «:=», сделать через меню **Математика** **Операторы** **Определение**, либо с помощью сочетания клавиш **⌘** **:**;
- на место маркера, появившегося справа от оператора присваивания, ввести значение переменной;
- также можно ввести размерность переменной.

Mathcad позволяет работать со следующими типами переменных:

- скалярная величина;
- вектор (который также может быть задан с помощью оператора ранжированной переменной);

- матрица.

Работа в Mathcad осуществляется аналогично программированию на языках интерпретаторах, т.е. программа выполняется слева направо и сверху вниз. Это означает, что переменные должны быть определены в тексте программы левее или выше места их использования.

$A = 1$	A	Переменная A не определена
$A := 3$		A и a - разные переменные
$a := 5$		
$A = 3$		

При задании имен переменных рекомендуется исходить из обозначения данной величины в используемых формулах, и не использовать кириллических символов. При этом не использовать одно и то же обозначение для различных переменных. В качестве примера можно привести следующее: для плотности газа ρ_g и плотности жидкости ρ_l можно использовать индексы. Греческие символы можно найти в меню **Математика** **»** **Символы**. Индекс для скалярной величины можно задать в пункте меню **Математика** **»** **Стиль** **»** **Нижний индекс** при этом в данном случае индекс будет восприниматься программой как часть имени, и не следует путать его с индексом векторов и матриц.

$$\rho_l := 1000$$

$$\rho_v := 1.3$$

Единицы измерения

В пакете Mathcad имеется полный набор единиц измерения по международной системе СИ, американской системе единиц (USCS) и системе "сантиметр-грамм-секунда" (СГС). Использование единиц измерения для значений в расчете позволяет автоматически проводить определение размерности результирующей величины. Это позволяет значительно снизить ошибки, возникающие при переводе единиц измерения. Поэтому, при решении практических задач рекомендуется задавать размерности для всех используемых величин.

Для задания размерности необходимо при присвоении значения переменной дописать размерность данной величины. Список единиц измерения можно посмотреть в меню **Математика** **»** **ЕИ** **»** **ЕИ**.
Mathcad автоматически проводит пересчет

$F := 10 \text{ N}$	Создаем переменные
$a := 10 \text{ m}$	- давление
$b := 300 \text{ mm}$	- длину
$S := a \cdot b$	- ширину
$S = 3 \text{ m}^2$	Вычисляем площадь
$P := \frac{F}{S}$	Вычисляем давление
$P = 3.333 \text{ Pa}$	

Матрицы и таблицы

Массивы (векторы, матрицы), по принципу задания их элементов, можно разделить на две группы:

- векторы и матрицы, при задании которых не существует прямой связи между величиной элемента и его индексами;
- ранжированные переменные — векторы, величина элементов которых напрямую определяется индексом.

В Mathcad реализовано несколько способов задания массивов:

- задание матрицы или вектора вручную с помощью команды **Матрицы/таблицы** **»** **Вставить матрицу**;
- определение матрицы последовательным заданием каждого элемента;
- использование ранжированных переменных;
- создание таблицы данных;
- чтение из внешнего файла, и др.

Наиболее простым способом задания матрицы является использованием меню **Матрицы/таблицы** **»** **Вставить матрицу** или сочетанием клавиш **Ctrl** + **M**. Изменять количество рядов и строк в матрице можно соответствующими командами в меню или сочетаниями

клавиш: $\boxed{\uparrow} + \boxed{\text{Enter}}$ — вставить столбец, $\boxed{\uparrow} + \boxed{\text{space}}$ — вставить строку.

Элементы матрицы могут быть как числами, так и выражениями. Если среди выражений или символов, выступающих в качестве элементов матрицы, есть неизвестные или параметры, то они обязательно должны быть численно определены выше.

В случае заданной матрицы всегда можно получить значение любого его элемента, используя его матричные индексы. Матричные индексы равняются номеру строки и столбца, на пересечении которых элемент находится. В математике отсчет строк и столбцов принято начинать с единицы. В программировании же начальные индексы обычно равняются нулю. По умолчанию в Mathcad строки и столбцы тоже начинаются с нуля. В том случае если такая система не удобна, то точку отсчета можно изменить переменную **ORIGIN** на панели **Расчет** или переопределив переменную в самом документе.

Чтобы получить значение какого-то матричного элемента, нужно ввести имя матрицы с соответствующими индексами. Для задания индексов в меню **Матрицы/таблицы** \gg **Операторы с матрицами** \gg **Индекс матрицы**, которой соответствует клавиша $\boxed{[]}$. Нажав ее, вы увидите, что на месте будущего индекса, чуть ниже текста имени матрицы, появится маркер ввода индекса. В него через запятую следует ввести значения индексов. На первом месте при этом должен стоять номер строки, а на втором — номер столбца. При выделении элемента вектора нужно задать только индекс строки. Индексы также могут быть определены и через выражения или специальные функции.

$A := \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$	Задаем произвольные матрицы
$B := \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$	
$A \cdot B = \begin{bmatrix} 8 & 11 & 14 \\ 12 & 16 & 20 \\ 8 & 9 & 10 \end{bmatrix}$	Матричное умножение
$\overrightarrow{A \cdot B} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 6 & 8 \\ 3 & 4 & 3 \end{bmatrix}$	Умножение соответствующих элементов двух матриц

Помимо одного элемента можно очень просто выделить и целые матричные столбцы или строки. Чтобы это сделать, нужно использовать специальные операторы в меню **Операторы с матрицами** (также вводится сочетанием **Ctrl** + **↑** + **C** и **Ctrl** + **↑** + **R** соответственно) и в маркер ввести требуемый номер столбца или строки.

При вычислении значений по одной и той же формуле, необходимо использовать оператор векторизации расположенный в меню **Матрицы/таблицы** **Операторы с матрицами** или по горячим клавишам **Ctrl** + **↑** + **^**. При этом при вычислении выражение записанное под знаком векторизации будет проводится поэлементно. Без оператора векторизации соответственно будут проводиться матричные операции.

$A := \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$	Задаем произвольные матрицы
$B := \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$	
$A \cdot B = \begin{bmatrix} 8 & 11 & 14 \\ 12 & 16 & 20 \\ 8 & 9 & 10 \end{bmatrix}$	Матричное умножение
$\overrightarrow{A \cdot B} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 6 & 8 \\ 3 & 4 & 3 \end{bmatrix}$	Умножение соответствующих элементов двух матриц

Одной из разновидностей задания массивов является использование так называемых ранжированных переменных. Ранжированная переменная — это разновидность вектора, особенностью которого является непосредственная связь между индексом элемента и его величиной. В Mathcad ранжированные переменные очень активно используются как аналог программных операторов цикла (например, при построении графиков).

Простейшим примером ранжированной переменной является вектор, значение элементов которого совпадает с их индексами. Для задания такой ранжированной переменной выполните следующую последовательность действий:

- Введите имя переменной и оператор присваивания.

- Выберите Математика Операторы Область дискретных значений.
При этом будет введена заготовка в виде двух маркеров, разделенных точками. Данную заготовку можно вставить дважды нажав на клавишу ..
- В левый маркер заготовки ранжированной переменной введите ее первое значение, в правый – последнее.

Шаг изменения ранжированной переменной при ее задании с помощью описанного способа постоянен и равен единице. Однако при необходимости его можно сделать и произвольным. Для этого нужно, поставив после левой границы интервала запятую, ввести второе значение ранжированной переменной. Разность между первым и вторым ее значением и определит шаг.

$$a := 1 \dots 3 \quad \begin{array}{l} \text{Задаем ранжированную} \\ \text{переменную} \\ \text{(шаг по умолчанию равен 1)} \end{array}$$

$$a = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$$

$$b := 1, 1.4 \dots 3 \quad \begin{array}{l} \text{Ранжированная переменная} \\ \text{с шагом 0,4} \end{array}$$

$$b = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.4 \\ 1.8 \\ 2.2 \\ 2.6 \\ 3 \end{bmatrix}$$

Использование ранжированных переменных во многом основано на том, что большинство математических действий в Mathcad над векторами осуществляется точно так же, как над простыми числами. Так, например, существует возможность вычисления значений практически любой встроенной и пользовательской функции от вектора. При этом в качестве результата будет выдан вектор, составленный из значений функции при величинах переменных, равных соответствующим элементам исходного вектора.

Таблицы

Часто экспериментальные данные обрабатываются в Mathcad в виде матриц. Однако использовать описанные выше стандартные методы задания массивов для этого крайне неудобно. В этом

случае можно использовать таблицу ввода. Для этого необходимо выбрать пункт **Матрицы/Таблицы** **Вставить таблицу** или нажать сочетание клавиш **Ctrl** + **6**. Добавление или удаление строк таблицы осуществляется так же как и для матриц. Каждому столбцу таблицы можно присвоить имя переменной и размерность величины.

a	b	c
(m)	(m)	(m)
1	1.2	2
2	1.5	3
3	1.8	4
$a = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} m$	$b = \begin{bmatrix} 1.2 \\ 1.5 \\ 1.8 \end{bmatrix} m$	$c = \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} m$

Функции

Функции в Mathcad делятся на две группы:

- функции пользователя;
- встроенные функции.

Техника использования функций обоих типов абсолютно идентична, а вот задание отличается принципиально. Для задания функции пользователя необходимо выполнить следующие действия:

- ввести имя функции;
- после имени ввести пару круглых скобок, в которых через запятую необходимо указать все переменные, от которых зависит функция;
- ввести оператор присваивания $:=$;
- на место черного маркера, появившегося справа от оператора присваивания, необходимо задать вид функции.

В выражение определяемой функции могут входить как непосредственно переменные, так и другие встроенные и пользовательские функции.

Встроенные функции — это функции, заданные в Mathcad изначально. Чтобы их использовать, достаточно корректно набрать имена функций с клавиатуры. Наиболее распространенные функции представлены в меню **Функции**. Также в этом меню можно вызвать список всех встроенных функций в пункте **Функции** » **Все функции**.

$f(x) := 1 + \sin(x) + \cos(x)$	Пользовательская функция
$f(5) = 0.325$	Вызов пользовательской функции
$f2(x, y) := x^2 + y^2$	Функция двух переменных
$f2(2, 4) = 20$	

Текстовый редактор

Текстовый режим в Mathcad позволяет создавать всевозможные комментарии и качественно оформлять решенные задачи. Чтобы ввести текстовую область, выберите пункт **Математика** » **Текстовое поле** или нажмите сочетание клавиш **Ctrl** + **T** (курсор ввода при этом должен располагаться на чистом участке документа). При этом появится специальная рамка. Набирается текст в Mathcad точно так же, как в любом текстовом редакторе. Если известно, сколько места на листе займет комментарий, то можно сразу растянуть текстовую область до нужных размеров. Можно выбрать пункт **Математика** » **Блок текста** (или сочетание клавиш **Ctrl** + **↑** + **T**) и область ввода текста займет всю ширину страницы.

Графический редактор

Все основные типы графиков и инструменты работы с ними расположены на панели **Графики**. Для построения графика необходимо нажать на кнопку **Вставить график** и из выпадающего меню выбрать тип графика, в документе появится область с координатными осями. В осях необходимо указать векторы, содержащие данные по которым строится график. Добавить или удалить график с координатной оси можно соответствующими кнопкам на панели **Графики** (или сочетанием клавиш **↑** + **Enter** и **Del**.)

На панели расположено меню позволяющее изменять внешний вида графика (типа, толщины и цвета линии; добавления и изменения вида маркеров, фон и т.д.).

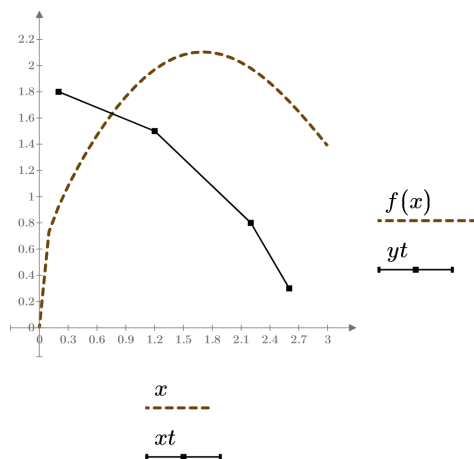
$$f(x) := \sin(x) + x^{0.2}$$

$$x := 0, 0.1 \dots 3$$

Пользовательская функция
Диапазон данных для
построения графика

xt	yt
0.2	1.8
1.2	1.5
2.2	0.8
2.6	0.3

Таблица данных для
построения графика



Символьные вычисления

В Mathcad имеет возможности символьных вычислений: решение уравнений, преобразования, разложения и т.д. Для аналитического преобразования можно воспользоваться кнопкой \rightarrow на панели **Графики** **Математика** **Символьные вычисления** или сочетанием **Ctrl** + **.**. С помощью аналитического преобразования возможно вычислить интегралы и производные функций.

Для аналитического решения уравнений можно необходимо нажать кнопку solve на панели **Графики** **Математика** **Символьные вычисления**. В документе появится стрелка с надписью solve, левее стрелки необходимо ввести уравнение.

$$\int \sin(x) dx \rightarrow -\cos(x)$$

$$\frac{d}{dx} x^3 + x \rightarrow 3 \cdot x^2 + x$$

$$x^2 + x - 10 \xrightarrow{\text{solve}} \left[\begin{array}{c} \frac{\sqrt{41}}{2} - \frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{41}}{2} - \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

Численное решение уравнений и систем уравнений

Для численного поиска решений уравнений с одним неизвестным в Mathcad существует специальная встроенная функция **root**. Функция эта может использоваться в двух различных формах, при этом реализуются разные численные алгоритмы. Так, если определена только одна точка приближения к корню, поиск решений будет осуществляться методом секущих. Если же задан интервал, на котором предположительно локализовано решение, то поиск его будет осуществлен с применением двух модификаций метода бисекции.

Если необходимо найти корень некоторого уравнения, причем известен интервал, в котором он локализован, проще всего использовать функцию **root** с четырьмя аргументами: **root (f(x), x, a, b)**, где **f(x)** — функция, определяющая уравнение, **x** — переменная, **a** и **b** — границы интервала локализации. Обязательным условием является то, что значения функции на концах интервала должны быть противоположных знаков. Это связано с особенностью используемых **root** алгоритмов. Если нарушить это условие, система выдаст сообщение об ошибке.

В тех случаях, когда определить границы такой локализации невозможно, следует применять функцию **root** с одной точкой приближения: **root(f(x), x)**. В этом случае необходимо перед вызовом функции **root** задать для переменной **x** начальное приближение.

Важной характеристикой решения является его точность. В Mathcad можно регулировать величину погрешности решения, изменяя значение специальной системной переменной **TOL** (на панели **Расчет**). В общем случае, чем меньше **TOL**, тем точнее будет найден

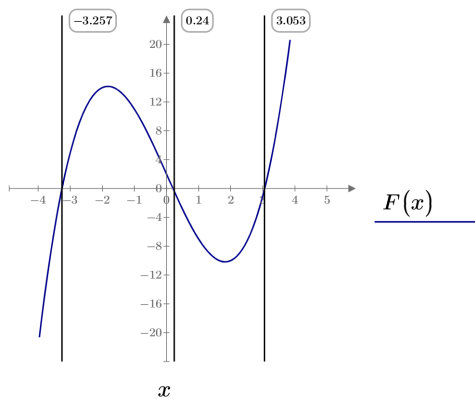
корень, но и тем больше времени уйдет на его определение (а также будет выше риск, что численный метод не сойдется к решению).

Задаем функцию, соответствующую нашему уравнению:

$$F(x) := x^3 - 10 \cdot x + 2$$

Графическое представление корней:

$$x := -4, -3.9 \dots 5$$



$$\text{root}(F(x), x, -5, -2) = -3.258$$

$$\text{root}(F(x), x, -2, 2) = 0.201$$

$$\text{root}(F(x), x, 2, 5) = 3.057$$

$$x := 1.6$$

$$\text{root}(F(x), x) = 0.201$$

$$x := 1.7$$

$$\text{root}(F(x), x) = 3.057$$

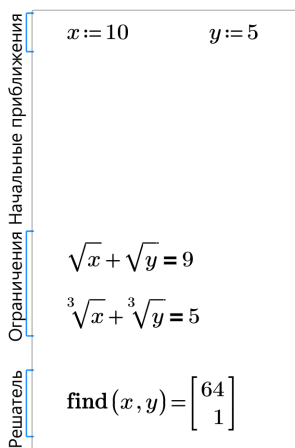
Для численного решения систем уравнений в Mathcad служит блок решения, вызывая который можно с панели **Математика** или сочетанием клавиш **Ctrl** + **1**. Используя блок решения, можно решать системы, содержащие до 250 нелинейных уравнений и до 1000 линейных. Результатом решения системы будет численное значение искомых корней.

Для решения системы уравнений с помощью блока решения необходимо:

- Задать начальные приближения для всех неизвестных, входящих в систему уравнений. Mathcad решает уравнения при

помощи итерационных методов. На основе начального приближения строится последовательность, сходящаяся к искомому решению.

- В области **Ограничения** необходимо ввести уравнения и неравенства искомой системы. Для записи уравнений необходимо использовать знак **Сравнение**, вызвать который можно с панели **Математика** **Операторы** либо с помощью сочетания клавиш **Ctrl** + **=**.
- В области **Решатель** необходимо ввести функцию **find**. В аргументах функции необходимо задать переменные в том порядке, в котором должны быть расположены в ответе соответствующие им корни. Если результаты решения требуется использовать в дальнейших расчетах, то тогда их необходимо присвоить некоторой переменной.



Вопросы для самоконтроля

1. Для каких целей предназначен математический пакет Mathcad?
2. С какими типами переменных позволяет работать Mathcad?
3. В чем разница между оператором присваивания и оператором численного решения?

4. Какие типы функций есть в Mathcad, в чем их отличие?
5. Для чего предназначен графический редактор?
6. Для чего предназначен текстовый редактор?
7. Что является результатом решения системы нелинейных уравнений?
8. Какие символы должны использоваться в качестве знаков равенства или неравенства при записи уравнений в вычислительном блоке Given-Find?

Лабораторная работа № 2 Регрессионный анализ, методы аппроксимации

Цель работы: ознакомиться с возможностями математического пакета Mathcad при решении задач регрессионного анализа; ознакомиться с процедурами численного решения алгебраических уравнений и систем уравнений, реализованными в данном пакете.

Теория

Регрессионный анализ — статистический метод исследования зависимости между зависимой переменной y и одной или несколькими независимыми переменными x_1, x_2, \dots, x_n . В статистике для оценки силы корреляционной зависимости двух случайных величин используется коэффициент корреляции r_{xy} . Определяется он отношением математического ожидания произведения отклонений случайных величин от их средних значений к произведению среднеквадратичных отклонений этих величин:

$$r_{xy} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sigma_x \sigma_y} \quad (2.1)$$

где x и y — среднеквадратичные отклонения, определяемые следующим образом:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.2)$$

где $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$. Аналогичные выражения записываются и для y .

В Mathcad коэффициент корреляции двух выборок по данной формуле можно подсчитать с помощью встроенной функции `corr(x,y)` (где x и y — векторы, между которыми определяется коэффициент корреляции). Если коэффициент корреляции равен по модулю единице, то между случайными величинами существует линейная зависимость. Если же он равен нулю, то случайные величины независимы. В случае промежуточных значений r_{xy} , зависимость y от x может быть нелинейной или иметь высокое значение шума.

Если две выборки коррелируют, то можно установить зависимость между ними. Для вычисления регрессии в Mathcad имеется ряд функций. Обычно эти функции создают кривую или поверхность определенного типа, которая минимизирует ошибку между собой и имеющимися данными. Функции отличаются прежде всего типом кривой или поверхности, которую они используют, чтобы аппроксимировать данные.

Конечный результат регрессии — функция с набором параметров, с помощью которой можно оценить значения в промежутках между заданными точками. Расхождение полученной функции регрессии с экспериментальными данными можно оценить через относительную среднюю и максимальную ошибку:

$$err_i = \frac{|y_i^{\text{э}} - y(x_i^{\text{э}})|}{y_i^{\text{э}}} 100 \%, \quad (2.3)$$

$$err_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n err_i, \quad (2.4)$$

где $y_i^{\text{э}}$, $y(x_i^{\text{э}})$ — экспериментальное и расчетное значение функции; n — число экспериментальных точек; err_i — ошибка в i -й точке (из них определяется максимальная); err_{av} — средняя ошибка функции регрессии.

В Mathcad имеются встроенные функции для определения среднего и максимального значения массива: **mean(S)** находит среднее значение элементов матрицы **S**, **max(S)** — максимальное значение.

Линейная регрессия

Линейная функция $y = ax + b$ является одной из наиболее простых и часто применяется для описания экспериментальных данных. Если поместить значения x в вектор **VX** и соответствующие значения Y в **VY**, то линия определяется в виде: $Y = \text{slope}(\text{VX}, \text{VY})X + \text{intercept}(\text{VX}, \text{VY})$, где **slope(VX, VY)** — возвращает скаляр: тангенс угла наклона линии регрессии для данных из **VX** и **VY** (параметр a); **intercept(VX, VY)** — возвращает скаляр: смещение по оси ординат линии регрессии для данных из **VX** и **VY** (параметр b).

Пример задания 1: Задайте экспериментальные данные, близкие к линейной зависимости, в виде таблицы. Определите коэффициент корреляции. Получите функцию линейной регрессии, описывающую эти экспериментальные данные. Графически и численно определите точность полученной функции регрессии.

Задание исходных данных:

x	y
0	2
1	3.5
2	6
3	8
4	10
5	13
6	16
7	17

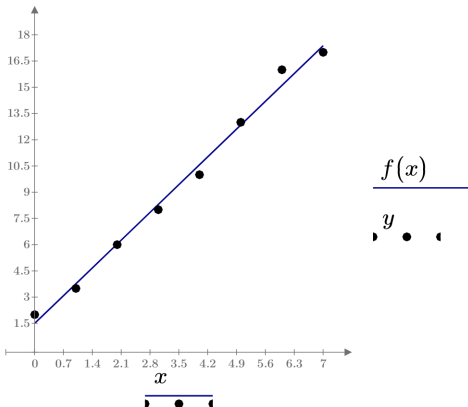
Вычисление коэффициента корреляции:

$$r_{xy} := \text{corr}(x, y) = 0.996$$

Запись аппроксимирующей функции:

$$f(\text{arg}) := \text{slope}(x, y) \cdot \text{arg} + \text{intercept}(x, y)$$

Графическое сравнение исходных данных и аппроксимирующей прямой:



Вычисление среднего и максимального относительного отклонения:

$y2 := f(x)$

$\text{mean}\left(\left|\frac{y2-y}{y}\right|\right) \cdot 100 = 6.472$

$\text{max}\left(\left|\frac{y2-y}{y}\right|\right) \cdot 100 = 25$

Значения функции при исследуемых значениях аргумента
 функция `mean` вычисляет среднее значение массива, под знаком векторизации модуль (т.к. отклонение может быть как положительным, так и отрицательным)

Полином

Одной из часто применяемых при обработке экспериментальных данных функций, является полиномиальная:

$$y(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i \quad (2.5)$$

где a — параметры. Для определения параметров полиномов используется функция **regress**, которая допускает использование полинома любого порядка. Однако на практике не следует использовать степень полинома выше $n = 4$. Так как функция **regress** пытается приблизить все точки данных. При недостаточном количестве экспериментальных данных высокая степень полинома может дать физически неадекватные значения.

regress(vx, vy, n) — возвращает вектор, требуемый **interp**, чтобы найти полином порядка **n**, который наилучшим образом приближает данные **vx** и **vy**. **vx** и **vy** — m -мерные векторы, содержащие значения x и y .

interp(vs, vx, vy, x) — возвращает интерполируемое значение y , соответствующее x . Вектор **vs** вычисляется **regress** на основе данных из **vx** и **vy**.

Пример задания 2: Задайте экспериментальные данные в виде таблицы. Определите коэффициент корреляции. На основе этих данных получите функцию полиномиальной регрессии, описывающую экспериментальные данные. Графически и численно определите точность полученной функции регрессии.

Задание исходных данных:

x	y
0	0.1
1	0.3
2	0.6
3	2
4	2.5
5	4
6	6

Формирование вектора, необходимого для функции `interp`:

$vs := \text{regress}(x, y, 3)$

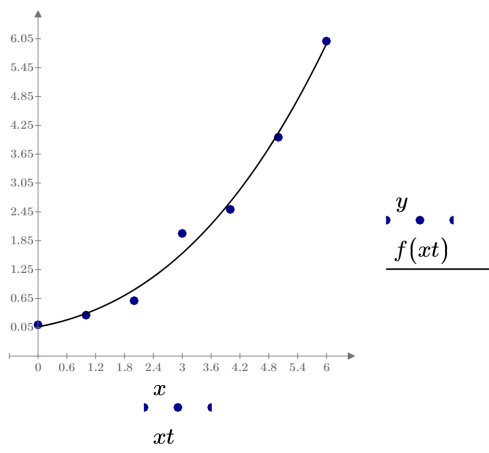
Задание аппроксимирующей функции:

$f(arg) := \text{interp}(vs, x, y, arg)$

Диапазон построения данных (строим от первого до последнего элемента таблицы с шагом 0.1)

$xt := x_0 + 0.1 \dots x_{\text{rows}(x)-1}$

Графическое сравнение исходных данных и аппроксимирующей прямой:



Обобщенная линейная регрессия

Обобщенная линейная регрессия — зависимость в виде линейных комбинаций произвольных функций, ни одна из которых не

является полиномом. Задача обобщенной линейной регрессии — ответить на следующий вопрос: какие значения должны принимать коэффициенты a_0, a_1, \dots, a_N , чтобы функция $F(x) = a_0 f_0(x) + a_1 f_1(x) + \dots + a_N f_N(x)$, являющаяся линейным сочетанием $N + 1$ произвольной функции $f_i(x)$, проходила между экспериментальными точками так, чтобы сумма квадратов расстояний от точек до кривой $F(x)$ была минимальной?

В Mathcad для вычисления параметров обобщенной линейной регрессии служит встроенная функция `linfit(x, y, F)`, где x и y — векторы экспериментальных данных, F — векторная функция, содержащая в качестве элементов функции, входящие в линейное сочетание.

Пример задания 3: Задайте произвольный набор данных y и x . С помощью функции `linfit` определите вид линейной зависимости между y и x . В качестве функции используйте выражение $F(x) = a_0 \sin(x) + a_1 \cos(2x) + a_2 \sqrt[3]{x} + a_3 x$. Графически и численно определите точность полученной функции регрессии.

Задание исходных данных:

x	y
−5	−36
−4	−24
−3	−18
−2	−17
−1	−16
0	1
0.5	9
1	15
1.5	14
2	19
2.5	24

Функции, составляющее линейное сочетание:

$$F(x) := \begin{bmatrix} \sin(x) \\ \cos(2 \cdot x) \\ \sqrt[3]{x} \\ x \end{bmatrix}$$

Определенные значения параметров:

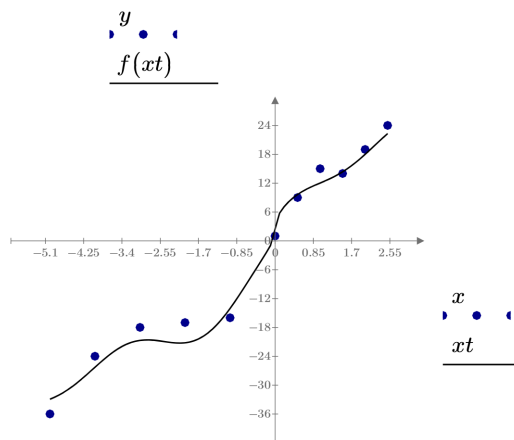
$$p := \text{linfit}(x, y, F) = \begin{bmatrix} 3.18 \\ 2.464 \\ 5.449 \\ 4.92 \end{bmatrix}$$

Задание аппроксимирующей функции:

$$f(x) := p \cdot F(x)$$

Задание диапазона построения графика, с шагом 0.1:

$$xt := x_0, x_0 + 0.1 \dots x_{\text{rows}(x) - 1}$$



Нелинейная регрессия

Если аппроксимирующая исходные данные функция представляется в виде $F(x) = f_0(a_0, x) + f_1(a_1, x) + \dots + f_N(a_N, x)$, когда искомые коэффициенты a_0, a_1, \dots, a_N входят в функции, зависимость будет уже нелинейной по параметрам, соответственно функция **linfit** уже не подойдет. В MathCad заложены зависимости наиболее распространенных нелинейных функций: синуса, экспоненты или др. Параметры для этих нелинейных зависимостей определяются функциями:

- **expfit(x, y, g)** — регрессия экспоненциальной функцией $y(x) = ae^{bx} + c$;

- **lgsfit**(x, y, g) — регрессия логистической функцией $y(x) = a/(1 + be^{-cx})$;
- **sinfit**(x, y, g) — синусоидальная регрессия $y(x) = a \sin(x + b) + c$;
- **pwrfit**(x, y, g) — регрессия степенной функцией $y(x) = ax^b + c$;
- **logfit**(x, y, g) — регрессия логарифмической функцией $f(x) = a \ln(x + b) + c$;

где g — вектор начальных приближений для параметров.

В случае если используется какая-либо произвольная нелинейная регрессия в Mathcad есть встроенная функция **genfit**(x, y, g, F). В качестве аргументов данная функция принимает следующие параметры: x, y — вектор экспериментальных данных; g — вектор начальных приближений для неизвестных параметров; $F(x, A)$ — описывающая экспериментальную зависимость функция, параметры которой должны быть рассчитаны.

Параметры x и y приведенных функций соответствуют векторам координат эмпирических данных. В параметре g содержится вектор начальных приближений (a, b, c). Для нахождения корней Mathcad использует алгоритмы численной оптимизации, основанные на численных методах решения систем нелинейных уравнений. Численные же методы решения систем нелинейных уравнений, требуют задания начальных приближений к корням. В случае функций регрессии эти приближения вы передаете в векторе g .

Из всех встроенных функций регрессии **genfit** является наиболее универсальной и может быть использована для любых функций. Однако для нелинейных по параметрам функций огромное влияние на точность расчета оказывает начальное приближение g для искомых параметров. Поэтому при возможности лучше привести функцию к линейному виду.

Пример задания 4: Задайте произвольный набор данных x и y в виде таблицы. Определите коэффициент корреляции между данными. Для аппроксимации данных используйте функцию вида $y(x) = \exp(A + Bx + Cx^2)$ где A, B, C — параметры. Оценить точность полученной регрессии.

Задание исходных данных:

x	y
0.3	9.4
0.4	10.2
1	5
1.4	3
2	2.1
4	0.9

Начальное приближение:

$$g := \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Аппроксимирующая функция:

$$F(x, A) := \exp(A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2)$$

Найденные параметры:

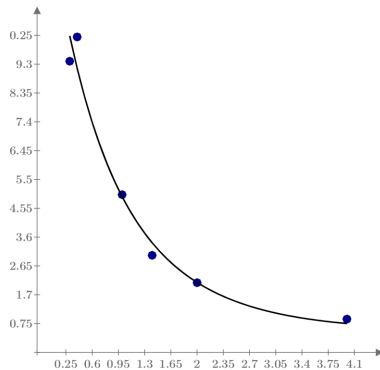
$$p := \text{genfit}(x, y, g, F) = \begin{bmatrix} 2.672 \\ -1.188 \\ 0.112 \end{bmatrix}$$

Функция с найденными параметрами:

$$f(x) := F(x, p)$$

Диапазон данных:

$$xt := x_0, x_0 + 0.1 \dots x_{\text{rows}(x) - 1}$$



$$\begin{array}{c} y \\ \bullet \\ \hline f(xt) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} x \\ \bullet \\ \hline xt \end{array}$$

В случае обработки точных данных, представленных в дискретном виде (например в случае численного решения дифференциальных уравнений) удобнее использовать сплайны. Сплайн представляет из себя кусочную функцию, составленную из полиномов какой-либо степени (рисунок 2.1). Результирующая функция будет строго проходить через экспериментальные точки. Сплайны неприемлемо применять для аппроксимации экспериментальных данных в связи с тем, что погрешности эксперимента будут вносить существенное влияние на результирующую функцию.

Для аппроксимации кубическим и параболическим сплайном в Mathcad есть встроенные функции `cspline(x,y)` и `pspline(x,y)`. Аргументами являются векторы исходных данных. Функция возвращает вектор `vs`, необходимый для функции `interp(vs,x,y,x)`

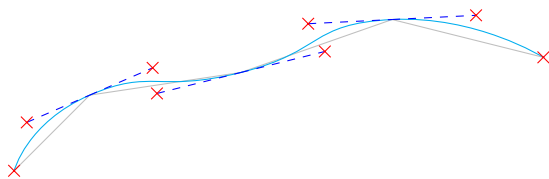


Рис. 2.1: Схематическое изображение аппроксимацией сплайном

Пример задания 5: Задайте произвольный набор данных x и y в виде таблицы. Для аппроксимации данных используйте кубический сплайн и полином третьей степени. Постройте графики полученных функций и сравните результат.

x	y
0	1
1	2
2	3
3	3
4	4
5	4
6	5

Аппроксимация полиномом 3 степени:

$vs := \text{regress}(x, y, 3)$

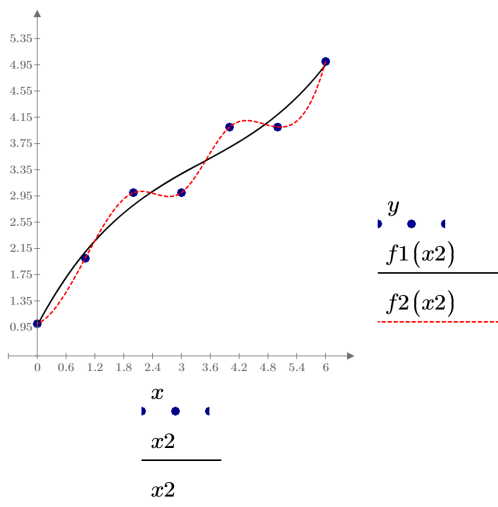
$f1(arg) := \text{interp}(vs, x, y, arg)$

Аппроксимация кубическим сплайном:

$vs := \text{cspline}(x, y)$

$f2(arg) := \text{interp}(vs, x, y, arg)$

$x2 := 0, 0.1..6$



Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое регрессионный анализ?
2. Что такое коэффициент корреляции?
3. Какие виды функций регрессии существуют, в чем их различие?
4. Какие функции решения уравнения с одним неизвестным и системы уравнений используются в MathCad?

Лабораторная работа № 3 Решение дифференциальных уравнений

Цель работы: ознакомиться с возможностями математического пакета Mathcad при решении дифференциальных уравнений в различных вариантах постановки задачи (задача Коши, краевая задача).

Теория

Дифференциальные уравнения позволяют выразить соотношения между изменениями физических величин, и потому они имеют большое значение в прикладных задачах. Обыкновенным дифференциальным уравнением порядка r называется уравнение:

$$F(x, y(x), y'(x), y''(x), \dots, y^r(x)) = 0, \quad (3.1)$$

которое связывает независимую переменную x , искомую функцию и ее производные. Решение (интегрирование) дифференциального уравнения 3.1 заключается в отыскании функций (интегралов), которые удовлетворяют этому уравнению для всех значений в определенном конечном или бесконечном интервале. Решения могут быть проверены подстановкой в уравнение 3.1.

Общее решение обыкновенного дифференциального уравнения порядка r имеет вид:

$$y = y(x, C_1, C_2, \dots, C_r), \quad (3.2)$$

где C_1, C_2, \dots, C_r — произвольные постоянные (постоянные интегрирования). Каждый частный выбор этих постоянных дает частное решение. В задаче Коши (начальной задаче) требуется найти частное решение, удовлетворяющее r начальным условиям:

$$y(x_0) = y_0, y'(x_0) = y'_0, \dots, y^r(x_0) = y^r_0, \quad (3.3)$$

по которым определяются r постоянных C_1, C_2, \dots, C_r . В краевой задаче на $y(x)$ и ее производные накладываются r краевых условий в точках $x = a$ и $x = b$.

Методы численного решения обыкновенных дифференциальных уравнений в форме задачи Коши разработаны досконально [2].

Самыми распространенными из них являются алгоритмы Рунге – Кутта, успешно используемые для решения подавляющего большинства дифференциальных уравнений.

В Mathcad имеются специальные встроенные функции, позволяющие находить решения как линейных, так и нелинейных систем дифференциальных уравнений. Несмотря на различные методы поиска решения, каждая из этих функций требует, чтобы были заданы, по крайней мере, следующие величины, необходимые для поиска решения:

- начальные условия;
- набор точек, в которых нужно найти решение;
- само дифференциальное уравнение, записанное в некотором специальном виде.

Для качественного и быстрого решения подавляющего большинства систем дифференциальных уравнений используется функция `rkfixed(y0, t0, t1, M, D)`. Данная функция решает задачу Коши с помощью алгоритма на основе метода Рунге – Кутта 4-го порядка с фиксированным шагом. При использовании функции `rkfixed` для решения системы дифференциальных уравнений первого порядка:

$$y'_i(x) = F(x, y_i(x)), \quad i = 1, \dots, N \quad (3.4)$$

она должна быть записана в векторном виде:

$$y(x) = D(y(x), x), \quad (3.5)$$

где $y(x)$ — вектор первых производных системы; $D(y(x), x)$ — вектор — функция, каждая строка которой содержит правую часть соответствующего уравнения системы 3.4.

Параметры функции `rkfixed` определяются следующим образом:

y_0 — вектор значений искомых функций на левой границе интервала изменения переменной. Размерность вектора определяется порядком дифференциального уравнения или числом уравнений в системе (если решается система уравнений). Для дифференциального уравнения первого порядка вектор начальных значений вырождается в одну точку $y_0 = y(x_0)$;

t_0 и t_1 — начальная и конечная точки интервала, на котором ищется решение системы дифференциальных уравнений;

M — число точек, за исключением начальной точки, в которых будет определяться решение системы дифференциальных уравнений. Длина шага вычисляется делением интервала $t_1 - t_0$, на число шагов M . Величина mcM влияет на точность и трудоемкость численного решения системы дифференциальных уравнений. Большой шаг снижает точность и трудоемкость решения, маленький шаг, наоборот, повышает точность, но одновременно и трудоемкость. Данный факт необходимо учитывать при выборе значения M . Число M определяет число строк в полученной матрице решений, которое равно $M+1$;

$D(x, y)$ — вектор-функция, содержащая правые части уравнений системы 3.4. Должна быть задана как функция двух переменных: скаляра x (аргумента функции) и вектора y (все искомые функции системы должны быть представлены как элементы одного вектора y).

Результатом работы функции `rkfixed` является матрица, в первом столбце которой содержатся значения переменной t (от t_0 до t_1), а в остальных — значения неизвестных функций системы, рассчитанные в заданных точках. При этом порядок расположения столбцов искомых функций определяется последовательностью, в которой они были занесены в вектор y .

Пример задания 1: Решить дифференциальное уравнение $\frac{dy}{dx} + 3y = 0$ начальным условием $y(0) = 4$. Интервал решения $[0, 4]$. Результат решения представить графически.

Задание начального приближения:

$y := 4$

Задание количества шагов разбиения:

$N := 100$

Формирование функции производных:

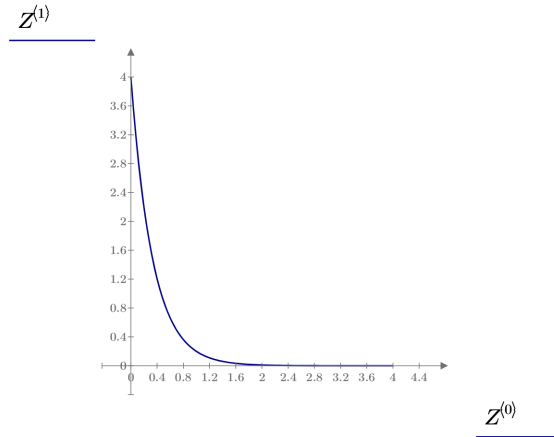
$D(x, y) := -3 y$

Задание диапазона решения:

$x_0 := 0 \quad x_1 := 4$

Решение дифференциального уравнения:

$Z := \text{rkfixed}(y, x0, x1, N, D)$



Пример задания 2: Решить систему дифференциальных уравнений в интервале $[-2; 8]$ с начальными условиями $y(-2) = 1$ и $z(-2) = -10$

$$\begin{cases} \frac{dy(x)}{dx} - (y(x) - z(x)) \sin(x) = 0 \\ \frac{dz(x)}{dx} - \sqrt[3]{y(x)} + z(x) = 0 \end{cases}$$

Результат решения представить графически.

Задание начального приближения:

$$y := \begin{bmatrix} 1 \\ -10 \end{bmatrix}$$

Задание количества шагов разбиения:

$$N := 100$$

Формирование вектор-функции производных:

$$D(x, y) := \begin{bmatrix} (y_0 - y_1) \cdot \sin(x) \\ \sqrt[3]{y_0} - y_1 \end{bmatrix}$$

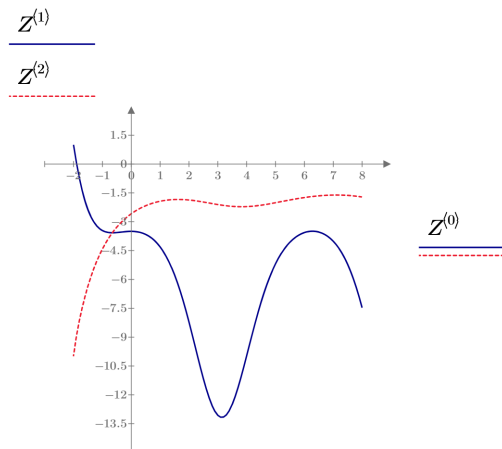
Задание диапазона решения:

$$x0 := -2 \quad x1 := 8$$

Решение дифференциального уравнения:

$Z := \text{rkfixed}(y, x0, x1, N, D)$

Построение функций:



Дифференциальные уравнения высших порядков

Если дифференциальные уравнения системы содержат производные от неизвестных функций выше первого порядка, то все уравнения, содержащие такие производные, необходимо преобразовать. Любое уравнение вида 3.1, содержащее производные выше первого порядка посредством замены:

$$\begin{aligned} y_1(x) &= y(x), \\ y_2(x) &= y'(x), \\ &\dots \\ y_r(x) &= y^r(x) \end{aligned} \tag{3.6}$$

может быть приведено к совокупности уравнений:

$$\begin{aligned} y_1'(x) &= y_2(x), \\ y_2'(x) &= y_3(x), \\ &\dots \\ y_r'(x) &= F(x, y_1(x), y_2(x), \dots, y_r(x)) \end{aligned} \tag{3.7}$$

В приведенных выше уравнениях уже нет производных выше первого порядка. Преобразовав подобным образом каждое из урав-

нений, входящих в исходную систему, получим новую систему с большим количеством неизвестных функций, но с производными только первого порядка. Следовательно, для решения такой системы дифференциальных уравнений можно использовать функцию `rkfixed`, как описано выше.

Пример задания 3: Решить систему дифференциальных уравнений второго порядка $y'' + y' - y - x = 0$ на диапазоне от $x = 0$ до $x = 3$ при граничных условиях $y(0) = 3$, $y'(0) = 2$. Построить график функции y .

Вектор начальных условий:

$$y := \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}$$

Количество шагов разбиения:

$$N := 100$$

Вектор-функция:

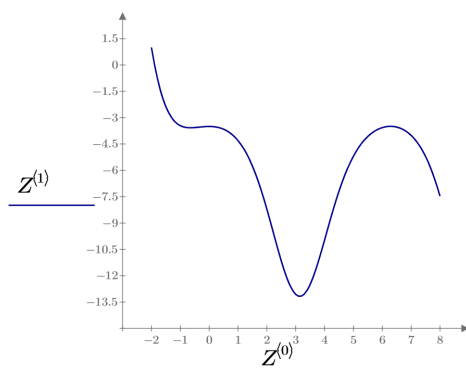
$$D(x, y) := \begin{bmatrix} y_1 \\ y_0 - y_1 + x \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Первая производная} \\ \text{Вторая производная} \end{array}$$

Граница интервала решения:

$$x0 := 0 \quad x1 := 3$$

Численное решение:

$$Z := \text{rkfixed}(y, x0, x1, N, D)$$



Пример задания 4: С самолета летящего со скоростью 100 м²/с сбросили шар, площадь проекции шара 10 см², масса 1 кг. Построить траекторию движения шара с учетом и без учета сопротивления воздуха за 10 секунд падения.

Направим ось x параллельно поверхности земли по ходу движения тела, ось y по нормали к поверхности вверх. На тело действуют две силы: сила притяжения (направлена вдоль оси y вниз) и сила сопротивления воздуха (действует по обоим осям). Силу притяжения можно описать через ускорение свободного падения g . Сопротивление воздуха определяется выражением: $F = C_f \frac{\rho v^2}{2} S$, где C_f — коэффициент сопротивления, равный 0.49 для сферических тел, ρ — плотность воздуха равная примерно 1.2 кг/м^3 , S — площадь поверхности.

Таким образом необходимо решить систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = v_x \\ \frac{dv_x}{dt} = a_x = -\frac{F_x}{m} = -\frac{C_f}{m} \frac{\rho v_x^2}{2} S \\ \frac{dy}{dt} = v_y \\ \frac{dv_y}{dt} = a_y = -g + \frac{F_y}{m} = -\frac{C_f}{m} \frac{\rho v_y^2}{2} S \end{cases}$$

где, a — ускорение. Знак "минус" означает, что сила направлена противоположно выбранной оси координат. Граничные условия: $x_0 = 0 \text{ м}$, $v_{x0} = 100 \text{ м/с}$, $y_0 = 0 \text{ м}$, $v_{y0} = 0 \text{ м/с}$.

Задание исходных данных

$g = 9.807 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$ Встроенная переменная

$mass := 1 \text{ кг}$

$\rho := 1.2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$

$C_f := 0.49$

$S := 10 \text{ см}^2$

Начальные условия

$init := \begin{bmatrix} 0 \text{ м} \\ 100 \frac{\text{м}}{\text{с}} \\ 0 \text{ м} \\ 0 \frac{\text{м}}{\text{с}} \end{bmatrix}$ координата x
проекция скорости на ось x
координата y
проекция скорости на ось y

Диапазон времени:

$t0 := 0$ s $t1 := 10$ s

Вектор-функция при учете сил сопротивления:

$$D(x, y) := \begin{bmatrix} y_1 \\ \frac{-Cf}{mass} \cdot \frac{\rho \cdot y_1^2}{2} \cdot S \\ y_3 \\ -g + Cf \cdot \frac{\rho \cdot y_3^2}{2} \cdot S \end{bmatrix}$$

Вектор-функция без учета сил сопротивления:

$$D2(x, y) := \begin{bmatrix} y_1 \\ 0 \\ y_3 \\ -g \end{bmatrix}$$

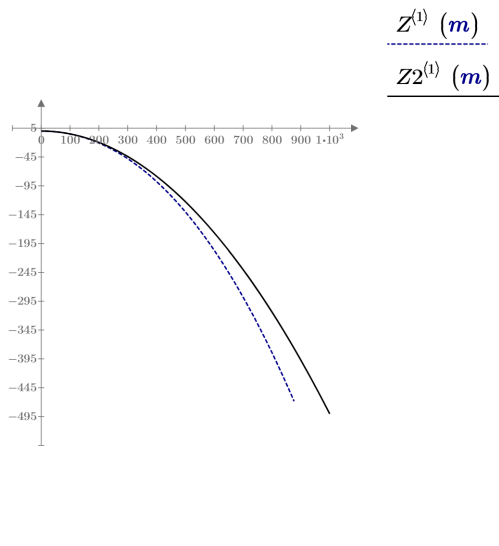
Количество шагов разбиения интервала:

$N := 100$

Решение уравнения:

$Z := \text{rkfixed}(init, t0, t1, N, D)$

$Z2 := \text{rkfixed}(init, t0, t1, N, D2)$



Решение краевых задач

Краевые задачи отличаются от задач Коши тем, что начальные условия для них задаются на обеих границах интервала поиска решений. Краевая форма для дифференциальных уравнений и их систем используется в основном в физике и технике в тех случаях, когда определить все начальные значения на одной границе интервала невозможно.

Найти решение для заданных таким образом дифференциальных уравнений возможно только на основе алгоритма, в котором многократно решается задача Коши. Суть этого алгоритма заключается в подборе (естественно, направленном) недостающих параметров на одной из границ интервала, исходя из того условия, что соответствующие решения полученной задачи Коши в противоположной точке интервала должны совпадать с исходными краевыми условиями с определенным уровнем точности.

Для решения краевых задач в Mathcad имеется встроенная функция `sbval(z,t0,t1,D,load,score)`. Данная функция требует определения следующих параметров:

z — вектор приближений, в котором необходимо определить исходные значения для недостающих на левой границе условий. Выбор начального приближения оказывает влияние на сходимость и время поиска решения;

$t0$ и $t1$ — начальная и конечная точки интервала, на котором ищется решение системы дифференциальных уравнений;

$D(x,y)$ — вектор-функция, описывающая дифференциальное уравнение или систему уравнений. Задается аналогично рассмотренной ранее встроенной функции `rkfixed`;

`load(t0,z)` — векторная функция двух переменных, описывающая значение функции на левой границе интервала. Представляет собой вектор из N элементов (N соответствует количеству уравнений системы), каждый из которых является значением соответствующей функции вектора y в точке $t0$. Если начальное значение некоторой функции неизвестно, в качестве элемента `load` следует использовать величину из вектора приближений z ; `score(t1,y)` — векторная функция,

служащая для задания правых граничных значений. Элементы вектора **score** должны быть заданы как разности известных начальных значений в точке **t1** и соответствующих им значений функций **y**, возвращаемых функцией **sbval**. Алгоритм, лежащий в основе функции **sbval**, использует текущие величины **score** в качестве меры точности подобранных приближений.

Результатом работы функции **sbval** является вектор с найденными значениями начальных условий, недостающих для представления системы дифференциальных уравнений в форме задачи Коши. Определив начальные условия, можно решить данную систему дифференциальных уравнений используя встроенную функцию **rkfixed**. При этом в качестве ее параметра **y0** можно использовать уже определенную выше функцию **load** (обозначив вектор результата как **z**).

Пример задания 5: Решить краевую задачу для систем дифференциальных уравнений в интервале $[0; 2]$ с граничными условиями $y(0) = 3$ $z(2) = 1.598$:

$$\begin{cases} \frac{dy(x)}{dx} + 3xy(x) - z(x) = 0 \\ \sqrt[3]{z(x)} - y(x) - \frac{dz(x)}{dx} = 0 \end{cases}$$

Результат решения построить графически.

Начальное приближение на левой стороне:

$$y_0 := 3$$

Количество шагов разбиения:

$$N := 200$$

Вектор-функция производных:

$$D(x, y) := \begin{bmatrix} -3 \cdot x \cdot y_0 + y_1 \\ \sqrt[3]{y_1} - y_0 \end{bmatrix}$$

Границы диапазона решения:

$$x0 := 0 \quad x1 := 2$$

Начальные условия на левой границе:

$$load(x0, V) := \begin{bmatrix} 3 \\ V_0 \end{bmatrix}$$

Условия на правой границе:

$$\text{score}(x_1, W) := W_1 - 1.6$$

Нахождение условий на правой границе:

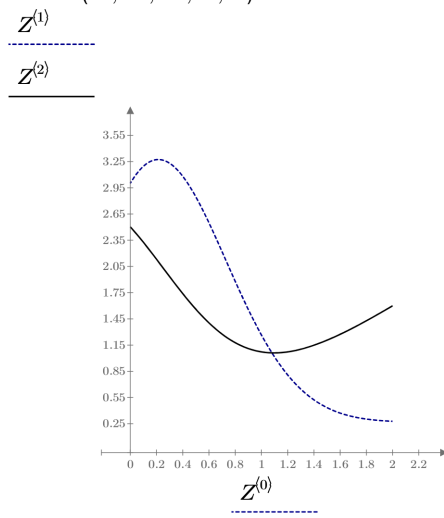
$$IC := \text{sbval}(y, x_0, x_1, D, \text{load}, \text{score}) = \begin{bmatrix} 2.503 \\ 2.325 \end{bmatrix}$$

Формирование начальных условий:

$$ic := \text{load}(x_0, IC) = \begin{bmatrix} 3 \\ 2.503 \end{bmatrix}$$

Решение задачи Коши для проверки:

$$Z := \text{rkfixed}(ic, x_0, x_1, N, D)$$



Проверка значений на правой границе:

$$Z_{N,2} = 1.6$$

Примеры составления дифференциальных уравнений

Пример задания 6: В сосуд объемом V м³ содержащий чистую воду, подведено две трубы. По трубам поступает j_1 и $j_2 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$ раствора соли, концентрацией c_1 и c_2 соответственно. Раствор мгновенное перемешивается, что соответствует модели идеального смешения. Излишки смеси вытекают в канализацию. Необходимо составить математическую модель для описания массы соли находящейся в сосуде.

При составлении дифференциального уравнения необходимо учитывать входящие и выходящие потоки массы. Входящие потоки увеличивают массу соли в сосуде, и записываются в дифференциальное уравнение со знаком $+$, выходящие — соответственно со знаком $-$. Масса соли, приходящая с первым потоком равна $j_1 c_1$, со вторым — $j_2 c_2$. Выходящий поток имеет ту же концентрацию, что и в самом сосуде и может быть выражена через массу соли в сосуде и его объем $c = \frac{m}{V}$.

Соответственно уравнение изменения массы по времени будет записано в виде:

$$\frac{dm}{d\tau} = j_1 c_1 + j_2 c_2 - (j_1 + j_2) \frac{m}{V} \quad (3.8)$$

Дифференциальное уравнение дополняем начальными условиями: в начальный момент времени в сосуде содержится чистая вода, соответственно $m(0) = 0$.

Пример задания 7: В баке цилиндрической формы (высота h 1 м, диаметр D 30 см) проделали круглое отверстие диаметром 0.5 см. Бак доверху наполнили водой закрыв отверстие. Определить, через какое время в баке останется 15 литров воды?

Усредненная по поверхности отверстия скорость истечения равна:

$$\bar{w} = \phi \sqrt{2gH} \quad (3.9)$$

где ϕ — коэффициент скорости, для отверстий в тонкой стенке равный 0.97, H — высота столба жидкости в резервуаре надо отверстием.

Расход жидкости можно записать умножая скорость истечения на площадь отверстия:

$$\frac{dV}{d\tau} = -S\varepsilon\bar{w} = -S\varepsilon\phi\sqrt{2gH} \quad (3.10)$$

где ε — коэффициент сжатия струи, для отверстий в тонкой стенке равный 0.64. Знак «-» в дифференциальном уравнении показывает, что в объем воды в резервуаре течением времени уменьшается.

Дифференциальное уравнение дополняем начальным условием: в начальный момент времени резервуар полный, следовательно $V(0) = \frac{hD^2}{4}$

Пример задания 8: В комнату объемом 10^3 и температурой воздуха 20°C внесли разогретый до 100°C предмет массой 5 кг , теплоемкость материала $10 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}^\circ\text{C}}$. Считая комнату плотностью изолированной, и принимая условие высокой теплопроводности как тела, так и воздуха, определить температуру воздуха через 1 час при условии что коэффициент теплоотдачи равен $120 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$

Уравнение теплопередачи имеет вид:

$$q = KF\Delta T \quad (3.11)$$

где q — тепловой поток, F — поверхность теплопередачи, ΔT — разница температур двух тел. Изменение температуры тела можно определить по количеству тепла, принятого или отданного телом:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{cm} = \frac{KF\Delta T}{cm} \quad (3.12)$$

где c — теплоемкость тела, m — масса тела. теперь можно записать систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{d\tau} = \frac{-KF(T_1 - T_2)}{c_1 m_1} \\ \frac{dT_2}{d\tau} = \frac{KF(T_1 - T_2)}{c_2 m_2} \end{cases} \quad (3.13)$$

индексами 1 и 2 обозначены соответственно разогретый предмет и окружающий воздух. В первом уравнении знак «-» означает, что тело отдает тепло, соответственно температура тела уменьшается.

Пример задания 9: Толщина стенки теплоизоляции $l = 3\text{ см}$, теплопроводность стенки $\lambda = 0.4 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{гр}}$. Температура горячей стороны теплоизоляции $T_{\text{г}} = 120^\circ\text{C}$. Определить температуру с холодной стороны, если тепловой поток равен $50 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$

Распределение температуры вдоль стенки теплоизоляции можно определить по закону Фурье:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (3.14)$$

В случае постоянства теплового потока q и теплопроводности λ можно записать дифференциальное уравнение:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{q}{\lambda} \quad (3.15)$$

Аналитическое решение уравнения дает:

$$T = T_r - \frac{qx}{\lambda} \quad (3.16)$$

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое обыкновенное дифференциальное уравнение и чем определяется его порядок?
2. Какие данные необходимы для поиска решения дифференциального уравнения?
3. Что является решением дифференциального уравнения?
4. Что такое задача Коши?
5. Что такое краевая задача?
6. Что влияет на точность и трудоемкость численного решения системы дифференциальных уравнений?

Лабораторная работа № 4 Основы программирования в пакете Mathcad

Цель работы: ознакомиться с возможностями языка программирования математического пакета Mathcad; рассмотреть основные операторы и приемы программирования в Mathcad.

Теория

Язык программирования Mathcad содержит все элементы языка высокого уровня, необходимые для математических расчетов. Кроме того, он содержит дополнительно сотни встроенных функций и операторов системы Mathcad, имеет возможности численного и символьного расчета различных величин, и поэтому по эффективности не уступает профессиональным системам программирования.

Все операторы и элементы языка программирования Mathcad расположены на рабочей панели **Математика** **Программирование**. Чтобы написать программу, прежде всего для нее должен быть создан специальный обособленный от остального документа блок. Выглядит он как две черных вертикальных линии с маркерами, в которые заносятся те или иные выражения алгоритма. Чтобы построить единичный элемент программно блока, нажмите панели кнопку "Программа" (клавишей **1**). При этом в области курсора появится следующий объект:





Обычно программа содержит больше чем две строки, поэтому лучше сразу задать блок из 5-6 маркеров. Сделать это можно использовать клавишу **Enter**.

Программный блок можно создать и внутри уже заданного блока. Для этого используйте один из стандартных способов, поставив курсор в маркер любого из операторов программирования:

```

||
|| for || ∈ ||
||
||
||

```

Созданный таким образом блок выглядит как параллельная главному блоку линия. Выражения, внесенные в него, будут обособлены от остальной программы, и выполнение соответствующих действий будет связано только с оператором, к которому относится внутренний блок. Для присвоения значений переменным и функциям в программах Mathcad используется специальный оператор: «←» — «Локальное определение» (панель «Программирование») или сочетание  + . Использовать оператор обычного присваивания «:=» в программах нельзя.

Присваивание значений в программах имеет ряд особенностей. Присвоение величин используемым алгоритмом функциям и переменным может быть произведено как в самой программе, так и выше нее. Если значение переменной или функции присваивается в программе посредством оператора «←», то такая переменная или функция будет являться локальной, то есть она будет видимой только в рамках программы. Как-то повлиять на объекты вне программы она не сможет (равно как извне к ней нельзя будет получить доступ). Если переменная или функция задаются выше программы с помощью оператора «:=», то она будет обладать глобальной видимостью, то есть такая переменная или функция будет доступна любому нижележащему объекту, в том числе и коду программ. Однако программа может только прочесть значение глобальной переменной или вызвать глобальную функцию. Как-то изменить значение глобальной переменной или функции программа не может. Если программа должна осуществлять какую-то модификацию объекта (например, возводить все элементы массива в квадрат), то результат своей работы она должна возвращать.

Локальные переменные и функции имеют приоритет над глобальными в рамках «родной» программы. Это означает, что если имеется локальная и глобальная переменные (или функции) с одним именем, то обращение по этому имени будет адресоваться к локальной переменной (или функции).

Пример задания 1: Задайте переменную **A**, далее создайте программный блок, где этой же переменной присвойте новое значение и выведите его на печать. После выполнения блока распечатайте значение переменной. Значение переменной, полученной в результате выполнения программы, присвойте новой переменной, что бы она была доступна вне программы.

$$\begin{array}{l}
 A := 2 \\
 \left\| \begin{array}{l} A \leftarrow 3 \\ A \end{array} \right\| = 3 \\
 A = 2
 \end{array}$$

Пример задания 2: Значение переменной, полученной в результате выполнения предыдущей программы, присвойте новой переменной, чтобы она была доступна вне программы.

$$\begin{array}{l}
 A := 2 \\
 B := \left\| \begin{array}{l} A \leftarrow 3 \\ A \end{array} \right\| \\
 A = 2 \quad B = 3
 \end{array}$$

Как видно из задания, в результате выполнения программы значение переменной **A** изменено не было.

Mathcad позволяет в теле программы задать локальную пользовательскую функцию. Создаются локальные функции точно так же, как обычные (только в качестве оператора присваивания используется \leftarrow). Вызвать локальную функцию можно только из нижележащих строк программы. Вне программы она не доступна.

Пример задания 3: Задайте пользовательскую функцию $f(x, y, z) = \sin(x) + \sin(y) + \sin(z)$. Обратитесь в теле программы к данной функции несколько раз и распечатайте полученное значение.

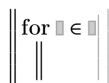
$$\left\| \begin{array}{l} f(x, y, z) \leftarrow \sin(x) + \sin(y) + \sin(z) \\ B \leftarrow f(1, 0, 1) + f(1, 1, 0) + f(\pi, \pi, \pi) \\ B \end{array} \right\| = 3.366$$

Построение программ проводится с использованием специальных управляющих операторов, вроде оператора цикла **for** или оператора условия **if**. Чтобы задать нужный оператор, используйте соответствующие кнопки панели **Математика** **»** **Программирование**. Просто набрать оператор с клавиатуры нельзя – он будет воспринят системой Mathcad как неизвестная функция.

Такие операторы, как **if**, **for**, **while**, активируют код, помещенный в их левый маркер, в том случае, если выполняется условие в правом. Для задания условия используются операторы булевой алгебры «=», «>», «<» и т.д. Можно задать и комплекс условий, задействовав оператор логического И «**∧**» панели «Булева алгебра», или оператор логического ИЛИ «**∨**» .

Операторы цикла (for, while)

Оператор простого цикла **for** позволяет организовать выполнение операции или проверку условия для ряда конкретных значений переменной. Оператор **for** задается с помощью команды панели «Программирование» или сочетанием клавиш **Ctrl**+**⇧**+**'**. Оператор **for** имеет три маркера:



В двух верхних маркерах, соединенных символом принадлежности, задается имя переменной, по которой организуется цикл, и ряд принимаемых ею значений. В нижнем маркере определяется операция или комплекс операций, которые должны быть выполнены для каждого значения переменной. Ряд значений переменной обычно представляет собой последовательность целых чисел, которая задается с помощью ранжированной переменной. Для этого в правый верхний маркер вводится оператор ранжированной переменной (панель «Матрица»), по умолчанию ряд будет содержать целые значения с шагом 1. Если значения переменной должны изменяться с меньшим или большим шагом, то это можно сделать, введя в правом маркере оператора ранжированной переменной через запятую первое и второе значения в ряде переменной (разница между ними и задаст шаг).

$\begin{array}{ l} \text{for } i \in 1..10 \\ \parallel \end{array}$	$\begin{array}{ l} \text{for } i \in 1,1.1..10 \\ \parallel \end{array}$
----------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------

Если операция или комплекс операций должны быть просчитаны при ряде некоторых конкретных значений переменной, причем ряд этот нельзя задать математически в общем виде, его можно непосредственно определить в правом верхнем маркере оператора **for** в виде вектора:

$$\begin{array}{|l} \text{for } i \in [1 \ 3 \ 4 \ 7 \ 11] \\ \parallel \end{array}$$

С помощью второго оператора цикла **while** (Пока) (сочетание клавиш **Ctrl** + **J**) можно организовать цикл, который будет работать до тех пор, пока выполняется некоторое условие. Оператор **while** имеет два маркера, в которые вводятся соответственно условие работы цикла и выражения операций, которые должны быть проделаны на каждом его витке:

$$\begin{array}{|l} \text{while } \square \\ \parallel \end{array}$$

В цикле **while** количество его витков не нужно определять явно. Итерации будут совершаться до тех пор, пока будет выполняться условие в правом маркере.

$$\left| \begin{array}{|l} dH \leftarrow -10 \\ \text{while } dH < 1 \\ \parallel dH \leftarrow dH + 1 \end{array} \right| = 1$$

Если возникает необходимость прервать работу цикла, то можно использовать оператор **break** (Прервать). Ввиду того, что цикл бывает нужно остановить при выполнении некоторого условия, оператор **break** почти всегда используется с условным оператором **if**.

Пример задания 4: Используя операторы цикла, замените значения элементов произвольного массива **A** размерностью 3x3 их квадратами. Полученные значения присвойте новой переменной.

$$A := \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix}$$

$$B := \left\| \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..2 \\ \left\| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..2 \\ \left\| A_{i,j} \leftarrow (A_{i,j})^2 \right\| \end{array} \right\| \\ A \end{array} \right\|$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} 1 & 4 & 9 \\ 16 & 25 & 36 \\ 49 & 64 & 81 \end{bmatrix}$$

Условные операторы (if, else)

Условный оператор **if** имеет два маркера:

```
if █ █
```

В правый маркер вводится условие, в левый — операция, которая должна быть проделана в случае, если условие выполнится (если же оно не выполняется, система просчитывает программу, пропуская данный фрагмент). Как уже говорилось, в маркер оператора может быть внесено несколько условий.

Оператор **else** (Иначе) предназначен для определения того действия, которое должно быть выполнено, если условие оператора **if** (Если) окажется неистинным.

Пример задания 5: Используя условные операторы, создайте блок программы для определения переменных **A** и **B**, которые будут принимать значения в зависимости от переменной **N**. Если **N**>0, то **A**=10; **B**=20; если **N**<0, то **A**=5, **B**=15. Результат присвоить переменной **C**.

$$C(N) := \left\| \begin{array}{l} \text{if } N > 0 \\ \left\| \begin{array}{l} A \leftarrow 10 \\ B \leftarrow 20 \end{array} \right\| \\ \text{else} \\ \left\| \begin{array}{l} A \leftarrow 5 \\ B \leftarrow 20 \end{array} \right\| \\ \left[\begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right] \end{array} \right\|$$

$$C(1) = \begin{bmatrix} 10 \\ 20 \end{bmatrix}$$

$$C(-3) = \begin{bmatrix} 5 \\ 20 \end{bmatrix}$$

Вопросы для самоконтроля:

1. В какой пиктограмме содержатся операторы и элементы языка программирования Mathcad?
2. Чем визуально отличается блок программы от остального документа?
3. Какой оператор используется для присвоения значений переменным в программных блоках?
4. Какие операторы цикла есть в пакете Mathcad? В чем их отличие?
5. Какие условные операторы цикла есть в пакете Mathcad?

Лабораторная работа № 5 Определение условий фазовых равновесий пар – жидкость

Цель работы: на основе экспериментальных данных по давлению насыщенных паров чистых компонентов определить условия фазовых равновесий пар – жидкость бинарной идеальной смеси при различных термодинамических условиях; результаты представить в виде диаграмм фазового равновесия ($y-x$; $P-x, y$; $T-x, y$).

Теория

Химической промышленности в основном приходится иметь дело с системами, представляющими собой смеси газов и жидкостей, которые необходимо разделять. При проектировании процессов разделения подобных систем необходимо иметь данные о равновесных свойствах смесей. Условия фазового равновесия удобно представлять в виде фазовой диаграммы, которая описывает влияние температуры, давления и состава на вид и число фаз, которые могут сосуществовать при данных условиях. Число фаз определяется согласно правилу фаз Гиббса. Вид фаз, которые могут сосуществовать в конкретных условиях, зависит от химической природы компонентов. Представление фазового равновесия более удобно в графическом виде, чем в табличном, так как позволяет охватить взаимные связи между переменными.

В соответствии с правилом фаз Гиббса для любой термодинамически равновесной системы число параметров состояния C (степеней свободы), которые можно изменять, сохраняя число существующих фаз Φ неизменным, определяется выражением

$$C = K - \Phi + N, \quad (5.1)$$

где K – число компонентов системы, N – число параметров состояния системы, имеющих одно и то же значение во всех фазах (обычно температура T и давление p , $N = 2$). Величина C определяет число параметров состояния, которые нужно задать для однозначного определения состояния системы.

Из правила фаз следует, что в однокомпонентной системе ($K = 1$) в однофазной области ($\Phi = 1$) состояние системы определяется двумя параметрами ($C = 2$) T и p (можно произвольно и одновременно изменять оба параметра до тех пор, пока система не окажется на

одной из ограничивающих область линий). На линиях фазового равновесия ($\Phi = 2$) состояние системы определяется одним параметром ($C = 1$) (произвольно можно менять только один из параметров – p или T (если изменяется T , то p будет изменяться в соответствии с ходом кривой, и наоборот)). В трехфазной области ($\Phi = 3$) число степеней свободы равно нулю ($C = 0$), что соответствует тройной точке (в этой точке ни один из параметров не может быть изменен, равновесное сосуществование трех фаз однокомпонентной системы возможно только при строго определенных значениях T и p). Для любой системы число фаз максимально, когда $C = 0$. При увеличении числа компонентов K в системе растет число параметров состояния C , необходимых для однозначного определения состояния системы.

Как было показано выше, для однокомпонентной системы максимальное число степеней свободы равно двум, соответственно фазовое равновесие такой системы можно представить на плоскости в виде двухкоординатной фазовой диаграммы (рисунок 5.1). Для двухкомпонентной системы число степеней свободы равно трем. Взаимозависимость трех переменных можно отразить лишь посредством пространственных диаграмм. На практике работать с трехмерными диаграммами уже сложнее, чем с двухмерными. Для трехкомпонентной системы число степеней свободы равно четырем и представить фазовую диаграмму такой системы графически уже затруднительно.

Однако возможен альтернативный подход, позволяющий упростить построение пространственных диаграмм. Например, в случае двухкомпонентной смеси можно использовать серию плоскостных диаграмм при фиксированном значении третьей переменной. Пример таких диаграмм показан на рисунке рисунок 5.2, это плоскости P_1 , P_2 , P_3 и т.д.

Обычно используют следующие виды диаграмм:

- в виде изобарических сечений ($p = const$), которые демонстрируют влияние T и общего состава смеси на состояние фаз системы (пример такой диаграммы для бинарной смеси представлен на рисунке рисунок 5.3);
- в виде изотермических сечений ($T = const$), которые демонстрируют влияние p и общего состава смеси на состояние фаз

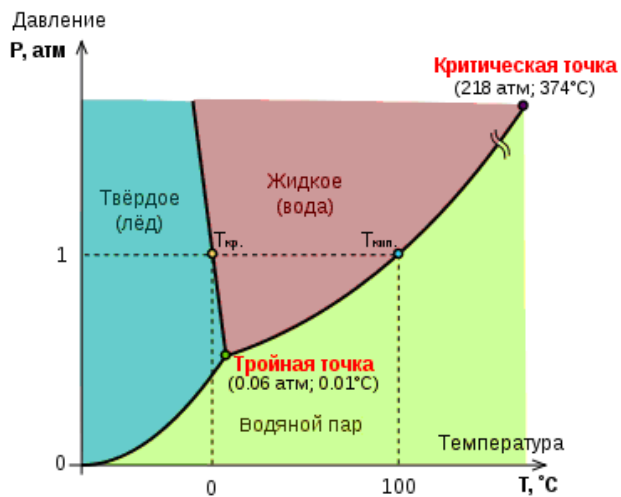


Рис. 5.1: Двухкоординатная фазовая диаграмма воды

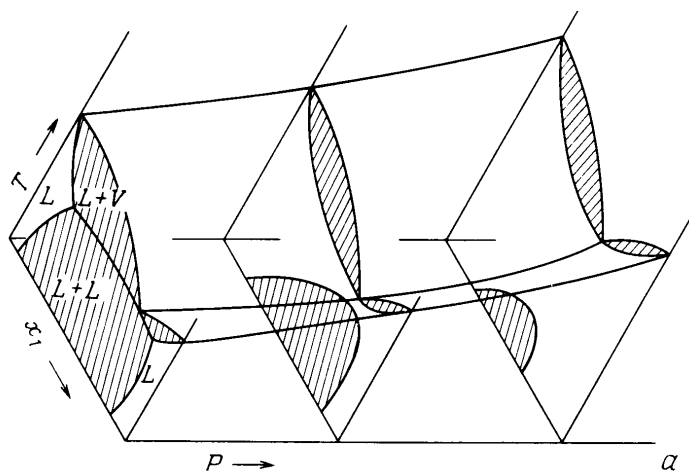


Рис. 5.2: Трёхмерная фазовая диаграмма бинарной смеси

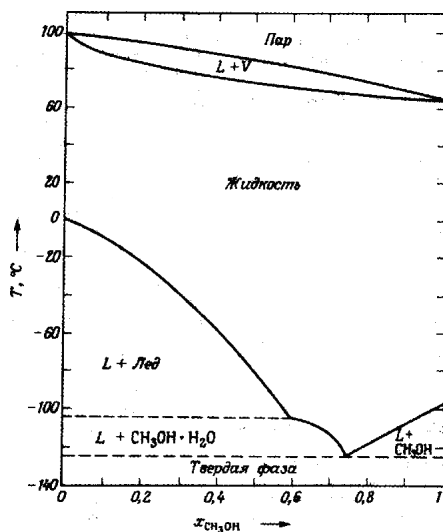


Рис. 5.3: Диаграмма фазового равновесия (пар – жидкость – твердая фаза) в системе метанол + вода при $p = 0.1 \text{ МПа}$

системы;

- в виде изоплет (диаграммы постоянного состава), которые демонстрируют влияние p и T на состояние фаз системы при постоянном составе смеси.

При построении диаграммы для удобства обычно ограничиваются показом отношений между определенным числом фаз, например пар – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – твердая фаза. Для решения практических задач необходимы лишь ограниченные области T и p , число рассматриваемых фаз также ограничено. При проектировании большинства процессов химической технологии наибольший интерес представляет набор диаграмм для систем пар – жидкость. В этом случае, например диаграмма фазового равновесия (рисунок рисунок 5.3) является избыточной, так как интерес представляет только ее верхняя часть, где представлена система пар – жидкость.

На рисунке рисунок 5.4 представлены основные типы фазовых диаграмм систем пар – жидкость. Представленный вид диаграмм

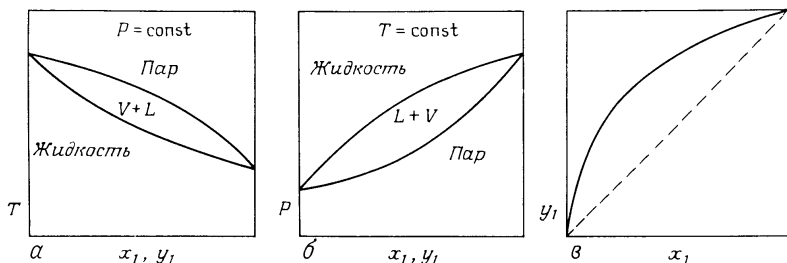


Рис. 5.4: Двухкоординатные фазовые диаграммы $T - x, y$ (а); $p - x, y$ (б); $x - y$ (в), показывающие паровую и жидкую фазы

характерен для систем с плавным изменением температур кипения растворов в диапазоне температур между температурами кипения чистых жидкостей, включая системы, подчиняющиеся закону Рауля. Вид этих зависимостей определяется свойствами компонентов смеси. Например, для идеальной смеси зависимость $p - x$ при $T = const$ в соответствии с законом Рауля будет прямой линией.

Для технических расчетов наиболее важной является диаграмма $T - x, y$ — зависимость температур кипения жидкости и конденсации паров от составов жидкой и паровой фаз, так как процессы перегонки в промышленных аппаратах протекают в изобарных условиях. Для проведения расчетов использование данных о фазовом равновесии в графическом виде не всегда удобно, особенно при решении задач оптимизации. В этой связи условия фазовых равновесий удобно представлять в виде системы уравнений, решение которой позволит определить искомые параметры равновесия.

Определение условий фазового равновесия

Условия равновесия двух фаз n -компонентной системы при заданной температуре T определяются следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} T^I = T^{II}, \\ p^I(T, x_1, x_2, \dots, x_n - 1) = p^{II}(T, y_1, y_2, \dots, y_n - 1), \\ \mu_i^I(T, x_1, x_2, \dots, x_n - 1) = \mu_i^{II}(T, y_1, y_2, \dots, y_n - 1), \end{cases} \quad (5.2)$$

где μ — химический потенциал (верхний индекс обозначает фазу, нижний — компонент). Чтобы определить условия фазового равновесия, необходимо решить систему уравнений (5.2). Численное решение данной системы можно получить, если выражения для химического потенциала и давления представлены в явном виде. В однокомпонентном случае химический потенциал определяется следующим образом:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \frac{1}{N} \int_{p^0}^p V dp. \quad (5.3)$$

Отсюда можно получить явный вид для химического потенциала, однако это возможно только если известно уравнение состояния. В случае использования уравнения состояния идеального газа $pV = NRT$ выражение будет иметь вид:

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln(p), \quad (5.4)$$

где $\mu^0(T)$ — химический потенциал идеального газа при единичном давлении. В случае смеси выражение (5.4) будет иметь следующий вид:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i), \quad (5.5)$$

где $p_i = px_i$ — парциальное давление компонента i в смеси.

Для систем, не подчиняющихся уравнению идеального газа вводится понятие летучести (фугитивности): $f = p\gamma_f$ ($f_i = p_i\gamma_{f_i}$), где γ_f — коэффициент летучести (фугитивности), который зависит от T , p и состава в случае смеси. Выражение химического потенциала в этом случае запишется следующим образом:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i). \quad (5.6)$$

В случае идеального газа $\gamma_f = 1$. Выражения формулы (5.4)–(5.6) записаны в случае, когда в качестве системы отсчета для химического потенциала выбрано состояние идеального газа $\mu^0(T)$, что не всегда удобно. Кроме того, коэффициент летучести (фугитивности) может быть определен, только если известно уравнение состояния реального вещества.

В качестве системы отсчета для жидких смесей часто выбирают химический потенциал чистой жидкости при тех же p и T , что и раствор. В этом случае выражение химического потенциала для жидкой смеси запишется в виде:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(a_i), \quad (5.7)$$

где a_i — активность, величина, учитывающая концентрационную зависимость химического потенциала компонентов реального раствора:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (5.8)$$

где γ_i — коэффициент активности компонента i , в случае идеального раствора $\gamma_i = 1$.

Необходимо отметить, что стандартная часть химического потенциала (первое слагаемое) не зависит от концентрации (см. уравнения формулы (5.4)–(5.6)), концентрационная зависимость учитывается вторым слагаемым.

Теперь первое уравнение условий фазового равновесия пар – жидкость (5.2) можно записать в виде:

$$\mu_i^0(T) + RT \ln(f_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(a_i), \quad (5.9)$$

откуда после преобразований можно получить следующее выражение, связывающее концентрации в фазах:

$$y_i = \frac{f_i^0 \gamma_i x_i}{\gamma_{f_i} p}, \quad (5.10)$$

где f_i^0 — летучесть (фугитивность) чистого компонента i при заданных T и p . По правилу фаз Гиббса двухфазная система имеет n степеней свободы:

$$C = K - \Phi + 2 = n - 2 + 2 = n.$$

Для n независимых параметров, полностью определяющих состояние системы, обычно выбирают $n - 1$ концентраций в жидкой фазе и p или T .

Следовательно, для определения состава паровой фазы и p достаточно системы, состоящей из n уравнений вида (5.10), определяющих концентрации в паровой фазе, дополненной выражением

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1. \quad (5.11)$$

Данная система уравнений может быть упрощена, если принять, что:

- паровая фаза подчиняется уравнению состояния идеального газа, т.е. γ_{f_i} ;
- при небольших давлениях значение летучести близко к давлению насыщенных паров чистого компонента $f_i^0 \approx p_i^0(T)$.

В итоге получим:

$$y_i = \frac{p_i^0 \gamma_i x_i}{p} \quad (5.12)$$

Систему уравнений (5.12) необходимо дополнить зависимостью коэффициента активности γ_i от T , p и состава, а также зависимостью давления насыщенных паров чистых компонентов от температуры.

Для случая идеальной смеси ($\gamma_i = 1$), находящейся в равновесии с идеальным паром, система (5.12) сводится к известному закону Рауля:

$$p_i = p_i^0(T) x_i. \quad (5.13)$$

Общее давление системы запишется в виде:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n p_i^0(T) x_i. \quad (5.14)$$

Модели для описания давления паров чистых компонентов

Для описания давления насыщенных паров чистых жидкостей используют различные корреляции [3, 4]:

- Клапейрона $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T}$;
- Антуана $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T+C}$;

- Риделя $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^2$;
- Миллера $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + CT + DT^3$;
- Ренкина $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + CT^2$;
- Кеэгоу $\ln(p_i^0(T)) = A + \frac{B}{T} + CT + BT^2$;
- Реде $\ln(p_i^0(T)) = \frac{AT}{T+B}$.

где A, B, C, D — параметры.

Используя систему уравнений (5.12) совместно с уравнением насыщенных паров, можно определить условия фазового равновесия системы жидкость — пар для идеальной смеси, на основе которых построить соответствующие фазовые диаграммы. Алгоритм определения условий фазовых равновесий системы пар — жидкость для идеальной смеси () будет выглядеть следующим образом:

- при $T = const$: определяют давления насыщенных паров чистых веществ од одному из представленных выше уравнений, через которые, по выражению (5.14) при известных концентрациях в жидкой фазе рассчитывают p в системе, а по выражению (5.12) — концентрации в паровой фазах;
- при $p = const$: необходимо определить температуру системы T при фиксированной концентрации в жидкой фазе путем решения нелинейного уравнения для давления в системе (5.14) с учетом выражения для описания давления насыщенных паров. Далее по выражению (5.12) определяют концентрации в паровой фазе.

Модели для описания коэффициента активности

Для большинства смесей закон Рауля представляет собой не более чем грубую аппроксимацию. В действительности же для реальных систем парциальное давление будет отличаться от давления, определенного по закону Рауля:

$$p_i = \gamma_i p_i^0 x_i \quad (5.15)$$

где - коэффициент активности компонента i . Соответственно давление системы запишется в следующем виде:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n \gamma_i p_i^0 x_i \quad (5.16)$$

В этом случае для расчета условий фазового равновесия, кроме давления паров чистого компонента при заданной температуре (T), необходимо определять коэффициенты активности в зависимости от температуры, давления и состава. Истинные коэффициенты активности определяют по данным измерений фазового равновесия (p , T , x, y) [5, 6]. При отсутствии этих экспериментальных данных коэффициенты активности также можно рассчитать, используя универсальные уравнения состояния, применимые как для жидкой, так и для паровой фазы. Однако в настоящее время подобные уравнения состояния охватывают лишь немногие группы веществ. Так, уравнения Соава и уравнения, аналогичные уравнению Бенедикта-Уэбба-Рубина, разработаны для класса легких углеводородов и нескольких других газов [4]. Поэтому для определения коэффициентов активности широко используют различные модели.

Для корреляции коэффициентов активности с составом смеси, давлением и температурой предложено много уравнений [4, 3]. Некоторые из них имеют более или менее разработанное теоретическое обоснование, другие являются чисто эмпирическими. В настоящее время наиболее известны пять различных видов корреляций коэффициентов активности (Маргулеса, Ван Лаара, Вильсона, NRTL, UNIQUAC). Поскольку преимущества какого-либо одного метода не всегда явно выражены, на практике следует исходить из имеющегося опыта и аналогий. Также следует учитывать, что для модели Маргулеса и ван Лаара не подходят для описания многокомпонентных смесей.

Ниже для различных моделей приведены выражения избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности.

- Уравнение Маргулеса

Выражение избыточной энергии Гиббса двухкомпонентных смесей:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \quad (5.17)$$

где A_{12} и A_{21} — параметры модели.

Выражения для коэффициентов активности:

$$\ln(\gamma_1) = (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1)x_2^2 \quad (5.18)$$

$$\ln(\gamma_2) = (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2)x_1^2 \quad (5.19)$$

- Уравнение Ван Лаара

Выражение избыточной энергии Гиббса двухкомпонентных смесей:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{1}{\frac{1}{A_{12}x_1} + \frac{1}{A_{21}x_2}} \quad (5.20)$$

где A_{12} и A_{21} — параметры модели.

$$\ln(\gamma_1) = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (5.21)$$

$$\ln(\gamma_2) = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (5.22)$$

- Уравнение Вильсона

Выражение избыточной энергии Гиббса двухкомпонентных смесей:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (5.23)$$

где $\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right)$ и $\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right)$, V_i^L — молярный объем чистого компонента i , λ_{ij} — параметр, характеризующий силу взаимодействия компонентов i и j , соответственно выполняется соотношение $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$. В данной работе можно использовать в качестве параметров модули Λ_{12} и Λ_{21} , в данном случае коэффициент активности будет зависеть только от состава жидкой фазы.

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (5.24)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (5.25)$$

- Уравнение NRTL (Non-Random Two-Liquid)

Выражение избыточной энергии Гиббса двухкомпонентных смесей:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}x_1 + x_2} \right) \quad (5.26)$$

где $G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$, $G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})$, $\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$, $\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$, g — параметр взаимодействия между компонентами i и j ($g_{ij} = g_{ji}$), α_{ij} — параметр непроизвольности ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$). В данной работе в качестве параметров модели можно использовать (τ_{12}, τ_{21}) , α_{12} , в данном случае коэффициент активности будет зависеть только от состава жидкой фазы.

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left(\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right) \quad (5.27)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left(\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right) \quad (5.28)$$

Рассмотрим методику определения параметров бинарного взаимодействия в изотермическом случае. В качестве исходной информации выступают экспериментальные данные о фазовом равновесии пар – жидкость (x , y , P , T). Процедура определения параметров включает следующие этапы:

1. При заданной температуре находят давления паров чистых жидкостей $p_i^0(T)$, используя уравнения Менделеева-Клайперона, Антуана, Риделя или др.
2. Для всех имеющихся экспериментальных данных рассчитывают коэффициенты активности по уравнениям:

$$\gamma_1 = \frac{y_1P}{x_1p_1^0(T)} \quad (5.29)$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^0(T)} \quad (5.30)$$

3. По полученным значениям коэффициентов активности рассчитывают избыточную мольную энергию Гиббса g^E :

$$g^E = RT(x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)) \quad (5.31)$$

4. Используя выражения для избыточной мольной энергии Гиббса (равнения (5.17) (5.20) (5.23) (5.26)) подбирают такие параметры моделей, чтобы минимизировать расхождение между рассчитанным по данным выражениям и значениям, определенным по экспериментальным данным (5.31).

Для оценки точности полученных результатов обычно строят две диаграммы: $y - x$ и $p - x$, у при некоторой постоянной температуре T . Процедура построения включает следующие этапы:

1. Используя уравнения (5.18) (5.19), находят и при произвольно выбранных значениях x в диапазоне $[0;1]$.
2. Для каждого выбранного значения x находят соответствующее значение p и y , используя выражения (5.16) и (5.12).
3. На основе полученных данных строят графические зависимости.

Вопросы для самоконтроля:

1. Как формулируются условия фазового равновесия многокомпонентных многофазных систем?
2. Виды уравнений регрессии. Обобщенная регрессия.
3. Методы определения параметров уравнения регрессии.
4. Определение остаточной ошибки уравнения регрессии.
5. Как определяется число независимых параметров, полностью определяющих состояние системы?
6. Какие существуют типы диаграмм фазового равновесия?

7. Методы расчета фазовых равновесий при различных термодинамических условиях $(p - x, y, T - x, y)$
8. В каких случаях применим закон Рауля?
9. Способы определения коэффициентов активности?
10. Какие данные необходимы при определении параметров модели для описания коэффициентов активности?

Лабораторная работа № 6 Определение фазовой диаграммы вещества на основе аналитического уравнения состояния

Цель работы: на основе данных по свойствам вещества в критической точке определить параметры уравнения состояния Ван дер Ваальса; с помощью данного уравнения произвести расчеты фазовой диаграммы и давления насыщенных паров вещества; результаты представить графически.

Теория

Аналитическое уравнение состояния представляет собой соотношение между давлением, температурой и молярным объемом. В настоящее время существует много различных форм такой связи. Одним из первых аналитических уравнений состояний, которое было предложено еще в 19 веке, является уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$pV = NRT, \quad (6.1)$$

где p — давление газа; T — абсолютная температура; V — объем, занимаемый газом; R — универсальная газовая постоянная; N — число молей газа. Данное уравнение называют также уравнением идеального газа.

Оказалось, что для большинства реальных газов, например CO_2 , N_2 , O_2 , данное уравнение хорошо описывало экспериментально наблюдаемые соотношения между p , V , T лишь при давлениях до нескольких атмосфер. Кроме того, уравнение (6.1) становится бесполезным при рассмотрении процесса сжижения газов. Идеальный газ остается газом при всех температурах, его объем можно уменьшать до бесконечно малой величины.

Иоханнес Дидерик Ван дер Ваальс (1837–1923 гг.) предложил модификацию уравнения идеального газа, учитывающую особенности реальных газов: влияние сил межмолекулярного взаимодействия и размеры молекул. Межмолекулярное притяжение уменьшает давление по сравнению с тем значением, которое оно имеет для идеального газа, так как силы притяжения между молекулами уменьшают скорость движения молекул, приближающихся к стенкам. Если p_{real} — давление реального газа, а p_{id} — соответствующее

давление идеального газа, т.е. давление в отсутствие межмолекулярных сил притяжения, то $p_{id} = p_{real} + \delta p$, где δp — поправка, зависящая от плотности числа частиц ($\delta p = a \left(\frac{N}{V}\right)^2$). Объем, занимаемый молекулами, меньше объема контейнера, в который они заключены, так как размеры молекул конечны. Поправка к объему из-за размеров молекул, т.е. поправка на «исключенный объем», пропорциональна числу молекул, т.е. $V_{id} = V - bN$, где b — поправка на 1 моль. Модификация уравнения состояния идеального газа (6.1), учитывающая силы межмолекулярного взаимодействия предложена Ван дер Ваальсом в 1873 году:

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT. \quad (6.2)$$

В этом уравнение постоянная a характеризует силы притяжения между молекулами, а постоянная b , пропорциональная размеру молекул, характеризует силы отталкивания, т.е. a и b отражают природу конкретного вещества.

При постоянной температуре T типичные $p - V$ зависимости, называемые $p - V$ — изотермами, для газа Ван дер Ваальса представлены на рисунке 6.1

Уравнение Ван дер Ваальса свидетельствует о существовании критической температуры T_c : при $T < T_c$ это уравнение описывает кубическую кривую, имеющую два экстремума. В этой области существует фазовый переход пар — жидкость. При приближении температуры к T_c эти два экстремума сближаются и, наконец, при $T = T_c$ сливаются, соответственно переход из газовой фазы в жидкую не происходит, различие между газом и жидкостью исчезает. При $T > T_c$ кривая $p - V$ всегда однозначна. Это говорит о том, что в этой области температур не существует перехода в жидкое состояние. Давление и объем, при которых исчезает различие между жидкостью и газом, называют критическим давлением p_c и критическим объемом V_c . Критические параметры p_c , V_c и T_c могут быть измерены экспериментально и их значения для веществ приведены в справочниках. Критические параметры можно связать с параметрами Ван дер Ваальса a и b .

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad (6.3)$$

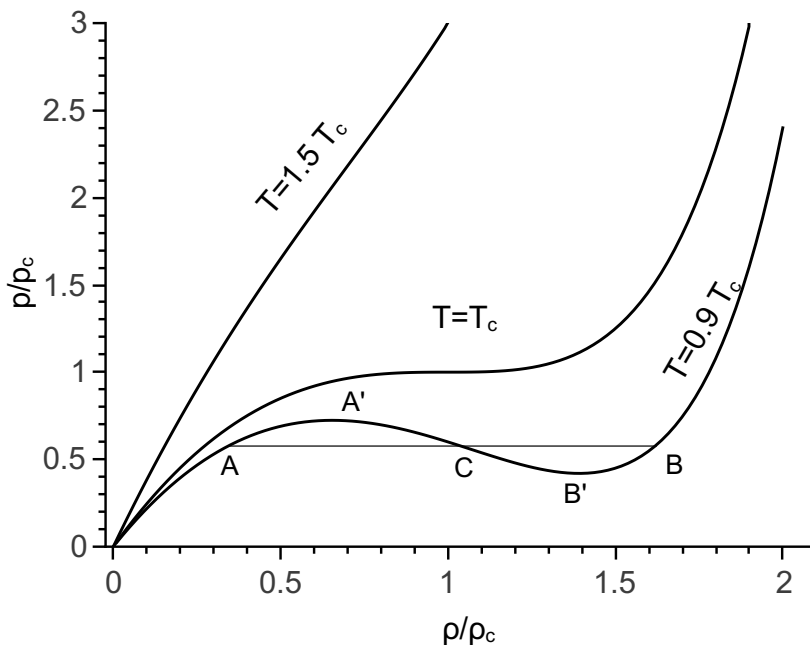


Рис. 6.1: Изотермы Ван дер Ваальса. При $T < T_c$ существует область $AA'SB'B$, в которой при заданном давлении p плотность ρ не определяется однозначно уравнением Ван дер Ваальса. В этой области газ превращается в жидкость

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (6.4)$$

$$V_{mc} = 3b, \quad (6.5)$$

где V_{mc} — мольный критический объем. Значения постоянных a и b для многих газов приведены в справочной литературе [4].

Так как для каждого газа существуют свои критические параметры p_c , V_c и T_c , то это позволяет ввести безразмерные переменные состояния:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (6.6)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad (6.7)$$

$$V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}}. \quad (6.8)$$

Если уравнение Ван дер Ваальса записать в приведенном виде, то получится следующее универсальное уравнение, применимое для любых газов:

$$p_r = \frac{8T_r}{2V_{mr} - 1} - \frac{3}{V_{mr}^2}. \quad (6.9)$$

Уравнение (6.9) в большинстве случаев подтверждается экспериментально. Это означает, что приведенные давления всех газов имеют одно и то же значение при заданном приведенном объеме и приведенной температуре. Этот факт получил название закона соответственных состояний. Согласно этому закону, предполагается, что приведенные свойства (приведенное свойство представляет собой отношение свойство / свойство в критической точке) всех газов и жидкостей по существу одинаковы.

В настоящее время существуют более точные уравнения состояния (Редлиха – Квонга, Бенедикта – Уэбба – Рубина и др.) [4, 3], но все же следует отметить, что уравнение Ван дер Ваальса до сих пор полезно для создания хоть и приближенного, но простого аналитического представления о поведении реального газа и жидкостей.

Наличие уравнения состояния для вещества позволяет производить расчеты термодинамических свойств вещества, в том числе и его фазовых диаграмм. Расчет диаграмм осуществляется из условий фазового равновесия, записанного для исследуемой системы. Например, для однокомпонентной двухфазной системы, находящейся при заданной температуре T , эти условия имеют вид

$$\begin{cases} T^I = T^{II}, \\ p^I(T, \rho) = p^{II}(T, \rho), \\ \mu_i^I(T, \rho) = \mu_i^{II}(T, \rho), \end{cases} \quad (6.10)$$

где μ — химический потенциал, ρ — плотность; одним и двумя штрихами обозначены равновесные фазы. Численный алгоритм решения данной системы уравнений заключается в определении плотностей паровой и жидкой фаз, обеспечивающих равенство при заданной температуре давлений и химических потенциалов. Соответственно для реализации данного алгоритма необходимо иметь

соответствующие выражения для давления и химического потенциала.

Давление в системе определяется использованием соответствующего уравнения состояния вещества (например, уравнения (6.2)). Химический потенциал, термодинамически связан с давлением и, следовательно, с уравнением состояния:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \frac{1}{N} \int_{p^0}^p V dp, \quad (6.11)$$

откуда можно получить явное выражение для химического потенциала, которое для систем, не подчиняющихся уравнению состояния идеального газа, запишется в виде:

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln(f) = \mu^0(T) + RT \ln(p\gamma_f), \quad (6.12)$$

где $f = p\gamma_f$ — фугитивность (летучесть) для чистого вещества (γ_f — коэффициент фугитивности).

Коэффициент фугитивности γ_f зависит от температуры и давления для чистого вещества (а также еще и от состава в случае смеси) и может быть определен через уравнение состояния вещества. Выражение для коэффициента фугитивности чистого вещества имеет следующий вид

$$\ln(\gamma_f) = (Z_V - 1) - \int_{\infty}^V \frac{A_V - 1}{V} dV - \ln(Z_V), \quad (6.13)$$

где Z_V — коэффициент сжимаемости, характеризующий отклонение от идеального газа:

$$Z_V = \frac{pV}{NRT}. \quad (6.14)$$

Для идеального газа $Z_V = 1$. Для реальных газов Z_V обычно меньше единицы, за исключением области очень высоких температур и давлений. Для жидкости коэффициент сжимаемости обычно много меньше единицы.

Коэффициент фугитивности для вещества получается подстановкой соответствующего уравнения состояния (например, уравнения (6.2)) в выражение (6.13) с учетом (6.14). Само выражение (6.13) справедливо для любых веществ.

Задание:

С помощью аналитического уравнения состояния Ван дер Ваальса произвести расчеты фазовой диаграммы вещества и давления насыщенных паров согласно своему варианту (таблица 1). Сравнить графически результаты расчета с экспериментальными данными.

Таблица 1: Свойства веществ в критической точке

№ Ва- ри- ан- та	Вещество	M , $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	T_c , К	p_c , атм	$V_{c,2}$, $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$T_{\text{тр}}$, К
1	Аргон (Ar)	39.948	150.8	48.1	74.9	83.81
2	Неон (Ne)	20.183	44.4	27.2	41.7	24.66
3	Криптон (Kr)	83.8	209.4	54.3	91.2	115.78
4	Кислород (O ₂)	31.999	154.6	49.8	73.4	54.36
5	Азот (N ₂)	28.013	126.2	33.5	89.5	63.15
6	Ксенон (Xe)	131.3	289.7	57.6	118	161.36
7	Метан (CH ₄)	16.043	190.6	45.4	99	90.7
8	Хлор (Cl ₂)	70.906	417	76	124	172.17
9	Оксид углеро- да (CO)	28.011	132.9	34.5	93.1	68
10	Диоксид угле- рода (CO ₂)	44.01	304.2	72.8	94	216.55

Уравнение Ван дер Ваальса в переменных плотностей и температур имеет вид:

$$p(\rho, T) = \frac{\rho RT}{1 - \rho b} - a\rho^2,$$

где a и b — коэффициенты, которые определяются следующим образом:

$$a = \frac{9RT_{\text{crit}}}{8\rho_{\text{crit}}},$$
$$b = \frac{1}{3\rho_{\text{crit}}}.$$

Коэффициент фугитивности в переменных плотностей и температур запишется в виде:

$$\ln(\gamma_f) = Z_V(\rho, T) - 1 + \int_0^\rho \frac{Z_V(\rho, T)}{\rho} d\rho - \ln(Z_V(\rho, T))$$

$Z_V(\rho, T) = p/\rho RT$ — коэффициент сжимаемости.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что понимают под уравнением состояния?
2. В чем отличие уравнения Ван дер Ваальса от уравнения Клапейрона – Менделеева?
3. Как формулируются условия фазового равновесия однокомпонентной системы?
4. Что такое критическая точка на диаграмме состояния вещества?

Лабораторная работа № 7 Проектный и поверочный расчет абсорбера

Цель работы: для заданной модели структуры потока по жидкой и газовой фазам составить математическую модель процессов физической и химической абсорбции; на основе полученных моделей провести моделирование данных процессов в абсорбере, заполненном насадочными контактными элементами; результаты представить графически (в виде кривых равновесия и изменения концентрации абсорбтива по высоте аппарата в газовой и жидкой фазах).

Теория

Абсорбцией называется избирательное поглощение компонентов паровых или газовых смесей жидким поглотителем. Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию.

При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией (или, по крайней мере, эта реакция не оказывает заметного влияния на процесс). В данном случае парциальное давление распределяемого компонента в газовой фазе превышает равновесное и его поглощение происходит до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе будет выше равновесного давления над раствором. Физическая абсорбция обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощенного газа из раствора — десорбция.

При хемосорбции абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения. Химическая реакция может быть как обратимой, так и необратимой. При необратимой реакции равновесное давление компонента над раствором становится близким к нулю и соответственно возможно его более полное извлечение из газовой фазы. При обратимой реакции давление компонента над раствором будет больше, чем при необратимой реакции, но меньше, чем в случае процесса физической абсорбции. Участвующие в процессе абсорбции рабочие агенты имеют следующие названия: абсорбтив — распределяемый компонент газовой фазы, переходящий в жидкую; инерт (инертный газ) — компонент газовой смеси, не переходящий границу раздела фаз; абсорбент — жидкий поглотитель;

При абсорбционных процессах массообмен происходит на поверхности соприкосновения фаз. Поэтому абсорбционные аппараты должны иметь развитую поверхность соприкосновения между газом и жидкостью. Абсорбционные аппараты подразделяют на две группы:

- аппараты с непрерывным контактом фаз;
- аппараты со ступенчатым контактом фаз.

В промышленности наибольшее распространение получили насадочные абсорберы, относящиеся к первой группе. В насадочных аппаратах жидкость стекает по поверхности загруженной в абсорбер насадки из тел различной формы (кольца, кусковой материал и т.д.). Для данных аппаратов поверхность контакта определяется геометрической поверхностью элементов насадки и гидродинамическим режимом работы колонны.

В насадочной колонне контакт фаз осуществляется непрерывно. Данное обстоятельство приводит к необходимости использования для математического описания насадочных колонн дифференциальных уравнений, определяющих изменение концентрации распределяемого компонента в потоках по высоте колонны. Это соответственно позволяет определить изменение движущей силы процесса по высоте аппарата.

Математическое описание процесса физической абсорбции одного компонента в предположении, что движение потоков газа и жидкости описываются гидродинамическими моделями идеального вытеснения, будет состоять из системы двух дифференциальных уравнений, определяющих распределение его концентрации в потоках газа и жидкости. Для расчетов систему координат удобно расположить в верхней части аппарата (рисунок 7.1), так как в этом случае известны граничные условия: конечная концентрация абсорбтива в газе (степень извлечения задается в исходных данных); начальная концентрация абсорбтива в абсорбенте (принимается равной нулю или задается в исходных данных). В этом случае уравнения материального баланса по распределяемому компоненту для элементарного объема запишутся следующим образом:

$$LX - L(X + dX) + K_Y a(Y - Y^*(X))Sdz = 0, \quad (7.1)$$

$$G(Y - dY) - K_Y a(Y - Y^*(x))Sdz - GY = 0, \quad (7.2)$$

где G , L — массовый расход инертного носителя и абсорбента соответственно; Y , X — относительные массовые концентрации абсорбтива в газовой [кг А/кг В] и жидкой фазах [кг А/кг С] соответственно (А — абсорбтив; В — инертный газовый носитель; С — абсорбент); Y^* — равновесная концентрация абсорбтива в газовой фазе [кг А/кг В]; S — площадь поперечного сечения аппарата; a — удельная поверхность контакта фаз; K_Y — поверхностный коэффициент массопередачи. Таким образом, математическая модель процесса физической абсорбции одного компонента запишется в следующем виде:

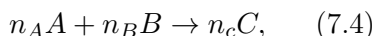
$$\begin{cases} \frac{dX}{dz} = \frac{S}{L} K_Y a(Y - Y^*(X)), \\ \frac{dY}{dz} = \frac{S}{G} K_Y a(Y - Y^*(X)). \end{cases} \quad (7.3)$$

В случае процесса хемосорбции химическая реакция, сопровождающая процесс абсорбции, может оказывать существенное влияние на кинетику процесса. При этом скорость процесса абсорбции определяется не только интенсивностью массопереноса, но и скоростью протекания химической реакции. Если реакция идет в жидкой фазе, то часть газообразного компонента переходит в связанное состояние. При этом концентрация свободного (т.е. не связанного химически) компонента в жидкости снижается, что приводит к увеличению движущей силы процесса и соответственно к ускорению процесса абсорбции. В общем случае скорость хемосорбции зависит как от скорости реакции, так и от скорости массопереноса между фазами. В зависимости от того, какая скорость определяет общую скорость процесса переноса массы, различают следующие области процессов хемосорбции:

- кинетическую — скорость химического взаимодействия меньше скорости массопереноса, и поэтому лимитирует скорость всего процесса;
- диффузионную — лимитирующей является скорость диффузии компонентов в зоне реакции, зависит от гидродинамических условий в системе и физических свойств;

- смешанная (диффузионно-кинетическая) – скорости химической реакции и массопередачи соизмеримы.

При моделировании процесса хемосорбции химическую реакцию можно учесть путем введения источника массы, который будет определять скорость образования или исчезновения компонента в элементарном объеме жидкой фазы. Обычно учет химической реакции осуществляется путем введения в математическую модель кинетического уравнения, определяющего скорость реакции. Если рассматривать химическую реакцию, протекающую в процессе хемосорбции, как элементарную:



где n — соответствующие химической реакции стехиометрические коэффициенты, то кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$r = k X_A^{n_A} X_B^{n_B}, \quad (7.5)$$

где X — концентрации соответствующих компонентов. В случае реакции второго порядка $n_A = n_B = 1$ кинетическое уравнение запишется в виде

$$r = k X_A X_B. \quad (7.6)$$

Данный вид уравнения справедлив, если проводить реакцию при близких концентрациях обоих компонентов. В процессах хемосорбции химически активные поглотители применяют большей частью в виде растворов, состоящих из инертной жидкости (растворителя) и активной части, причем активная часть находится в избытке относительно поглощаемого компонента. При проведении

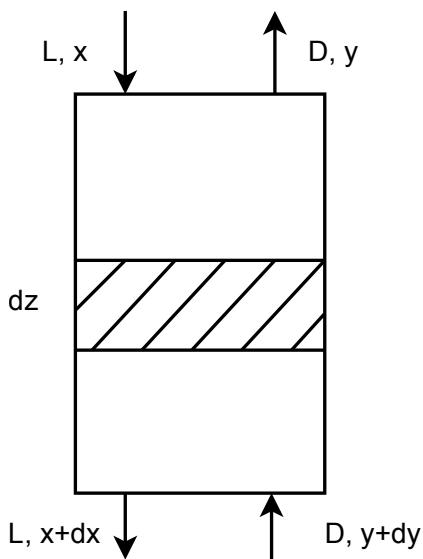


Рис. 7.1: Схема проведения процесса абсорбции (противоточная)

одной и той же реакции, но в условиях большого избытка одного из реагентов, концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется (т.е. можно считать $X_B = const$) и может быть включена в константу скорости. Кинетическое уравнение в этом случае принимает вид

$$r = k'X_A, \quad k' = kX_B. \quad (7.7)$$

В этом случае мы имеем дело с так называемой реакцией псевдо-первого порядка.

Уравнение материального баланса в случае хемосорбции соответственно можно записать в виде

$$LX - L(X + dX) + K_Y a(Y - Y^*(X))Sdz - k'X = 0, \quad (7.8)$$

$$G(Y - dY) - K_Y a(Y - Y^*(x))Sdz - GY = 0, \quad (7.9)$$

Отсюда математическая модель процесса химической абсорбции одного компонента запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dz} = \frac{S}{L} K_Y a(Y - Y^*(X)) - k'X, \\ \frac{dY}{dz} = \frac{S}{G} K_Y a(Y - Y^*(X)). \end{cases} \quad (7.10)$$

Что касается константы скорости химической реакции, то она зависит от температуры и, согласно уравнению Аррениуса, может быть выражена с помощью экспоненциальной функции:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (7.11)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Оценка эффективности работы абсорбера как аппарата для поглощения компонента газовой смеси оценивают с помощью ряда параметров. Основным из них является степень извлечения компонента. Достигаемая степень извлечения зависит от технологического режима и совершенства как самого процесса, так и его аппаратного оформления. Степень извлечения можно выразить посредством коэффициента извлечения:

$$\phi = \frac{Y_n - Y_k}{Y_n - Y^*(X_n)}, \quad (7.12)$$

представляющего собой отношение количества поглощенного компонента к количеству, которое было бы поглощено при наиболее полном извлечении. Другими словами, он показывает количество поглощенного компонента к теоретическому, достигаемому в условиях равновесия между уходящим из абсорбера газом и вводимым компонентом. При полном извлечении $Y_k = 0$, $\phi = 1$ (при $X_n = 0$), во всех остальных случаях $\phi < 1$.

При моделировании процессов химической технологии в зависимости от имеющейся входной и выходной информации, поставленных целей все решаемые задачи можно разделить на проверочные, проектные или проектно-проверочные.

Для проектной задачи требуется определить основные размеры аппарата (в случае процессов разделения это число ступеней разделения, теплообменных процессов — поверхность теплообмена и т.д.) и режимные параметры процесса. Входная информация содержит данные о величине и составе входящих в аппарат потоков, а также ряд требований к выходящим потокам.

Для проверочной задачи требуется определить величину и состав выходящих из аппарата потоков при заданных входящих потоках, параметрах аппарата (геометрия, схема потоков и др.) и режимных параметрах процесса. Входная информация содержит основные размеры аппарата и параметры процесса, характеристики всех входящих потоков. Выходная информация — это характеристики выходящих потоков.

Проектно-проверочный расчет объединяет в одном цикле проектный и проверочный расчеты.

В качестве примера приведем этапы при расчете пленочного абсорбера.

- Расчет конечной концентрации поглощаемого компонента в газе:

$$y_k = (1 - \phi)y_n \quad (7.13)$$

- пересчет концентраций в относительно массовые доли:
- По уравнению Генри рассчитывается коэффициент распределения:

$$y^*(x) = \frac{Ex}{p} \quad (7.14)$$

где E — коэффициент Генри, p — давление.

- Пересчет расхода газовой фазы на условия в абсорбере:
- Расчет расхода жидкой фазы:
- Определение скорости газа
- Определение диаметра аппарата
- Расчет объемного коэффициента массопередачи

Этапы предварительного расчета: 1. Расчет конечной концентрации CO_2 в газе, перерасчет концентраций в относительно массовые [4, с. 283]. 2. Расчет коэффициента распределения m (закон Генри $y^* = Ex/P$) [4, с. 282]. 3. Перерасчет расхода газовой фазы [4, с.13] и расчет расхода жидкой фазы [4, с.290]. 4. Определение из материального баланса концентрации CO_2 в абсорбенте на выходе из аппарата. 5. Определение скорости газа и диаметра аппарата (выбор диаметра из стандартного ряда) [4, с.292]. 6. Расчет объемного коэффициента массопередачи [4, с.293].

Вопросы для самоконтроля

1. Процессы абсорбции и хемосорбции. Для решения каких практических задач применяют эти процессы?
2. Что такое процесс десорбции?
3. Как составляется материальный баланс процессов абсорбции и хемосорбции?
4. Дайте определение процесса массопередачи и коэффициента, характеризующего его скорость.
5. Движущая сила процесса абсорбции.
6. Как провести оценку эффективности работы абсорбера?

Лабораторная работа № 8 Лабораторная работа моделирование теплообменных процессов

Цель работы: составить математическую модель теплообменников с различной структурой потоков.

Теория

Практически ни одно производство, а в химической технологии тем более, не обходится без процессов которые необходимо проводить при определенной температуре. Процесс теплообмена может рассматриваться индивидуально (в случае теплообменников), или в совокупности с процессами массопередачи и химическими реакциями.

В зависимости от организации подвода или отвода тепла структура потока теплоносителей может описываться различными моделями. В связи с тем, что модель идеального вытеснения имеет наибольшую движущую силу, в промышленности наиболее распространение получили аппараты наиболее близкие к данной структуре потока: кожухотрубчатые, «труба в трубе», пластинчатые и другие. На рисунке 8.1 представлена схема потоков в прямоточном теплообменнике.

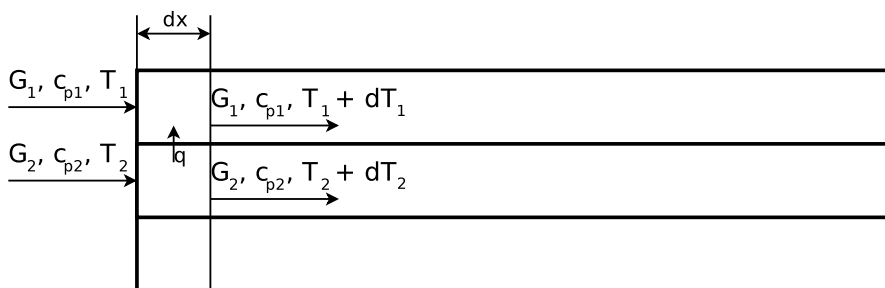


Рис. 8.1: Схема потоков в прямоточном теплообменнике типа «труба в трубе»

Тепловой баланс холодного теплоносителя:

$$G_1 T_1 c_{p1} - G_1 c_{p1} (T_1 + dT_1) + q dF = 0, \quad (8.1)$$

где G — массовый расход, c_p — теплоемкость, q — тепловой поток, F — площадь поверхности теплообмена.

Поток тепла направлен от холодного теплоносителя к горячему, поэтому в выражении теплового баланса будет с отрицательным знаком:

$$G_2 T_2 c_{p2} - G_2 c_{p2} (T_2 + dT_2) - q dF = 0. \quad (8.2)$$

Поток тепла можно выразить уравнением теплопередачи:

$$q = K(T_2 - T_1), \quad (8.3)$$

где K — коэффициент теплопередачи. Расписывая площадь поверхности теплопередачи через периметр сечения теплопередачи P и длину элементарного объема dx как $dF = dxP$, с использованием выражения (8.3), уравнения (8.1) и (8.2) можно переписать в виде системы:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dx} = \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_1 c_{p1}} \\ \frac{dT_2}{dx} = -\frac{K(T_2 - T_1)P}{G_2 c_{p2}} \end{cases} \quad (8.4)$$

В зависимости от поставленной задачи граничные условия могут задаваться по разному. Обычно известны расходы теплоносителей и температуры на входе теплообменника. Таким образом, в случае прямоточного теплообменника, для определения температур теплоносителя вдоль теплообменника решается задача Коши.

Для противоточного теплообменника изменяется направление движения одного из теплоносителей. таким образом переписывая выражения тепловых балансов можно записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dx} = \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_1 c_{p1}} \\ \frac{dT_2}{dx} = \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_2 c_{p2}} \end{cases} \quad (8.5)$$

В случае противоточного теплообменника и известных входящих потоках необходимо решать краевую задачу.

Для плоской стенки коэффициент теплопередачи определяется как:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (8.6)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, δ — толщина стенки, λ — коэффициент теплопроводности материала стенки, суммирование $\frac{\delta}{\lambda}$ проводится в случае если стенка состоит из нескольких слоев различного материала.

Коэффициент теплоотдачи описывается критериальными уравнениями и зависит от многих факторов: конструкции аппарата, скорости движения жидкости физико-химических свойств и т.д. Обычно при решении задачи теплопередачи используются следующие критерии: Рейнольдса $Re = \frac{\bar{w}l\rho}{\mu}$, Прандтля $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$, Грасгофа

$Gr = gl^3\beta_p\rho^2\frac{\Delta T}{\mu^2}$, где \bar{w} — усредненная по сечению скорость движения теплоносителя, l — характерный размер аппарата, ρ — плотность теплоносителя, μ — коэффициент вязкости, c_p — теплоемкость, λ — теплопроводность, $g = 9.8\text{м/с}^2$, β_p — коэффициент объемного расширения, ΔT — движущая сила теплоотдачи. При расчете коэффициентов теплоотдачи труб в качестве характерного размера при определении критериев подобия выступает эквивалентный диаметр $D_\Sigma = \frac{4S}{P}$, где S — площадь сечения, P — периметр сечения.

Коэффициент теплоотдачи входит в выражение критерия Нуссельта: $Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$. Таким образом при определении коэффициентов теплоотдачи критериальное уравнение представляют в виде функции: $Nu = f(Re, Pr, Gr, \dots)$

Ниже приведены выражения критерия Нуссельта для различных видов теплообменников и режимов течения [7]:

- Теплоотдача в круглых трубах при турбулентном режиме ($Re > 10000$):

$$Nu = 0.021Re^{0.8}Pr^{0.43} \left(\frac{Pr}{Pr_{гр}} \right)^{0.25}. \quad (8.7)$$

- Теплоотдача в круглых трубах при переходном режиме ($2300 <$

$Re < 10000$):

$$Nu = 0.008Re^{0.9}Pr^{0.43}. \quad (8.8)$$

- Теплоотдача в круглых трубах при ламинарном режиме течения:

$$Nu = 0.17Re^{0.33}Pr^{0.43}Gr^{0.1} \left(\frac{Pr}{Pr_{гр}} \right). \quad (8.9)$$

- Теплоотдача в кольцевом канале:

$$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^{0.4} \left(\frac{D_{вн}}{d_{н}} \right)^{0.45}, \quad (8.10)$$

где $D_{вн}$, $d_{н}$ — внутренний и наружный диаметр кольцевого сечения, характерным размером является $d_{н}$

- Теплоотдача при перемешивании жидкостей мешалками:

$$Nu = CRe^m Pr^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_{ст}} \right)^{0.14}, \frac{\lambda}{D} \quad (8.11)$$

где критерий Рейнольдса определяется как $Re = \frac{\rho n d_m^2}{\mu}$, D — диаметр емкости, n — частота вращения мешалки, $\mu_{ст}$ — динамический коэффициент вязкости жидкости при температуре стенки змеевика или рубашки, μ — коэффициент вязкости при средней температуре жидкости, определяемой $(t_{ср.ж} + t_{ст})/2$. Для аппаратов с рубашками: $C = 0.36$, $m = 0.67$

Выражение для модели идеального смешения можно получить из теплового баланса всего теплообменника:

$$G_1 T_{1н} c_{p1} - G_1 c_{p1} T_1 + qF = 0, \quad (8.12)$$

где $T_{1н}$ — температура на входе в теплообменник. Данное выражение аналогично записи теплового баланса для элементарного объема теплообменника (8.1). Подставляя выражение для теплового потока (8.3) и преобразуя получим:

$$T_1 - T_{1н} = \frac{K(T_1 - T_2)F}{G_1 c_{p1}} \quad (8.13)$$

В случае, если температура второго теплоносителя изменяется по поверхности теплообменника, необходимо в качестве движущей силы использовать усредненную по поверхности разность температур: $\overline{(T_1 - T_2)} = \frac{\int_S T_1 - T_2}{S}$

Вопросы для самоконтроля:

1. Записать выражение теплового баланса теплообменника типа «труба в трубе» при наличии тепловых потерь.
2. Как рассчитывается коэффициент теплопередачи?
3. Как определяется коэффициент теплоотдачи?

Лабораторная работа № 9 Моделирование реакций в реакторах с различной структурой потоков

Цель работы: для различных моделей структуры потока составить математическую модель протекающих в аппарате химических реакций; на основе полученных моделей провести моделирование работы реактора; результаты оценки эффективности для различных вариантов аппарата представить графически (в виде зависимости селективности и степени превращения от времени пребывания в аппарате).

Теория

Основными критериями эффективности проведения химических реакций являются конверсия и селективность. Конверсия (степень превращения) — это величина, характеризующая превращение сырья в результате реакции. Она представляет собой отношение общего количества исходного реагента, вступившего в реакцию m_A^R , к количеству реагента, взятого для проведения реакции m_A^0 :

$$\alpha_A = \frac{m_A^R}{m_A^0} \quad (9.1)$$

В случае, если в реакцию вступает несколько веществ, конверсию рассчитывают по наиболее ценному веществу.

Селективность — это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию m_A^{Π} , к общему количеству реагента, пошедшего на реакцию m_A^R :

$$S_B = \frac{m_A^{\Pi}}{m_A^R} \quad (9.2)$$

Выход реакции — отношение количества продукта m_B^{Π} к максимальному, теоретически возможному количеству продукта m_B^{Max} :

$$\beta_B = \frac{m_B^{\Pi}}{m_B^{Max}} \quad (9.3)$$

Теоретически максимальное значение количества продукта рассчитывается из материального баланса при следующих условиях: скорость побочных реакций равна нулю, обратимые целевые реакции проходят до условий равновесия.

Выбор этих показателей для оценки эффективности связан с тем, что:

- в себестоимости процессов химического превращения стоимость сырья составляет порядка 50 – 60 %.
- энергетические затраты, связанные с нагревом, охлаждением, перемещением сырья и продуктов реакции, зависят от того, сколько сырья приходится возвращать на повторную переработку. При конверсии 100 % все сырье пропускается через реактор один раз, при меньшей конверсии часть сырья приходится снова возвращать реактор;
- продукты реакции из реактора необходимо разделять и для их разделения потребуется немало разнообразного оборудования, многочисленные циклы нагрев – охлаждение, испарение – конденсация... Следовательно, дополнительные затраты энергии, а значит, и средств.

Селективность и конверсия подчиняются строгим законам, а именно законам химической термодинамики и кинетики. Это справедливо на этапе создания технологии. Однако когда мы говорим о проектировании аппаратов для реализации данных процессов, то на величину селективности, а особенно степени превращения, большое влияние оказывает время пребывания молекулы вещества в реакторе. Оценочное значение среднего времени пребывания получают из отношения объема реактора к объемному расходу поступающего вещества. В действительности же траектория движения элементов потока в аппарате может быть чрезвычайно сложной, что может приводить к существенным отклонениям времени пребывания конкретного элементарного объема от среднего значения. Структура потоков в аппарате зависит от конструкции реактора и гидродинамических условий.

При математическом моделировании работы аппаратов используются различные модели структуры потоков, основными из них являются следующие:

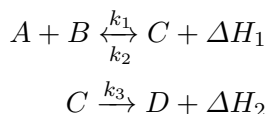
- модель идеального вытеснения;
- модель идеального смешения;

- диффузионная модель;
- ячеечная модель.

Необходимо отметить, что данные модели представляют собой упрощенную картину реальной структуры потоков в аппаратах, которая значительно сложнее. Например, многие химические реакции сопряжены с процессами теплообмена, которые вследствие неоднородности поля температур (наблюдаемой при теплообмене) дополнительно усложняют характер движения элементов потока, например за счет конвективных токов, вызванных естественной конвекцией.

Изотермический реактор идеального вытеснения

Наибольшее распространение на производстве получили изотермические реакторы непрерывного действия. В них температура поддерживается на постоянном уровне как во времени, так и в пространстве, что обеспечивает постоянство константы скорости химической реакции (на оптимальном уровне) и, следовательно, упрощает задачу проведения процесса. Рассмотрим реактор данного типа, в котором протекают следующие реакции:



где k — константы скорости реакции. Математические модели аппаратов составляются на основе записи уравнений кинетики, материального и теплового баланса. В случае изотермического реактора тепловым балансом можно пренебречь. Для реактора данного типа математические модели для различных структур потока представлены в работе [1]. Рассмотрим варианты идеализированных моделей реактора.

Изменением температуры можно пренебречь при малых значениях теплового эффекта реакций ($\Delta H_1 \approx 0$, $\Delta H_2 \approx 0$) или компенсации выделенного / поглощенного тепла за счет внешнего теплообмена. В стационарных условиях изменение концентрации ком-

понентов описывается уравнением:

$$\nu \frac{dC_A}{dx} = i \quad (9.4)$$

где ν — скорость движения среды, C_A — концентрация компонента А, x — длина реактора, i — сток или приход массы. В случае отсутствия межфазного массопереноса, сток или приход массы обуславливается только лишь химической реакцией. Компонент А участвует в 1 и 2 (обратимой реакции). В первой реакции компонент А расходуется, следовательно это сток массы и скорость 1 реакции будет со знаком $-$. Обратная реакция увеличивает концентрация компонента А, и скорость реакции запишем со знаком $+$. Суммарное выражение изменения концентрации запишется в виде $i = -r_1 + r_2$.

Скорость реакции равна произведению константы скорости на концентрацию компонентов, вступающих в реакцию, так скорость первой реакции равна:

$$r_1 = k_1 C_A C_B \quad (9.5)$$

Используя определение скорости $\nu = \frac{dx}{d\tau}$ и выражение (9.5) перепишем уравнение (9.4) для описания изменения концентрации в зависимости от времени пребывания компонента в реакторе τ :

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \quad (9.6)$$

Составляя аналогичные уравнения для остальных веществ, получим систему дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{dC_B}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C - k_3 C_C \\ \frac{dC_D}{d\tau} = k_3 C_C \end{array} \right. \quad (9.7)$$

В результате решения системы уравнений (9.7) получим концентрации каждого из компонентов в конкретный момент времени.

Полученные таким образом векторы решений будут представлять собой зависимость концентраций исходных компонентов и продуктов реакции от времени пребывания в аппарате.

По результатам моделирования можно произвести расчеты показателей конверсии (9.1), селективности (9.2) и выхода (9.3), на основе которых производится выбор оптимального типа реактора для проведения процесса.

Неизотермический реактор идеального вытеснения

В действительности реакций с нулевым тепловым эффектом практически не существует. Рассмотрим неизотермические реакторы на примере тех же реакций. Изменение температуры в реакторе идеального вытеснения определяется по выражению:

$$\nu \rho c_p \frac{dT}{dx} = \sum q_i \quad (9.8)$$

где q_i — подводимый или отводимый поток тепла. Суммарный поток тепла складывается из нескольких составляющих: подвода или отвода теплоты за счет теплоносителя (реакторы с рубашкой, змеевиком и т.д.) и теплоты химических реакций.

В случае адиабатического реактора все тепло химической реакции идет на изменение температуры в реакторе. Поток тепла за счет химической реакции определяется по выражению:

$$q_{r_q} = r_1 \Delta H_1 = k_1 C_A C_B \Delta H_1 \quad (9.9)$$

По закону Гесса тепловой эффекта 2 реакции (обратной) будет равен $-\Delta H_1$. Используя определение скорости $\nu = \frac{dx}{d\tau}$ и выражения формулы (9.8) и (9.9) можно записать выражение изменения температуры во времени:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{k_1(T) C_A C_B \Delta H_1 - k_2(T) C_C \Delta H_1 + k_3(T) C_C \Delta H_2}{\rho c_p} \quad (9.10)$$

Данным выражением необходимо дополнить систему уравнений формула (9.7). Следует заметить, что в выражениях для неизотермического реактора константа скорости будет функцией температуры и описываться уравнением Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \exp \left(\frac{-E_i}{RT} \right) \quad (9.11)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации.

В случае подвода или отвода тепла в выражение (9.8) необходимо добавить член, описывающий тепловой поток $q = K(T - T_T)P$, где K — коэффициент теплопередачи, P — периметр сечения поверхности теплопередачи, T_T — температура теплоносителя. Таким образом изменение температуры можно описать дифференциальным уравнением:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{k_1(T)C_A C_B \Delta H_1 - k_2(T)C_C \Delta H_1 + k_3(T)C_C \Delta H_2}{\rho c_p} + \frac{K(T_T - T)P}{\rho c_p} \quad (9.12)$$

Постоянство температуры теплоносителя возможно поддерживать за счет фазового перехода, так, при обогреве реакционной смеси паром, по всей длине реактора температура конденсата будет постоянно. В случае, если температура теплоносителя изменяется по длине реактора, систему дифференциальных уравнений необходимо дополнить изменением температуры теплоносителя. Например если структура потока теплоносителя описывается моделью идеального вытеснения и потоки движутся прямотоком изменение температуры будет записано в виде:

$$\frac{dT_T}{d\tau} = - \frac{K(T_T - T)P}{\rho_T c_{pT}} \quad (9.13)$$

где индексы T — обозначают свойства теплоносителя.

Изотермический реактор идеального смешения

В реакторе идеального смешения происходит мгновенное выравнивание полей концентрации и температуры. Уравнения для описания изменения концентрации во времени можно получить исходя из модели идеального вытеснения соответствующей реакции (уравнение (9.7)) с учетом постоянства концентрации компонентов и температуры в реакторе. Интегрируя уравнение при заданных начальных концентрациях C_{0_i} для рассматриваемой реакции получим систему алгебраических уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{C_B - C_{B0}}{\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{C_C - C_{C0}}{\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C - k_3 C_C \\ \frac{C_D - C_{D0}}{\tau} = k_3 C_C \end{array} \right. \quad (9.14)$$

Незотермический реактор идеального смешения

Вопросы для самоконтроля

1. По каким критериям оценивается эффективность проведения химических реакций?
2. Какие факторы оказывают влияние на критерии эффективности проведения химических реакций?
3. Что понимают под структурой потока в аппарате?
4. Какие существуют модели структуры потоков?
5. На основе чего составляются математические модели реакторов?
6. Как провести сравнение эффективности работы реакторов?

Лабораторная работа № 10 Моделирование процесса ректификации бинарной смеси в тарельчатой колонне

Цель работы: составить математическую модель процесса ректификации бинарной смеси в тарельчатой колонне; на ее основе разработать алгоритм численного решения и, используя язык программирования Mathcad, провести моделирование колонны.

Теория

Разделение жидких смесей ректификацией на практически чистые компоненты или на фракции различного состава является широко распространенным процессом химической технологии. Разделению подвергаются смеси, состоящие из компонентов с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью. Каждому классу этих смесей соответствуют характерные условия равновесия кипящей жидкой фазы и образующихся из нее паров, отображаемые диаграммами фазового равновесия жидкость – пар.

При кипении жидкой смеси концентрация низкокипящего компонента в образующихся парах больше, чем в жидкой фазе. При частичной конденсации образовавшейся паровой фазы, конденсироваться в большей степени будут высококипящие компоненты, а остаток пара будет обогащен низкокипящими компонентами. Это позволяет разделить исходную жидкую смесь с любым числом компонентов на любое число фракций различных составов путем частичного испарения этой смеси и конденсации образующихся паров. Такой процесс называется дистилляцией, получаемые конденсаты – дистиллятами, а неиспарившаяся часть жидкой смеси – кубовым остатком.

Для более четкого разделения исходной жидкой смеси на узкие фракции или чистые компоненты прибегают к многократному чередованию процессов испарения и конденсации. Этот сложный процесс, называемый ректификацией, осуществляется в колонных аппаратах при противотоке жидкости и пара. Восходящий поток пара при каждом контакте со стекающей жидкой смесью обогащается низкокипящими компонентами за счет частичной конденсации высококипящих и частичного испарения низкокипящих. При достаточном числе таких контактов пар будет уходить из верхнего сечения колонны с преимущественным содержанием низкокипя-

щих, а жидкость уйдет из нижнего сечения колонны с преимущественным содержанием высококипящих компонентов.

Процесс ректификации осуществляется в большинстве случаев в противоточных колонных аппаратах с контактными элементами (насадки, тарелки). Схема типовой ректификационной установки непрерывного действия представлена на рисунке 10.1.

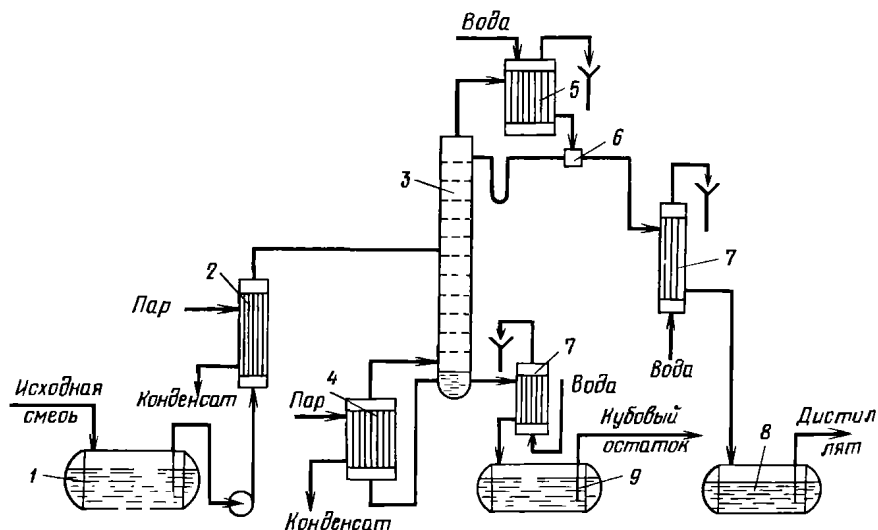


Рис. 10.1: Схема ректификационной установки непрерывного действия: 1 — емкость для исходной смеси; 2 — подогреватель; 3 — колонна; 4 — кипятыльник; 5 — дефлегматор; 6 — делитель флегмы; 7 — холодильник; 8 — сборник дистиллята; 9 — сборник кубового остатка

Исходную смесь подают в то место ректификационной колонны 3, в котором состав жидкой фазы наиболее близок по составу к смеси, поступающей в колонну на разделение. Подача питания обеспечивает непрерывность проведения процесса ректификации. Место ввода исходной смеси, нагретой до температуры кипения в подогревателе 2, называют тарелкой питания, или питательной тарелкой. Положение тарелки питания для ввода исходной смеси специально рассчитывается. Поток пара, поднимающегося по ректификацион-

ной колонне, поддерживается испарением кубовой жидкости в кипятыльнике 4, а поток жидкости, текущей по колонне сверху вниз, флегмой, образующейся при конденсации выходящих из колонны паров в дефлегматоре 5. Отношение расхода флегмы Φ к расходу отбираемого дистиллята P называют флегмовым числом R (т. е. $R = \Phi/P$).

Из всей схемы ректификационной установки (рис. 10.1) при моделировании процесса ректификации рассматриваются только сама ректификационная колонна 3, кипятыльник 4 и дефлегматор 5. Данные аппараты оказывают влияние на ход процесса разделения [1]. Остальное оборудование (в основном это теплообменники) определяется в последующем, исходя из результатов расчета колонны. При технологическом расчете массообменных аппаратов должны быть определены их основные размеры: диаметр, характеризующий производительность аппарата, и рабочая высота, отражающая интенсивность протекающего в нем процесса.

Расчет диаметра аппарата производится по уравнению расхода:

$$Q = Sw_0 \quad (10.1)$$

где Q — объемный расход пара, скорость которого определяет площадь поперечного сечения колонны; w_0 — фиктивная скорость пара; S — площадь поперечного сечения аппарата. Обычно нижняя часть ректификационной колонны работает при большем орошении по сравнению с верхней, поэтому иногда (для повышения эффективности работы верхней части) необходимо рассчитывать верхнюю и нижнюю части колонны отдельно.

Высота массообменного аппарата определяется в зависимости от того, является контакт фаз в нем непрерывным или ступенчатым. При непрерывном контакте фаз высоту аппарата можно найти на основе уравнения массопередачи или его модификации, вызвав высоту аппарата с помощью единиц переноса.

Для расчета высоты аппарата через число ступеней в аппаратах со ступенчатым контактом фаз необходимое число ступеней определяется графическими или аналитическими методами. Графические методы имеют ограничения, так как они применимы только при расчете бинарной ректификации. Аналитические методы применимы как в случае бинарной, так и многокомпонентной ректификации.

Одним из аналитических методов расчета ректификационной колонны является метод расчета от тарелки к тарелке, в котором последовательно определяются расходы материальных потоков и их составы на каждой ступени разделения. В самом простом виде данный метод имеет следующие допущения:

- жидкость на тарелке полностью перемешана;
- молярные расходы пара и жидкости по колонне не изменяются;
- в дефлегматоре и кипятильнике не происходит изменения соответственно состава пара и жидкости.

В результате сделанных допущений из уравнения материального баланса и массопереноса для каждого компонента на тарелке получают уравнения, устанавливающие зависимость между составами пара и жидкости покидающими тарелку. Спецификой процесса ректификации является сопряженность процессов массо- и теплопереноса, что приводит к некоторым последствиям, усложняющим анализ и расчет данного процесса. Некоторые из них кратко рассмотрены ниже:

- иногда возможно существенное изменение физических свойств сред по высоте колонны, что может повлиять не только на скорость массопереноса, но даже и на величину поверхности контакта фаз (ухудшение или улучшение смачиваемости насадки, изменение размеров пузырьков и т.д.). Последнее обстоятельство связано в основном с изменением поверхностного натяжения жидкости как следствием изменения ее состава и температуры;
- допущение при анализе и расчете ректификационных колонн равенства молярных теплот испарения компонентов иногда может дать достаточно большие отклонения. Анализ этих возможных эффектов следует проводить в каждом конкретном случае.

Вместе с тем следует отметить, что все названные выше эффекты обычно ускоряют процесс массопереноса. Поэтому при расчете процесса ректификации это, как правило, дает запас производительности и эффективности колонны.

Тарельчатые колонны относятся к аппаратам со ступенчатым контактом фаз и для их расчета используют метод расчета «от тарелки к тарелке». Каждой тарелке присваивают порядковый номер, нумерацию ведут сверху вниз (рисунок 10.2). При расчете ректификационной колонны необходимо учитывать дефлегматор и кипятильник, которым также присваивают номера: дефлегматору — нулевой; кипятильнику — $N + 1$. При рассмотрении ректификационных колонн для разделения бинарной смеси применим однонаправленный расчет (снизу вверх или сверху вниз) колонны.

На первом этапе оценки возможности проведения процесса разделения смеси используется метод теоретической тарелки. Полученные при этом результаты позволяют дать предварительную оценку необходимого количества ступеней разделения и определить основные режимные параметры процесса давление, флегмовое число и т.д., в последующем эти результаты уточняются.

При рассмотрении ректификационной колонны в рамках мето-

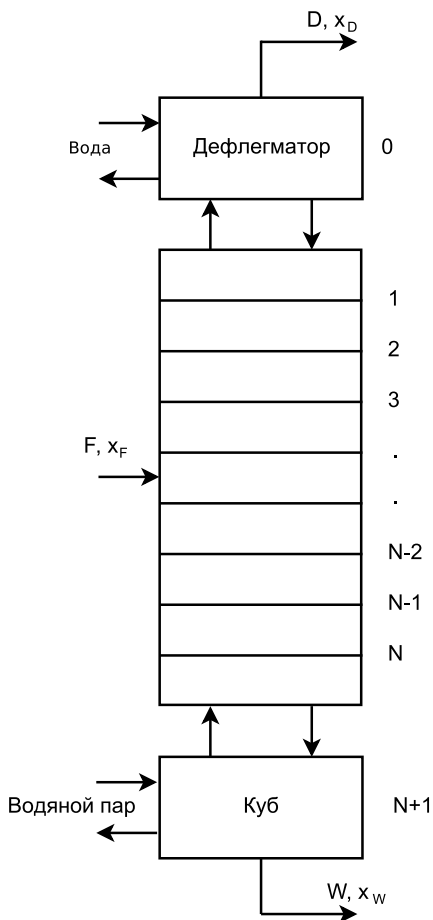


Рис. 10.2: Схема ректификационной колонны

да теоретической тарелки, основное влияние на точность расчета оказывает правильность определения условий фазового равновесия пар – жидкость.

Условия равновесия двух фаз n – компонентной системы, когда температура в каждой фазе одинаковы, определяются следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} p^{\text{ж}}(T, x_1, x_2, \dots, x_n - 1) = \\ = p^{\text{п}}(T, y_1, y_2, \dots, y_n - 1) \\ \mu_k^{\text{ж}}(T, x_1, x_2, \dots, x_n - 1) = \\ = \mu_k^{\text{п}}(T, y_1, y_2, \dots, y_n - 1) \end{cases} \quad (10.2)$$

где μ — химический потенциал, п и ж — паровая и жидкая фазы, соответственно. Химический потенциал и давление системы определяется следующим образом:

$$\mu_i(T, x) = \mu_i^0(T) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (10.3)$$

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n \gamma_i p_i^0 x_i \quad (10.4)$$

В этом случае для расчета условий фазового равновесия кроме давления паров чистого компонента при заданной температуре $p_i^0(T)$ и идеального газовой составляющей химического потенциала $\mu_i^0(T)$, необходимо определять коэффициенты активности γ_i в зависимости от температуры, давления и состава.

При расчете процессов разделения для упрощения задачи перепад давления (гидравлическое сопротивление) по высоте ректификационной колонны принимают равным нулю. Таким образом, процесс разделения обычно моделируется при фиксированном давлении, а профиль температур по колонне определяется в ходе расчета исходя из состава смеси в колонне. В действительности же, давление в кубе колонны всегда больше чем сверху колонны на величину ее гидравлического сопротивления.

При расчете условий фазовых равновесий используется концепция избыточной энергии Гиббса, которая заключается в том, что уровень энергии Гиббса для смеси превышает величину характерную для идеального раствора при тех же значениях температуры,

давления и состава. Вопрос определения избыточной мольной энергии Гиббса:

$$g^E = RT(x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)) \quad (10.5)$$

Некоторые уравнения для избыточной мольной энергии Гиббса g^E в отличие от уравнения Маргулеса содержат температуру в явном виде (NRTL и др.) [4, 3]. Однако из этого вовсе не следует, что константы таких уравнений не зависят от температуры. Приводимая явная температурная зависимость — всего лишь приближение и ни в коем случае такие уравнения для g^E не являются точными.

Кроме того, основное влияние температуры на равновесие пар — жидкость оказывается через давление паров чистых компонентов $p^0(T)$. Коэффициенты активности зависят как от температуры, так и от состава, и температурную зависимость коэффициентов активности можно считать слабо выраженной по сравнению с зависимостью давлений паров чистых жидкостей от температуры. Для типовой смеси подъем температуры на 10°C приводит к возрастанию давлений паров чистых жидкостей в 1.5 — 2 раза, а изменение коэффициентов активности составит скорей несколько процентов, т.е., величину, которая часто меньше погрешности эксперимента. Таким образом, если не происходит сильного изменения температуры, часто при расчетах равновесия пар — жидкость можно пренебречь влиянием температуры на g^E .

Таким образом, на достоверность моделирования процесса разделения значительное влияние оказывает правильность определение температуры на каждой ступени контакта фаз.

В общем виде математическая модель процесса разделения протекающая на N-ой ступени (рисунок 10.2) запишется в виде

$$\begin{cases} E = \frac{y_{N+1} - y_N}{y_{N+1} - y^*} \\ L(y_{N-1} - x_N) = G(y_N - y_{N+1}) \end{cases} \quad (10.6)$$

где E — коэффициент полезного действия (или эффективности) по Мэрффри; L, G — мольные расходы жидкой и паровой фаз, соответственно; y^* — равновесная концентрация в паровой фазе. Данную модель необходимо дополнить уравнением, определяющим равно-

весные концентрации компонентов в паре:

$$y_i^* = \frac{p_i^0 \gamma_i x_i}{p} \quad (10.7)$$

и выражением для определения давления паров чистых компонентов $p^0(T)$.

Задание

Используя язык программирования MathCad провести расчеты простой тарельчатой ректификационной колонны непрерывного действия, предназначенной для разделения F т/ч исходной бинарной смеси, содержащей % масс. низкокипящего компонента и (100 -) % масс. высококипящего компонента. Разделение проводится при атмосферном давлении. Исходная смесь поступает в аппарат при температуре кипения. Для расчета использовать метод расчета от тарелки к тарелке. Допущения при расчете:

1. куб колонны — полный испаритель;
2. дефлегматор — полный конденсатор.

Исходные данные для расчета: В качестве исходной смеси принять смесь согласно своему варианту из лабораторной работы 6. Для описания давления паров чистого компонента использовать уравнение Риделя:

$$\ln(p_i^0) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \quad (10.8)$$

Коэффициенты уравнения A, B, C, D, E для компонентов смеси даны в таблице. Остальные исходные данные принять в соответствии со своим вариантом из таблицы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимается под процессом ректификации, чем его отличие от дистилляции?
2. Что такое флегмовое число и каково его влияние на процесс разделения?

3. Что называется теоретической тарелкой?
4. Что такое эффективность по Мэрффри и как она влияет на высоту ректификационной колонны?
5. Какие допущения используются при расчете процесса ректификации?

Литература

- [1] Клинов А.В. Мухаметзянова А.Г. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие / под ред. Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. Казань, 2009.
- [2] В.С Шипачев. Основы высшей математики / под ред. "Высшая школа". 7 изд. М, 2005. С. 479.
- [3] Уелес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. М. Мир, 1989.
- [4] Рид Р. Праусниц Т. Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Химия, 1982.
- [5] Коган В.Б. Фридман В.М. Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. Том 1. Издательство «Наука» Москва, 1966. С. 648.
- [6] Коган В.Б. Фридман В.М. Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. Том 2. Издательство «Наука» Москва, 1966. С. 795.
- [7] Павлов К.Ф. Романков П.Г. Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Издательство: Альянс, 2005. С. 568.