

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

Высшая школа электроники и компьютерных наук  
Кафедра вычислительной математики и высокопроизводительных  
вычислений

РАБОТА ПРОВЕРЕНА  
Рецензент,

\_\_\_\_\_ 2019 г.  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Заведующий кафедрой, к.ф.-м.н.,  
доцент

\_\_\_\_\_ Н.М. Япарова  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Математическое моделирование неустойчивости в химически  
реагирующей системе

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–090401.2019.512.ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент  
\_\_\_\_\_ /Л.А. Прокудина  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Автор работы  
Студент группы КЭ-230  
\_\_\_\_\_ /А.В. Решетников  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент  
\_\_\_\_\_ /С.У. Турлакова  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Челябинск 2019

## АННОТАЦИЯ

Решетников А.В. Математическое моделирование неустойчивости в химически реагирующей системе.— Челябинск: ЮУрГУ, КЭ-230, 72 с., 17 ил., библиогр. список – 50 наим.

В представленной работе производится исследование реакции Белоусова–Жаботинского. Смоделирована химически реагирующая система (орегонатор). Показаны изменения ее стационарного состояния и режима колебаний при отсутствии внешнего воздействия. Определены значения стехиометрического коэффициента, для которых данная система с диффузионным типом связи неустойчива. Также определена зависимость времени выхода на колебательный режим при различных значениях стехиометрического коэффициента.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	8
1.1. Химически реагирующие системы.....	8
1.2. Физическое моделирование.....	11
1.3. Математическое моделирование .....	12
1.3.1. Стохастические модели .....	13
1.3.2. Статистические модели .....	14
1.3.3. Детерминированные модели.....	16
1.3.4. Идентификация моделей .....	20
1.3.5. Задачи математического моделирования химических процессов .	22
1.4. Математическое моделирование в MATLAB.....	26
1.4.1. Оценка и оптимизация моделей.....	26
1.4.2. Симуляция модели .....	27
1.4.3. Построение моделей на основании научных принципов.....	27
1.4.4. Разработка моделей с экспериментальными данными .....	28
1.4.5. Разработка моделей для различных предметных областей .....	28
1.5. Выводы по разделу.....	29
2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ .....	30
2.1. Реакция Белоусова-Жаботинского .....	30
2.1.1. Эксперимент .....	33
2.1.2. Модель Жаботинского.....	35
2.1.3. Модель Жаботинского — Корзухина .....	37
2.1.4. Брюсселятор.....	37

2.1.5. Орегонатор .....	38
2.1.6. Расширенный орегонатор .....	39
2.2. Математическая модель орегонатора .....	40
2.3. Выводы по разделу .....	40
3. КОМПЬЮТЕРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ .....	42
3.1. Стационарное состояние системы .....	42
3.2. Колебательный режим .....	51
3.3. Диффузия компонентов .....	57
3.4. Выводы по разделу .....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	63
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	68

## ВВЕДЕНИЕ

С начала пятидесятих годов прошлого века, актуальна проблема, которая заключается в управлении режимом колебаний в химически реагирующих системах.

Методы исследования нелинейной устойчивости распределенных систем в химии к возмущениям из непрерывных полос волновых чисел слабо разработаны. Как следствие – множество вопросов долговременного поведения химических систем после потери устойчивости остаются не закрытыми. Так, например, все еще не исследована динамика нелинейных взаимодействий возмущений в процессах самоорганизации и турбуликации, не придуманы механизмы, позволяющие расширить спектр волновых чисел в процессе возникновения турбулентности не было найдено общих закономерностей самоорганизации и хаоса в химических и гидродинамических системах, не достаточно проанализировано влияние фазовых переходов и процессов интенсивного тепломассопереноса на развитие неустойчивости в системах физико-химической гидродинамики. Создание методов исследования долговременной эволюции физико-химических и гидродинамических систем после потери ими устойчивости является весьма актуальным.

Математическое моделирование – довольно распространенный метод описания различного рода процессов, на данный момент, как с качественной, так и с количественной сторон. Для того, чтобы связать математическую модель с реальностью, необходимо выстраивать ряд гипотез. Формулы, графические изображения, таблицы, соотношения, системы обычных или дифференциальных уравнений являются основными способами представления математической модели.

В связи с высоким уровнем развития вычислительной техники, расширяются возможности исследования химических реакций с помощью математического моделирования. Однако, химические реакции являются

довольно сложным процессом. Поэтому важной частью математического моделирования является создание математической модели, которая будет максимально точно описывать рассматриваемый процесс. Для того, чтобы были учтены все нюансы, разработкой математической модели должны заниматься только специалисты предметной области – специалисты, компетентные в области химической технологии и промышленной реализации химических и нефтехимических производств.

В зависимости от сложности процесса, могут использоваться различные подходы математического моделирования: детерминированный, в основе которого находятся фундаментальные законы, либо эмпирический, в основе которого лежит обработка экспериментально полученной информации.

Модели могут быть представлены линейными, нелинейными, дифференциальными уравнениями, уравнениями в частных производных и их системами – зависит от сложности химических процессов. В связи с этим, необходимо знать и уметь применять численные методы для их решения.

Также, для того чтобы воспользоваться вычислительной техникой и решить конкретную задачу, связанную с моделированием химической реакции, нужно обладать навыками работы с каким-либо современным языком программирования, а также уметь работать в соответствующей среде.

На данный момент разработано и составлено довольно много математических моделей для химически реагирующих систем. Эти модели достаточно точно описывают реакции, однако, многие модели все еще не исследованы. Актуальность работы заключается в исследовании химически реагирующей системы, чтобы получить больше информации о ее стационарных состояниях и колебательных режимах в ней.

В представленной работе производится исследование раствора (реакция Белоусова–Жаботинского). С его помощью возможно деформировать области существования колебаний и получать колебательные режимы при условиях, где отсутствует облучение или внешнее воздействие. В ходе экспериментов были

получены сложные режимы колебаний, которые можно наблюдать в коротких интервалах изменений параметров. Подобные результаты невозможно получить при помощи подбора реагентов.

Цель выпускной квалификационной работы заключается в моделировании орегонатора при учете диффузии компонентов и при отсутствии внешнего воздействия на систему. Необходимо подобрать математическую модель химически реагирующей системы, рассчитать ее стационарные состояния при различных значениях стехиометрического коэффициента. После этого нужно изучить колебательные режимы.

# 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Моделирование в химической технологии – метод исследования химико-технологических процессов или систем путем построения и изучения их моделей, которые отличаются от объектов моделирования масштабами или физической природой происходящих в них явлений, но достаточно точно отображающих представляющие интерес свойства этих объектов. Моделирование используют для решения различных задач, важнейшими из которых являются:

- исследование новых процессов;
- проектирование производств;
- оптимизация отдельных аппаратов и технологических схем;
- выявление резервов мощности и отыскание наиболее эффективных путей модернизации действующих производств;
- оптимизация планирование производств;
- разработка автоматизированных систем управления проектируемыми производствами;
- построение автоматизированных систем научных исследований.

Моделирование основано на свойстве подобия разных объектов, которое может быть физическим и математическим. Процессы в физически подобных объектах имеют физическую природу. В математически подобных объектах процессы описываются одинаковыми уравнениями.

## 1.1. Химически реагирующие системы

Химические реакции — это один из этапов химико-технологического процесса. В реагирующей системе обычно происходит несколько последовательных либо параллельных химических реакций, которые приводят к образованию какого-либо нового основного продукта, а также некоторые побочные реакции между основными исходными веществами или примесями,



наличие которых в исходном сырье необходимо. В итоге, помимо основного, образуются различные побочные продукты – материалы, имеющие различные предназначения, либо отходы или отбросы производства, то есть продукты реакции, которые не имеют значительной ценности и не находящие какого-либо применения в хозяйстве. Побочные продукты и отходы производства могут быть образовываться при основной реакции вместе с целевым продуктом, а также вследствие побочных реакций между основными и исходными веществами или примесями. Чаще всего, в ходе анализа производственного процесса увеличиваются не все реакции, а только те, которые обладают определяющим влиянием на количество и качество получаемого целевого продукта.

Существует большое количество признаков, по которым возможно различать химические реакции:

- По наличию границы раздела фаз – химическая реакция, которая протекает в пределах одной фазы называется гомогенной химической реакцией. Реакция, протекающая на границе раздела фаз – гетерогенная химическая реакция.

- По изменению степеней окисления реагентов – в случае, когда в процессе реакции происходит изменение степеней окисления реагентов, реакции называют окислительно-восстановительными.

- По тепловому эффекту реакции – все химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии. Существуют экзотермические и эндотермические реакции, в ходе которых происходит выделение и поглощение тепла соответственно.

- По типу превращений реагирующих частиц – реакции всегда сопровождаются поглощением или выделением энергии, изменением окраски реакционной смеси и так далее.

- По направлению протекания – существуют необратимые и обратимые реакции.

- По признаку участия катализаторов – если реакция протекает в присутствии катализаторов, ее называют каталитической, иначе –

некаталитической.

При исследованиях механизма различных химических реакций и процессов радиоактивные индикаторы нашли особенно широкое применение. Обычно применяемые в химии уравнения реакций чаще всего определяют только начальное и конечное состояние реагирующей системы и не дают никаких сведений об истинном течении процесса. Даже самые простые реакции большей частью идут через ряд быстро чередующихся ступеней с образованием неустойчивых или короткоживущих промежуточных продуктов.

Множество молекулярных свойств, которые интересны с точки зрения химии, зависят от разности энергий. Например, спектральные переходы определяются разностью энергий между различными состояниями одной и той же молекулы. Теплоты реакций включают разности полных энергий реагентов и продуктов. Расчетное определение молекулярной структуры сводится к вычислению полной энергии молекулы как функции ее изменяемых структурных параметров, например, таких как длины связей или валентные углы, а также нахождению минимума энергии.

Расчеты энергий активации химических реакций включают вычисление полной энергии реагирующей системы вдоль пути реакции. В любых таких приложениях погрешности вычисления абсолютных энергий, как правило, компенсируют друг друга, если индивидуальные расчеты выполняются с одинаковой совокупностью приближений. Это дает возможность получать результаты для разностей энергий, которые имеют большую абсолютную точность, чем полные энергии в индивидуальных расчетах.

Вычислительная квантовая химия позволяет получать полезные результаты во всех упомянутых выше областях применения, несмотря на все используемые ею приближения.

## 1.2. Физическое моделирование

Метод сводится обычно к изучению моделей, которые отличаются от объекта моделирования масштабами, например, лабораторные и промышленные реакторы. В основе физического моделирования лежат подобию теория и анализ размерностей.

Необходимым условием физического моделирования является равенство в объекте и его модели критериев подобию, представляющих собой определенные безразмерные комбинации различных физических величин, оказывающих влияние на параметры объекта и модели. На практике обеспечить указанное условие в случае равенства нескольких критериев подобию чрезвычайно трудно, если только не делать модель тождественной объекту моделирования. Поэтому используется приближенное физическое моделирование, при котором второстепенные процессы, происходящие в объекте, либо не моделируются совсем, либо моделируются приближенно. Например, массообменная тарельчатая колонна моделируется насадочной лабораторной колонкой; при этом подобие гидродинамической обстановки в объекте и модели игнорируется, а моделируется лишь разделительная способность аппарата, определяемая термодинамическими закономерностями межфазного равновесия.

Достоинства физического моделирования:

- возможность изучения объектов с меньшими затратами (сырья, энергии, времени);
- возможность исследования объектов, в которых физико-химическая сущность процессов мало изучена;
- возможность проведения на модели измерений, слишком сложных на объекте моделирования.

Недостатки метода:

- возможность проявления собственных свойств модели вследствие несоответствия критериев подобия объекта и модели, например, различные условия перемешивания);
- необходимость применения аналогичных контрольно-измерительных приборов на модели и объекте;
- относительная сложность построения физической модели, обычно представляющей собой значительно уменьшенную копию объекта;
- трудность достоверной экстраполяции результатов на другие масштабы из-за полного отсутствия надежных критериев достоверности масштабного перехода.

Несмотря на перечисленные недостатки, физическое моделирование часто служит единственным средством исследования химико-технологических процессов, особенно мало изученных. При этом оно во множестве случаев предшествует математическому моделированию, являясь источником экспериментальных данных для построения и проверки математических моделей.

### 1.3. Математическое моделирование

Метод сводит исследование свойств объекта к изучению свойств математической модели, представляющей собой систему математических уравнений, которая отражает поведение объекта моделирования. Математическая модель дает возможность прогнозировать это поведение при изменяющихся условиях функционирования объекта моделирования. В данном случае аналогом эксперимента на модели при физическом моделировании служит вычислительный эксперимент, который проводится, как правило, на электронно-вычислительных машинах.



Рисунок 1. Математическое описание химико-технологического процесса

В зависимости от целей и исходной информации об объекте моделирования и условиях его функционирования применяют различные по форме и структуре математического описания модели. К числу наиболее распространенных типов моделей относят стохастические, статистические и детерминированные.

### 1.3.1. Стохастические модели

Данный вид моделей строится на основе вероятностных представлений о процессах в объекте моделирования и позволяют прогнозировать его поведение путем вычисления функций распределения вероятностей для переменных, характеризующих исследуемые свойства (при заданных функциях распределения вероятностей входных и возмущающих переменных).

Важнейшая область применения стохастических моделей – моделирование больших систем: крупных агрегатов, химико-технологических процессов, производств, предприятий и других. При этом указанные модели используют для

анализа функционирования объектов в условиях случайных возмущений, для решения сложных задач календарного планирования работы предприятия, исследования возможных последствий непредсказуемых аварийных отказов технологического оборудования, выявления наиболее эффективных схем резервирования для повышения надежности химического производства в целом.

### 1.3.2. Статистические модели

Эти модели строятся на основе экспериментальных данных, полученных на действующем объекте в условиях влияния на него случайных возмущений, и представляют собой системы соотношений, которые связывают значения выходных и входных переменных объекта. Вид этих соотношений обычно задается априорно, и определению подлежат лишь значения некоторых параметров в принятых зависимостях. Наиболее распространена зависимость, задаваемая в форме полинома степени не более 2.

При определении параметров этих моделей необходимо использовать аппарат математической статистики, поскольку на результаты экспериментов и измерений, как правило, накладываются случайные ошибки, а также действие неучтенных факторов.

В случае построения статистической моделей на основе данных, которые найдены в пассивных экспериментах, где регистрация значений входных и выходных переменных осуществляется без какого-либо вмешательства в процесс, рассчитываемые параметры моделей оказываются, как правило, статистически зависимыми, то есть коррелированными. Это значительно усложняет точную интерпретацию полученных результатов экспериментов и ограничивает прогнозирующие возможности модели. Более надежные данные могут быть получены, если допустимо планомерное варьирование входных переменных в желаемых пределах путем применения специальных решений, или

планов, например, ортогональных, обеспечивающих статистическую независимость определяемых параметров моделей.

Этапы общей процедуры построения любой статистической модели:

1. расчет их параметров,
2. проверка значимости найденных значений параметров,
3. проверка адекватности полученной модели объекту.

Для проверки значимости параметров и адекватности модели обычно используют статистические критерии проверки гипотез. Если какой-либо параметр модели при проверке оказывается незначимым, то его значение в уравнениях модели полагают равным нулю, что приводит к соответствующему упрощению модели.

Адекватность математической модели изучаемого объекта проверяется путем сравнения экспериментальных данных, полученных на объекте, и результатов моделирования с привлечением методов статистической проверки гипотез. В качестве критериев адекватности чаще всего используют квадратичные выражения, характеризующие отклонения опытных данных от расчетных.

Численное значение критерия адекватности само по себе, однако, еще не дает возможности сделать какое-либо заключение об адекватности модели и должно быть обязательно соотнесено со всеми статистическими оценками измерений на объекте моделирования. Если в результате проверки адекватности модель оказывается неадекватной, это означает, что какие-то существующие входные переменные, оказались не включенными в модель или точность экспериментальных данных недостаточна для установления искомой зависимости.

Достоинством статистических моделей является возможность применения к объектам с неизвестными механизмами происходящих в них процессов, а также в случае больших систем, детальное описание которых вызывает серьезные математические трудности.

Недостатки статистических моделей:

- сложность обобщения получаемых результатов даже при изучении однотипных объектов, невозможность обоснованной экстраполяции свойств модели за пределы измеренной области изменения входных переменных,
- трудность построения таких моделей для нестационарных объектов с большим временным запаздыванием реакции на входные возмущения.

Важнейшие области применения статистических моделей – планирование оптимальных условий экспериментов и описание функционирования отдельных аппаратов или участков производства для решения сложных задач управления и оптимизации.

### 1.3.3. Детерминированные модели

Данные модели строятся на основе математически выраженных закономерностей, описывающих физико-химические процессы в объекте моделирования. Они позволяют однозначно находить значения переменных, которые характеризуют представляющие интерес свойства объекта, для любой заданной совокупности значений входных переменных и конструктивных параметров объектов моделирования и являются основой для решения задач масштабного перехода. Для вычислительных экспериментов с детерминированными моделями реальных объектов, как правило, требуются средства вычислительной техники. При этом особое внимание должно уделяться разработке эффективных алгоритмов решения системы уравнений математического описания.

Для большинства процессов химической технологии характерно наличие взаимодействий потоков веществ, в которых возможны также химические превращения. Поэтому в основу математического описания, как правило, кладутся уравнения балансов масс и энергии в потоках, записанные с учетом их гидродинамической структуры.



Уравнения гидродинамики реальных потоков, как правило, чрезвычайно сложны и имеют очень сложные граничные условия, например, уравнения Навье - Стокса. Это приводит к необходимости использовать в описании конкретных потоков упрощенные описания гидродинамики на основе идеализированных моделей – идеального смешения, идеального вытеснения и промежуточной, которая в большинстве случаев более близка к реальным условиям.

В тех случаях, когда и диффузионная модель неудовлетворительна, приходится применять более сложные комбинированные модели, определяющие структуру потока как некоторое сочетание указанных идеальных моделей. При наличии в процессе нескольких потоков веществ, а также потоков, состоящих из нескольких фаз, например, газ - жидкость, жидкость - твердое и тому подобное, для каждого потока и для каждой фазы обычно записываются свои уравнения гидродинамики.

Уравнения балансов масс и энергии, записанные с учетом принятых гидродинамических моделей потоков, включают источники вещества и энергии в потоках, интенсивность которых определяется конкретными физико-химическими процессами, происходящими в объекте моделирования. Поэтому в состав математического описания входят также уравнения для скоростей химических реакций, массообмена, теплообмена и других.

Кроме того, математическое описание включает теоретические, полуэмпирические или эмпирические соотношения, характеризующие различные зависимости, например, теплоемкости от состава потока, коэффициент массопередачи от скоростей потоков фаз и так далее.

При построении детерминированной модели важное значение имеет разумное сочетание требуемой сложности модели с допустимыми упрощениями. Слишком сложное математическое описание, учитывающее множество, возможно, второстепенных факторов и явлений, может оказаться неприемлемым из-за необходимости выполнения огромного объема вычислений при решении входящих в него уравнений. А наоборот, слишком упрощенное математическое

описание может привести к принципиально неправильным выводам о свойствах объекта моделирования.

Алгоритм решения системы уравнений математического описания, реализующий возможность проведения вычислительных экспериментов с математической моделью, существенно зависит от типа входящих в нее уравнений. Последний, в свою очередь, определяется принятыми исходными допущениями и задачами вычислительного эксперимента. Принято различать стационарные и нестационарные модели, в которых параметры не изменяются и изменяются во времени, соответственно. Кроме того, принято выделять модели с распределенными и сосредоточенными параметрами, соответствующим изменяющимся и не изменяющимся в пространстве. Основу математического описания стационарных моделей с сосредоточенными параметрами составляют системы, в которых отсутствуют дифференциальные уравнения, поскольку переменные модели не зависят от пространственных координат и времени. Обыкновенные дифференциальные уравнения используют в моделях для описания нестационарных режимов в объектах при допущении сосредоточенности параметров или для описания стационарных режимов в объектах с параметрами, распределенными только по одной координате. Это отвечает зависимости переменных модели от одной пространственной координаты либо от времени.

Для математического описания различных нестационарных режимов объектов моделирования, характеризующихся распределенными параметрами, а также стационарных режимов в случае распределенности более чем по одной координате, как правило, применяют дифференциальные уравнения в частных производных. В последних искомые переменные являются функциями нескольких независимых переменных, что и определяет возможность применения этих уравнений для объектов рассматриваемого класса.

Методы прикладной математики позволяют решать широкий круг задач вычислительного эксперимента. С помощью этих методов для любой задачи

составляют алгоритм ее решения – набор инструкций, определяющих последовательность операций, которые позволяют из исходных данных получить искомый результат. При построении конкретного алгоритма, как правило, используют специфические особенности решаемой задачи для создания эффективных, обычно итерационных, схем решения, в которых общие методы применяют для решения подзадач отдельных этапов общего алгоритма. Например, при построении достаточно полной детерминированной модели тарельчатой колонны для ректификации многокомпонентной смеси используют математическое описание, в которое включают уравнения материальных балансов компонентов смеси для всех тарелок колонны, кипятильника и конденсатора; уравнения тепловых балансов для тех же элементов; уравнения, определяющие разделительную способность тарелок; описание условий парожидкостного равновесия; соотношения для расчета энтальпий потоков жидкости и пара.

В общем случае решение полной системы уравнений математического описания сводится к решению системы нелинейных уравнений высокого порядка относительно неизвестных значений переменных, например концентраций компонентов, потоков пара и жидкости на каждой тарелке и тому подобное. Выбор алгоритма решения задачи в значительной степени обуславливает объем памяти ЭВМ, необходимый для реализации алгоритма. Так, для случая ректификации смеси 5 компонентов в колонне с 50 тарелками необходимо размещать в памяти ЭВМ более 500 тысяч чисел, что и определяет класс машины, которую можно использовать для решения этой задачи. Вместе с тем, для рассматриваемой системы уравнений описания можно предложить достаточно эффективные алгоритмы, сводящие решение этой нелинейной системы к специальной итерационной процедуре. Необходимый объем памяти ЭВМ при этом значительно сокращается и для приведенного примера не превышает 800 чисел.

#### 1.3.4. Идентификация моделей

При неудовлетворительной адекватности априорно построенной математической модели решается задача ее идентификации – уточнения заданных приближенно значений параметров и, возможно, вида некоторых зависимостей, включенных в состав математического описания. Методы идентификации математических моделей отличаются большим разнообразием, и выбор самого подходящего из них в каждом конкретном случае существенным образом определяется объектом моделирования, а также имеющимися в распоряжении исследователя ресурсами. При этом учитывают возможность постановки не реализуемых по разным причинам на самом объекте исследования специальных экспериментов на физических моделях, возможность использования для коррекции результатов опытов, полученных на объекте моделирования при проверке адекватности модели и так далее. Задача идентификации модели обычно сводится к задаче минимизации критерия адекватности объекту путем подбора подходящих значений уточняемых параметров и вида вызывающих сомнение зависимостей. При этом решение задачи минимизации принятого критерия адекватности, рассматриваемого как фиксация параметров математической модели, как правило, представляет собой достаточно трудную вычислительную задачу. Последняя осложнена специфически "овражным" характером минимизируемой функции и, следовательно, большим объемом необходимых вычислений.

Важнейшие области применения детерминированных моделей – моделирование и оптимизация действующих аппаратов и производств, проектирование новых производств и предприятий, разработка систем автоматизированного управления аппаратами и производствами, автоматизация научного эксперимента. При моделировании и оптимизации действующих производств и предприятий обычно прежде всего решается задача построения в достаточной мере адекватной математической

модели объекта исследования. С этой целью максимально используются экспериментальные данные, получаемые на действующих установках при их нормальной эксплуатации, особенно при отклонениях от регламентного технологического режима. Идентификация математических моделей, как правило, ведется путем минимизации соответствующего критерия адекватности. Последовательность выработка оптимальных решений для моделируемого процесса производится с использованием методов оптимизации. Применение детерминированных моделей при проектировании новых производств наиболее эффективно при наличии в достаточной мере адекватных моделей входящих в него процессов.

При этом формально математически задача проектирования эквивалентна задаче идентификации математической модели минимизацией критерия адекватности с тем отличием, что уточняются конструктивные и режимные параметры установок для достижения минимальных отклонений от заданных проектных показателей. Если адекватные модели проектируемых установок отсутствуют, то для их получения необходимы соответствующие экспериментальные исследования.

Разработка систем автоматизированного управления (САУ), как и проектирование, требует адекватных математических моделей, при том, не обязательно детерминированных. Обычно рассматриваются два аспекта этой задачи – синтез структуры САУ и определение параметров ее настройки в зависимости от условий работы. При использовании в составе САУ средств вычислительной техники для выработки стратегии управления часто применяют математические модели технологических установок. Для повышения точности САУ используют так называемые адаптивные модели, параметры которых подстраиваются, по заданной оценке адекватности при эксплуатации системы. В задачах автоматизации эксперимента физической и математической модели, по существу, объединяются в одной опытной установке, целевое назначение

которой – получение достаточно адекватной математической модели исследуемого процесса с минимальными затратами сырья, энергии и времени.

### 1.3.5. Задачи математического моделирования химических процессов

Математическое моделирование химических процессов на электронных машинах позволяет сократить в несколько раз путь от лаборатории к заводу. Это имеет огромное значение для ускоренного развития химической промышленности и связанных с ней отраслей народного хозяйства. При этом открывается также путь к автоматическому контролю и регулированию технологических процессов. Машина сама на основании информации многочисленных датчиков анализирует обстановку и автоматически изменяет нужные параметры.

Задачами математического моделирования химических процессов являются:

- построение замкнутого описания процессов, протекающих в системе реагирующих веществ;
- численное решение полученных уравнений.

Основной метод получения уравнений – задание оператора эволюции системы за бесконечно малый промежуток времени. Дифференциальные уравнения появляются тогда, когда за малый промежуток времени возможны конечные изменения состояний.

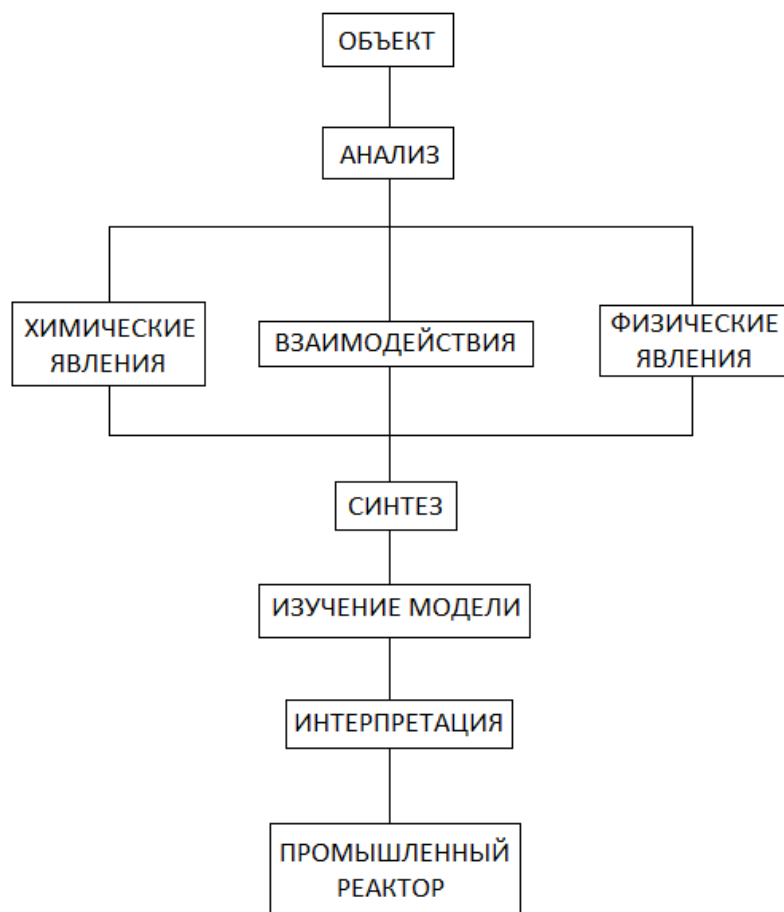


Рисунок 2. Схема математического моделирования химических процессов

Теория математического моделирования химических процессов и реакторов зародилась и получила широкое развитие в последние 25 лет, и за этот период применение методов моделирования позволило сократить сроки разработки новых катализаторов, процессов, реакторов.

Одной из основных задач математического моделирования химических процессов является построение кинетической модели и определение констант скоростей реакции. В случае, если в эксперименте измеряются концентрации всех веществ, задача определения констант успешно решается с использованием методов линейного программирования. В случае гетерогенных каталитических реакций измерение концентраций промежуточных веществ, как правило, в настоящее время не проводится. Для восполнения этого пробела применяется метод квазистационарности.

В работе Елохина В. А. «Математическое моделирование неустойчивых режимов в физической химии и физико-химической гидродинамике» были разработаны различные методы редукции математических моделей в химически реагирующей и гидродинамической системе к нелинейному параболическому уравнению. Также в работе был найден полный вид уравнения Гинзбурга-Ландау при развитии неустойчивостей в неоднородных химических системах. Было уделено внимание динамике процессов самоорганизации случайных полей возмущений в автокаталитической реакции с диффузией при смене устойчивости.

В целом, учет продольного переноса вещества при математическом моделировании химических процессов должен быть неизменным условием. Пренебрежение им и переход к идеальным моделям можно сделать лишь в тех случаях, когда доказано, что его влияние на скорость процесса в данных условиях не выходит за пределы экспериментальных и расчетных погрешностей.

Результаты, полученные в области теоретической гидромеханики псевдооживленного слоя, могут быть использованы не только при математическом моделировании химических процессов, но. Например, Куний и Левеншпиль использовали предложенную ими модель движения газа в слое и массообмена пузырей с плотной фазой слоя для расчета процессов теплообмена и массообмена.

Инвариантность математического описания химического процесса к масштабам реактора достигается через инвариантность описаний каждого из физических и химических явлений, другими словами, математическое моделирование химического процесса как единого целого идет через отдельное изучение его химических, массообменных, теплообменных и гидродинамических явлений с составлением математического описания для каждого из них, инвариантного к масштабам реактора.

Определение константы скорости и выяснение вида кинетического уравнения химического процесса имеет большое практическое значение для



проектирования промышленных установок с использованием так называемого метода математического моделирования химических процессов.

Поэтому возникает острая необходимость в интеграции научных вопросов химической технологии, обобщающую роль играет математическое моделирование. Математическое моделирование химических процессов и реакторов требует совместной работы большого числа специалистов: по катализаторам, кинетике, математике, электронно-вычислительной технике, автоматике, процессам и аппаратам химической технологии, конструкторов и Инженеров-технологов с производственным опытом. Их усилия объединяются в комплексных бригадах единством подхода на основе метода математического моделирования. Математическое моделирование является одновременно организующей, объединяющей силой и содействует развитию идей и методов решения проблем по созданию оптимальных реакторов.

При переходе от масштабов лабораторных или стендовых установок к масштабу производственных агрегатов возникают серьезные затруднения, если условия подобия модели и проектируемого реактора, а также условия поперечной равномерности реагирующего потока не соблюдаются. Применение методов физического и особенно математического моделирования химических процессов открывает пути решения подобных задач, однако современное состояние теории моделирования и масштабирования пока ограничивает ее возможности сравнительно простыми объектами.

Подобные модели могут быть использованы и при математическом моделировании неизотермических химических процессов в псевдооживленном слое. Есть работы, в которых двухфазная модель Роу и Партриджа была распространена на случай неизотермической химической реакции в псевдооживленном слое.

Проектирование, эксплуатация, научные исследования в настоящее время невозможны без применения вычислительной техники. В связи с этим ведутся интенсивные работы по алгоритмизации расчетов, математическому

моделированию химических процессов и разработке программ задач теории эксперимента, интенсификации процессов химической технологии.

## 1.4. Математическое моделирование в MATLAB

Математическое моделирование необходимо для понимания и точного предсказания поведения сложных систем.

Эти модели позволяют решать очень важные задачи, например, с помощью моделирования становится возможно:

- спрогнозировать поведение системы при различных условиях;
- оптимизировать систему;
- спроектировать систему управления;
- описать реакцию системы и многое другое.

Для моделирования химической реакции был выбран продукт компании MathWorks, а именно MATLAB. Он поддерживает как числовой, так и символьный подход к моделированию, обеспечивает аппроксимацию данных, расчёт статистик, оптимизацию, решение обыкновенных дифференциальных уравнений и дифференциальных уравнений в частных производных, дифференциальные и интегральные исчисления и прочие ключевые математические инструменты.

### 1.4.1. Оценка и оптимизация моделей

После окончания разработки модели необходимо провести исследования, проверить ее работоспособность при различных условиях. Для этого в среде MATLAB существуют средства работы с результатами таких исследований, возможность их визуализации, оптимизации. Также пользователь может автоматически создавать документацию и совместно использовать полученную модель.

Для построенной модели есть возможность провести оптимизацию параметров и проверить относительно реальной системы. С помощью инструментов MathWorks для оптимизации возможно уточнять модель существующей системы или оптимизировать поведение новой, настраивая ее расчётные параметры для удовлетворения конкретных критериев эффективности.

#### 1.4.2. Симуляция модели

Симуляция модели позволяет спрогнозировать поведение системы в различных условиях или проверить модель, сравнив результаты исполнения с тестовыми данными. Инструменты MATLAB упрощают управление всеми аспектами исполнения модели. Разработчик получает возможности:

- Определять условия моделирования используя техники планирования эксперимента, распределения вероятностей и другие тестовые векторы;
- Выполнять моделирование с использованием различных численных методов и параллельных вычислений;
- Проводить пост-обработку результатов, используя возможности среды MATLAB для анализа, управления и визуализации данных.

Также есть возможность документировать каждый шаг модели и результаты симуляции, а также обновлять их. Для совместного использования оптимизированных моделей и связанных приложений предназначены инструменты MathWorks по развёртыванию для настольной или Web работы.

#### 1.4.3. Построение моделей на основании научных принципов

Семейства продуктов MATLAB и Simulink позволяют создавать модели различных систем. Поддерживаются следующие типы систем:

- Линейные и нелинейные
- Статические и динамические

- Детерминированные и стохастические
- Дискретные и непрерывные

Различные среды моделирования позволяют выбирать способ описания системы. Система может быть описана программно, символично, при помощи блок-схем или машин состояния.

#### 1.4.4. Разработка моделей с экспериментальными данными

Лучший способ обеспечить точность модели – выбрать подходящую для экспериментальных или статистических данных технику моделирования. Если известно влияние различных параметров на поведение системы, стоит использовать средства статистики и аппроксимации данных (например, для создания линейной, нелинейной регрессионной моделей или какой-либо другой). Если факторы, влияющие на выходные параметры системы, неизвестны, рекомендуется применять непараметрические техники, такие как нейронные сети и идентификацию системы.

Для создания модели можно использовать различные подходы, базирующиеся на основных принципах работы объекта. Например:

- Использование символьных вычислений для получения уравнений и аналитических моделей, описывающих вашу систему
- Создание блок-схем сложных комбинированных систем
- Использование методов конечных элементов для систем, описываемых дифференциальными уравнениями в частных производных.

#### 1.4.5. Разработка моделей для различных предметных областей

При помощи продуктов MathWorks можно создавать математические модели для использования в различных сферах деятельности:

- вычислительные финансы: оптимизация портфеля, оценка рисков, экономическое прогнозирование;

- физическое моделирование: моделирование механических, электрических, гидравлических систем, моделирование трансмиссии;
- автомобилестроение: моделирование и калибровка силовых агрегатов;
- вычислительная биология: анализ экспрессии генов, анализ последовательностей, моделирование метаболизма;
- аэрокосмические системы: моделирование окружающей среды и аэродинамики.

### 1.5. Выводы по разделу

В разделе было описано что такое химически реагирующие системы. Были определены положительные и отрицательные стороны физического и математического моделирования. Рассмотрены различные виды моделей математического моделирования, а также их плюсы и минусы. В том числе были описаны причины, по которым была выбрана среда программирования MATLAB для проведения экспериментов с математической моделью химически реагирующей системы.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Среди большого числа колебательных химических и биохимических реакций наиболее известным является класс реакций, впервые открытых российским ученым Б.П. Белоусовым.

В изучение подобных реакций большой вклад также внес А.М. Жаботинский, в связи с чем в мировой литературе они известны под названием «BZ-реакции». Реакция Белоусова-Жаботинского стала базовой моделью для исследования процессов самоорганизации, включая образование неоднородных по пространству распределений концентраций реагирующих веществ, распространение пятен, спиральных волн и других автоволновых процессов.

В 1951 году Борис Павлович Белоусов открыл и экспериментально исследовал химическую реакцию окисления лимонной кислоты броматом, катализируемой ионами металлов в кислой среде. Возникающий в этой реакции колебательный режим с периодической сменой окраски стал классическим примером химически реагирующей системы. На данный момент, объединяют целый класс схожих химических систем, которые близки по механизму, но различаются используемыми катализаторами, органическими восстановителями.

Рассмотрим существующие методы и модели данной реакции.

### 2.1. Реакция Белоусова-Жаботинского

Реакция Белоусова–Жаботинского – это класс химических реакций, которые протекают в колебательном режиме, при котором такие параметры реакции, как например, цвет, температура, концентрации компонентов, и другие, периодически изменяются и образуют сложную пространственно-временную структуру реакционной среды.

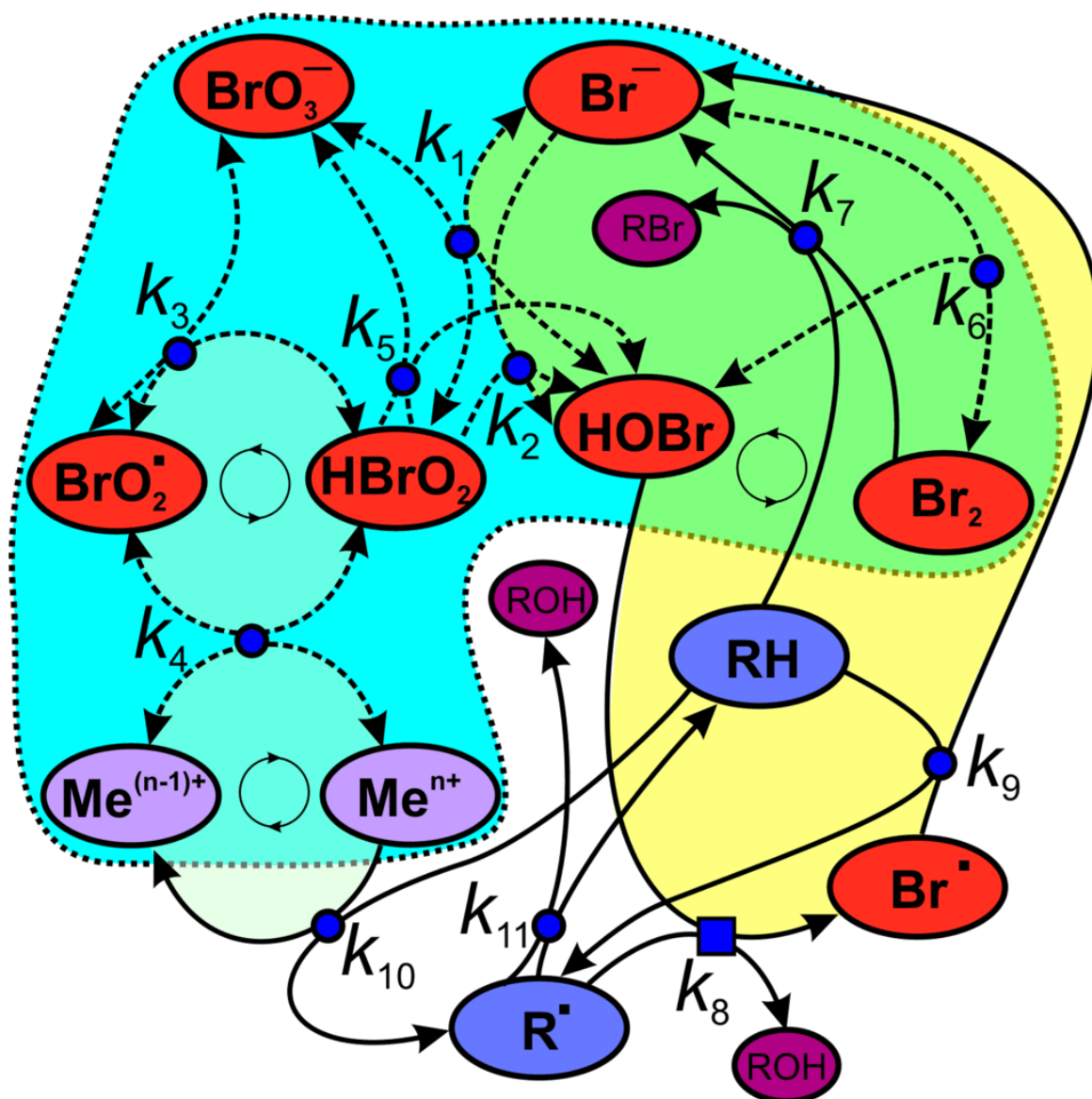


Рисунок 3. Графическая схема механизма реакции Белоусова-Жаботинского

На данный момент, под этим названием объединяют целый класс схожих химических систем, которые близки по механизму, но различаются используемыми катализаторами, органическими восстановителями.

При различных условиях данные системы демонстрируют очень сложные формы поведения: колебания варьируются от регулярных периодических до хаотических. Также эти системы являются неотъемлемым объектом исследования при изучении универсальных закономерностей нелинейных систем.

Белоусов Б. П. проводил различные исследования цикла Кребса, с целью нахождения его неорганического аналога. В ходе ряда экспериментов, в 1951 году, во время окисления лимонной кислоты броматом калия в кислотной среде в присутствии катализатора – ионов церия  $\text{Ce}^{+3}$ , были обнаружены автоколебания. С течением времени изменялось течение реакции. Это было проявлено периодическим изменением цвета раствора: он изменялся с бесцветного ( $\text{Ce}^{+3}$ ) на жёлтый ( $\text{Ce}^{+4}$ ) и обратно. Данный эффект наиболее заметен в присутствии индикатора ферроина. В то время считалось, что автоколебания в химических системах невозможны, в связи с этим, открытие Белоусова встречено скептически. Однако в будущем эта статья стала одной из наиболее цитируемых в данной области химии.

Последующее исследование данной реакции происходило профессором Шинолем С. Э. Он предложил своему аспиранту Жаботинскому А. М. исследовать механизм реакции. Белоусову также было предложено принять участие в исследованиях, но предложение было отклонено. Группой Жаботинского были проведены подробные исследования реакции, в том числе и ее различные варианты, а также была составлена первая математическая модель. Основные результаты опубликовали в книге под авторством Жаботинского «Концентрационные колебания».

В 1969 году Жаботинским и его коллегами было обнаружено, что при размещении реагирующей смеси тонким плоским слоем, в ней возникнут волны изменения концентраций, которые будут заметны невооружённым глазом при присутствии индикаторов.

На данный момент существует довольно много реакций типа Белоусова — Жаботинского, такие, как, например, реакция Бриггса — Раушера.

Жаботинским было предложено первое объяснение механизма реакции и простая математическая модель, способная демонстрировать колебания. В последствии описание механизма было описано более подробно и расширено, динамические режимы, которые можно экспериментально наблюдать, включая



хаотические, были теоретически рассчитаны, а также показано их соответствие экспериментам. Список элементарных этапов реакции очень сложен. Он составляет около сотни реакций с десятками различных веществ и интермедиатов. На данный момент подробный механизм все еще неизвестен, особенно константы скоростей реакций.

### 2.1.1. Эксперимент

В замкнутом сосуде при интенсивном перемешивании после короткого индукционного периода возникают колебания концентраций  $\text{Br}^-$  и  $\text{Ce}^{+4}$ . Типичные экспериментальные кривые представлены на рис. 17.1. Начало колебаний имеет характер «жесткого возбуждения». Колебания концентрации ионов  $\text{Ce}^{+4}$ , регистрируемые на платиновом электроде, имеют постоянную амплитуду. Бромидный электрод фиксирует увеличение амплитуды, максимальное значение ее соответствует разнице концентраций ионов  $\text{Br}^-$  на два порядка, форма колебаний несколько меняется с течением времени, период удлиняется до 2 мин через полтора часа. После этого амплитуда колебаний постепенно уменьшается, они становятся нерегулярными, и очень медленно исчезают.

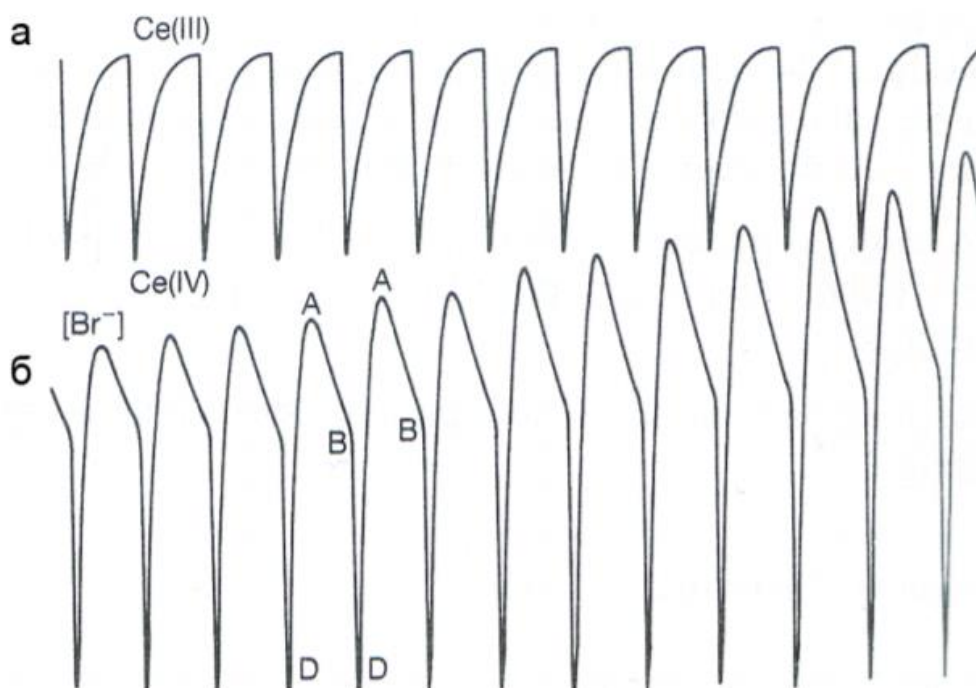
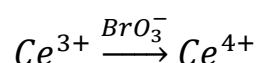
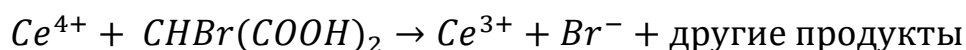


Рисунок 4. Экспериментально наблюдаемые показания, снятые с платинового электрода  $Ce^{4+}$ , (а) и электрода, регистрирующего ток ионов бромида  $Br^-$  (б)

Первая модель наблюдаемых процессов была предложена А.М. Жаботинским. Рассмотренный им цикл реакции состоит из двух стадий. Первая стадия – окисление трехвалентного церия броматом:



Вторая стадия – восстановление четырехвалентного церия малоновой кислотой:



Продукты восстановления бромата, образующиеся на первой стадии, броморируют малоновую кислоту. Получающиеся бромпроизводные малоновой кислоты разрушаются с выделением  $Br^-$ . Бромид является сильным ингибитором реакции. Схема автоколебательной реакции может быть качественно описана следующим образом. Пусть в системе имеются ионы  $Ce^{4+}$ . Они катализируют образование  $Br^-$ , который взаимодействует с частицами  $Y$  и

выводится из системы. Если концентрация  $\text{Br}^-$  достаточно велика, реакция полностью заблокирована. Когда концентрация ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в результате реакции уменьшится до порогового значения, концентрация  $\text{Br}^-$  падает, тем самым снимается блокировка реакции. Скорость реакции возрастает, и возрастает концентрация  $\text{Ce}^{4+}$ . При достижении верхнего порогового значения  $\text{Ce}^{4+}$  концентрация  $\text{Br}^-$  также достигает больших значений, и это приводит снова к блокировке реакции, и так далее.

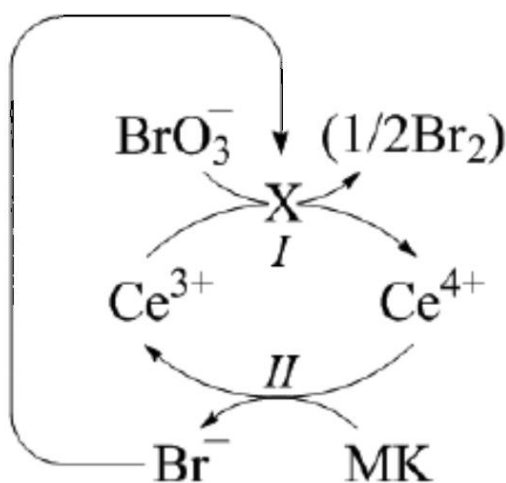


Рисунок 5. Схема автокаталитической реакции окисления малоновой кислоты

### 2.1.2. Модель Жаботинского

Модель, предложенная В.М. Жаботинским для описания процесса включает три переменных: концентрацию ионов  $\text{Ce}^{4+}$  –  $x$ , концентрацию автокатализатора первой стадии – промежуточный продукт восстановления бромата до гипобромита –  $y$ , и концентрацию бромидов – ингибитора первой стадии  $z$ . Схема процессов представлена на рисунке.



### 2.1.3. Модель Жаботинского — Корзухина

Первой моделью реакции Белоусова — Жаботинского была модель, которая носит название Жаботинского — Корзухина. Она была создана в 1967 при подборе эмпирических соотношений, правильно описывающих колебания в системе. В её основе лежит консервативная модель Лотки — Вольтерры.

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1X_1(C - X_2) - k_0X_1X_3,$$

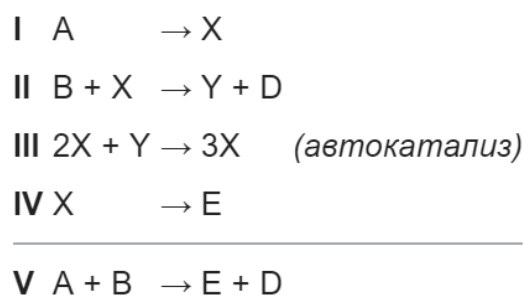
$$\frac{dX_2}{dt} = k_1X_1(C - X_2) - k_2X_2,$$

$$\frac{dX_3}{dt} = k_2X_2 - k_3X_3$$

Здесь  $X_2 = [Ce^{4+}]$ ,  $C = [Ce^{4+}]_0 + [Ce^{3+}]_0$ ,  $X_1$  — концентрация автокатализатора,  $X_3 = [Br^-]$ .

### 2.1.4. Брюсселятор

Это базовая модель, которая является классическим примером автоколебательного поведения переменных в системе химических реакций, которая была предложена Пригожиным. Брюсселятор представляет собой следующую схему реакций:



Рассматриваемая схема описывается системой уравнений:

$$\frac{dx}{dt} = A - x(B + 1) + x^2y,$$

$$\frac{dy}{dt} = x(B - xy)$$

где  $A, B > 0$  – исходные вещества,  $x, y > 0$  – промежуточные вещества.

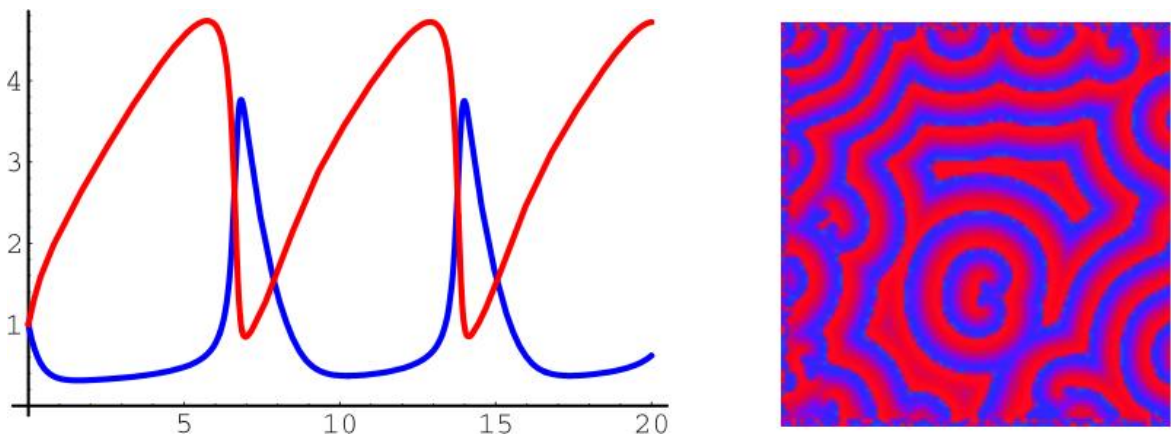
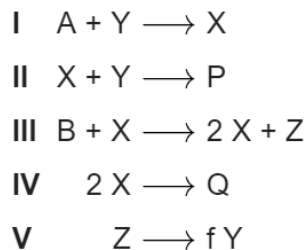


Рисунок 7. Колебательная динамика модели «брюсселятор» и моделирование с помощью ее волн.

### 2.1.5. Орегонатор

Механизм, который был предложен Филдом и Нойесом. Он является одним из самых простейших, но в то же время и наиболее популярным в работах, исследующих поведение реакции Белоусова — Жаботинского:



Соответствующая система обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][Y] - k_2[X][Y] + k_3[B][X] - k_4[X]^2,$$

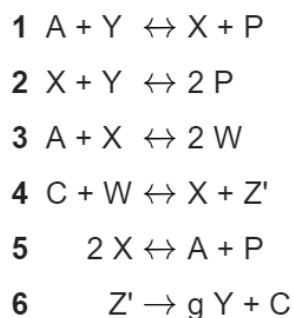
$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_1[A][Y] - k_2[X][Y] + f k_5[Z],$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_3[B][X] - k_5[Z]$$

Данная модель демонстрирует простейшие колебания, которые похожи на экспериментально наблюдаемые, но она не способна показать наиболее усложненные типы колебаний, такие, как сложнопериодические или хаотические.

#### 2.1.6. Расширенный орегонатор

Модель Шоуалтера, Нойеса и Бар-Эли. Была разработана с целью моделирования сложнопериодического и хаотического поведения реакции, чего не позволяет орегонатор. Но хаос получить в данной модели так и не удалось.



Здесь  $A - BrO_3^-$ ;  $X - HBrO_2$ ;  $Y - Br^-$ ;  $C - Ce^{3+}$ ;  $Z' - Ce^{4+}$ ;  $W - BrO_2$ ;  $P - HOBr$ .

В данной работе будем использовать модель «Орегонатор». Она является наиболее распространенной в работах, которые исследуют поведение реакции Белоусова–Жаботинского.

## 2.2. Математическая модель орегонатора

В данной работе будет рассмотрена пятистадийная модель окислительно-восстановительной реакции  $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+}$  в присутствии иона  $Br^{-1}, BrO_3^{-}$  и органических восстановителей.

Математическая модель орегонатора, которая описывает изменение во времени концентрации промежуточных продуктов  $X, Y, Z$ , представлена с помощью системы трех нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= k_1 AY - k_2 XY + k_3 BX - 2k_4 X^2 + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= -k_1 AY - k_2 XY + f k_5 Z + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + P, \\ \frac{\partial Z}{\partial t} &= k_3 BX - k_5 Z + D_Z \frac{\partial^2 Z}{\partial \xi^2},\end{aligned}\tag{1}$$

где  $X$  – концентрация бромистой кислоты  $HBrO_2$ ;

$Y$  – концентрация бромида  $Br^{-}$ ;

$Z$  – концентрация церия IV;

$A$  – бромат-ион  $BrO_3^{-}$ ;

$f$  – стехиометрический коэффициент;

$k_i$  – константы скоростей прямых реакций;

$P$  – параметр, характеризующий внешнее воздействие (в данной работе будет равняться нулю).

## 2.3. Выводы по разделу

В данном разделе рассмотрены существующие модели реакции Белоусова-Жаботинского. Исследуемой моделью выбрали модель, которая была предложена Филдом и Нойесом: она наиболее популярна в работах, которые



исследуют поведение реакции Белоусова — Жаботинского. Необходимо определить стационарные состояния системы, затем с помощью метода Рунге-Кутты исследовать ее. Также нужно изучить нелинейное развитие возмущений в орегонаторе – диффузию компонентов.

### 3. КОМПЬЮТЕРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Для исследования химически реагирующей системы – орегонатора, нужно провести ряд экспериментов. Для нахождения стационарных состояний системы, при данных входных параметрах и изменении величины стехиометрического коэффициента, рассчитаем величины концентраций компонентов реакции. Далее, с помощью метода Рунге-Кутты исследуем систему и определим время выхода на колебательный режим. Так как в подобных системах очень часто химические реакции сочетаются с диффузией компонентов, необходимо исследовать данный момент.

#### 3.1. Стационарное состояние системы

Стационарное состояние – состояние системы, при котором значения термодинамических величин – температуры, давления, химического потенциала компонента смеси, массовой скорости – во всех частях системы остаются неизменными во времени. Зависимость от времени хотя бы одной термодинамической величины служит признаком нестационарности состояния. Стационарное состояние может быть как равновесным, так и неравновесным. Неравновесным оно называется только в случае, когда между термодинамической системой и ее окружением имеют место процессы переноса, а термодинамические силы, и, как следствие, термодинамические потоки на границах системы поддерживаются постоянными.

Стационарное состояние, при котором внешними условиями удерживается постоянной одна какая-либо термодинамическая сила, называют стационарным состоянием первого порядка. В случае, когда имеется две постоянные силы, называют стационарным состоянием второго порядка, и так далее. Стационарным состоянием нулевого порядка называют равновесное состояние термодинамической системы.

Однородное стационарное состояние системы нелинейных дифференциальных уравнений (1) будет определяться следующими выражениями:

$$\begin{aligned}k_1AY_0 - k_2X_0Y_0 + k_3BX_0 - 2k_4X_0^2 &= 0, \\ -k_1AY_0 - k_2X_0Y_0 + fk_5Z_0 + P &= 0, \\ k_3BX_0 - k_5Z_0 &= 0,\end{aligned}\tag{2}$$

где  $X_0, Y_0, Z_0$  – концентрации соответствующих компонентов;

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  – константы, отвечающие за скорость реакции.

По результатам экспериментальных исследований модели Белоусова-Жаботинского (1), зададим следующие входные параметры:

$$A = 6 * 10^{-2},$$

$$B = 6 * 10^{-2},$$

$$k_1 = 8 * 10^9,$$

$$k_2 = 2 * 10^9,$$

$$k_3 = 2.1,$$

$$k_4 = 4 * 10^7,$$

$$k_5 = 10^{-4}.$$

Для данных входных параметров проведем ряд экспериментов по стационарному состоянию системы для разных значений параметра  $f$ . Результаты представлены в Таблице 1.

Стационарные решения системы

$f$	$X_0, 10^{-8}$	$Y_0, 10^{-17}$	$Z_0, 10^{-15}$
0,25	0,1969	0,0129	0,2481
0,35	0,2126	0,0195	0,2679
0,45	0,2284	0,0270	0,2878
0,55	0,2441	0,0352	0,3076
0,65	0,2599	0,0443	0,3274
0,75	0,2756	0,0543	0,3473
0,85	0,2914	0,0650	0,3671
0,95	0,3071	0,0766	0,3870
1,05	0,3229	0,0890	0,4068
1,15	0,3386	0,1022	0,4267
1,25	0,3544	0,1163	0,4465

Полученные результаты рассматривались для случая, когда внешнее воздействие на систему отсутствует ( $P = 0$ ): стационарные решения являются положительными. Это соответствует физическому смыслу автоколебательной химической реакции, описанной в системе (1). Также установили, что при росте коэффициента  $f$  значения величин  $X_0, Y_0, Z_0$  также увеличиваются (Рисунок 1,2,3). При чем, для переменных  $X_0$  и  $Z_0$  выражается линейной зависимостью, а для  $Y_0$  – нелинейной.

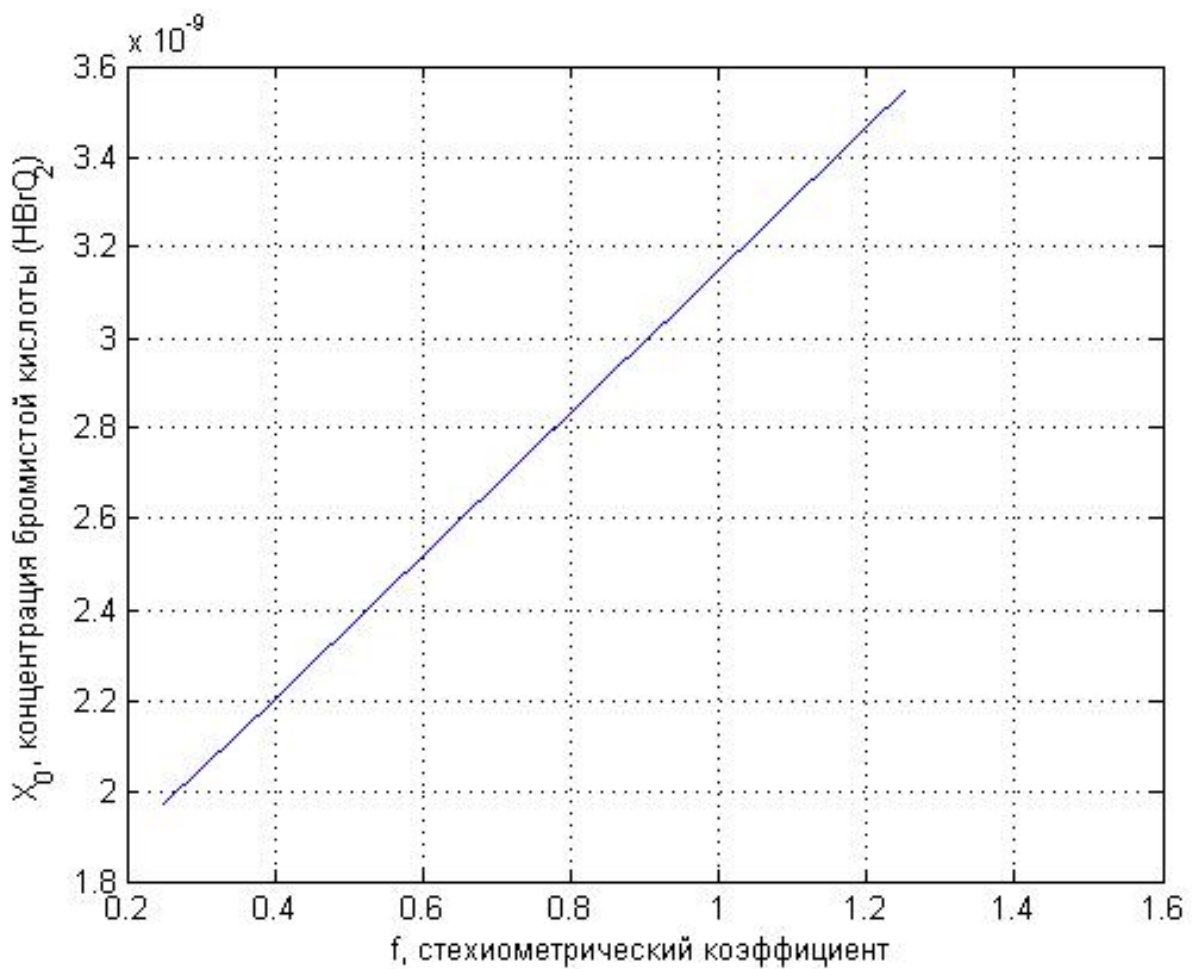


Рисунок 8 – График зависимости концентрации бромистой кислоты от  $f$

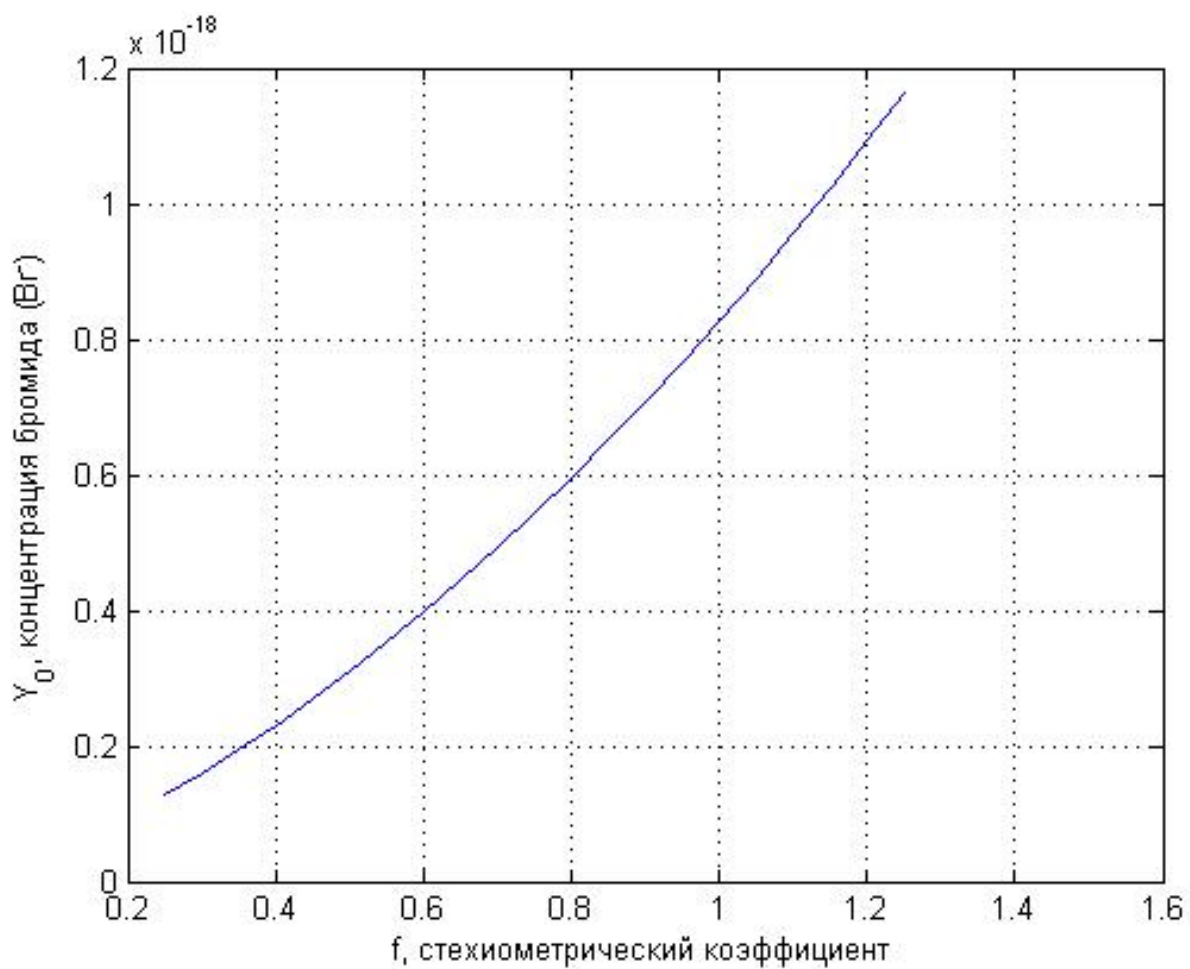


Рисунок 9 – График зависимости концентрации бромида от  $f$

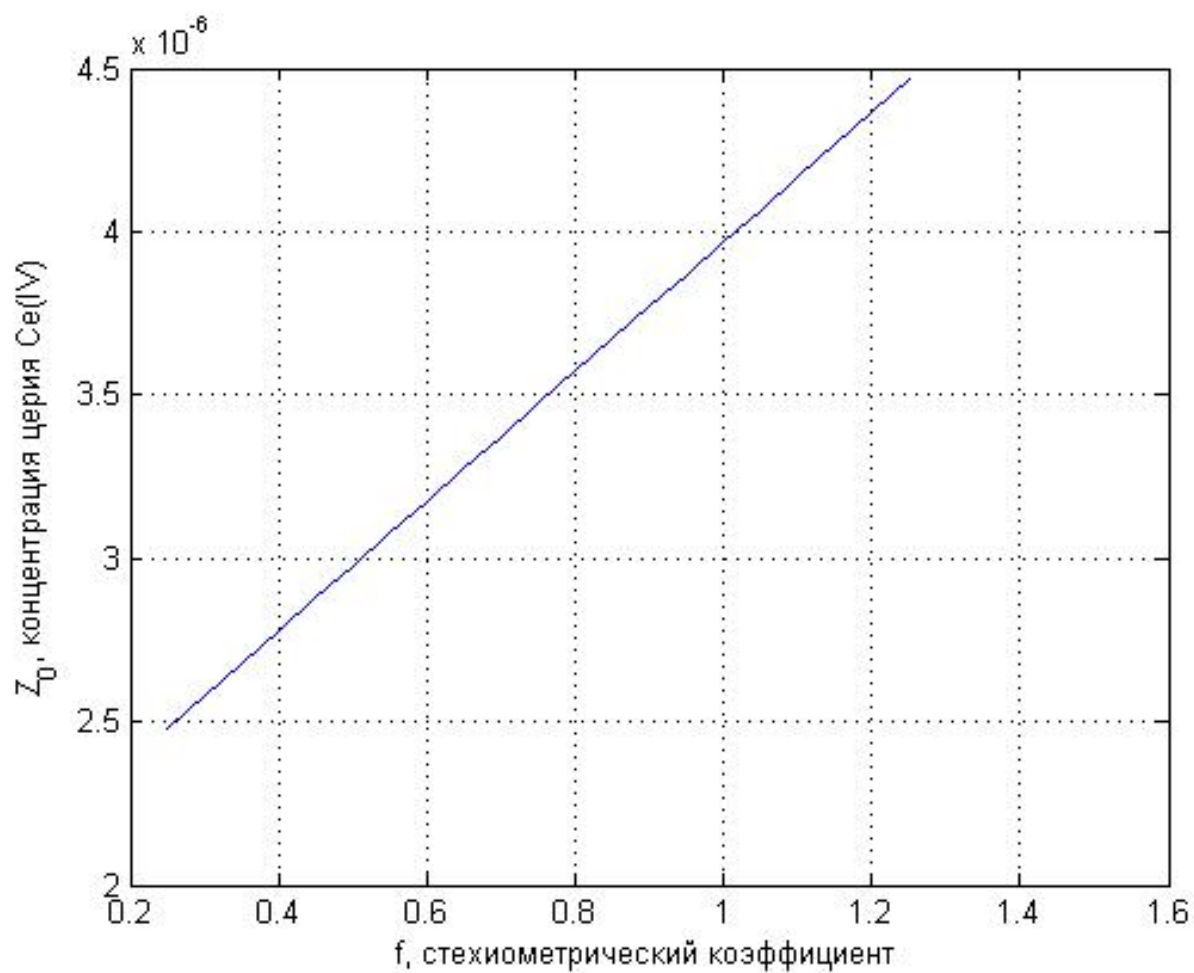


Рисунок 10 – График зависимости концентрации церия от  $f$

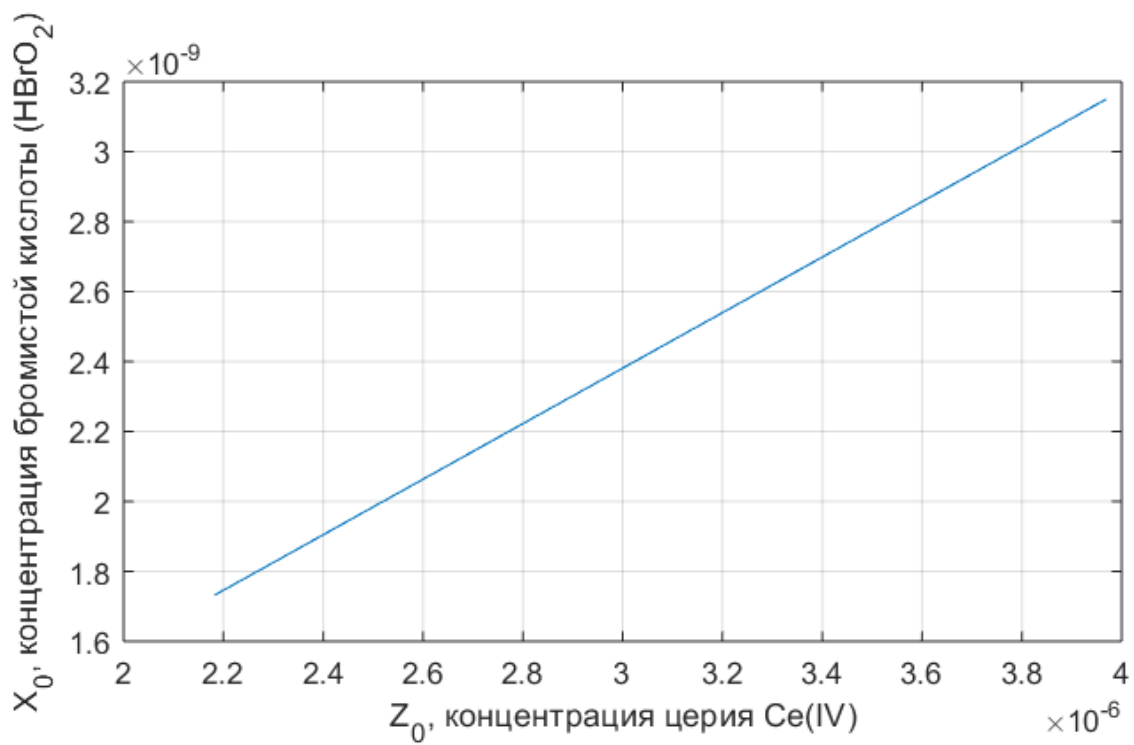
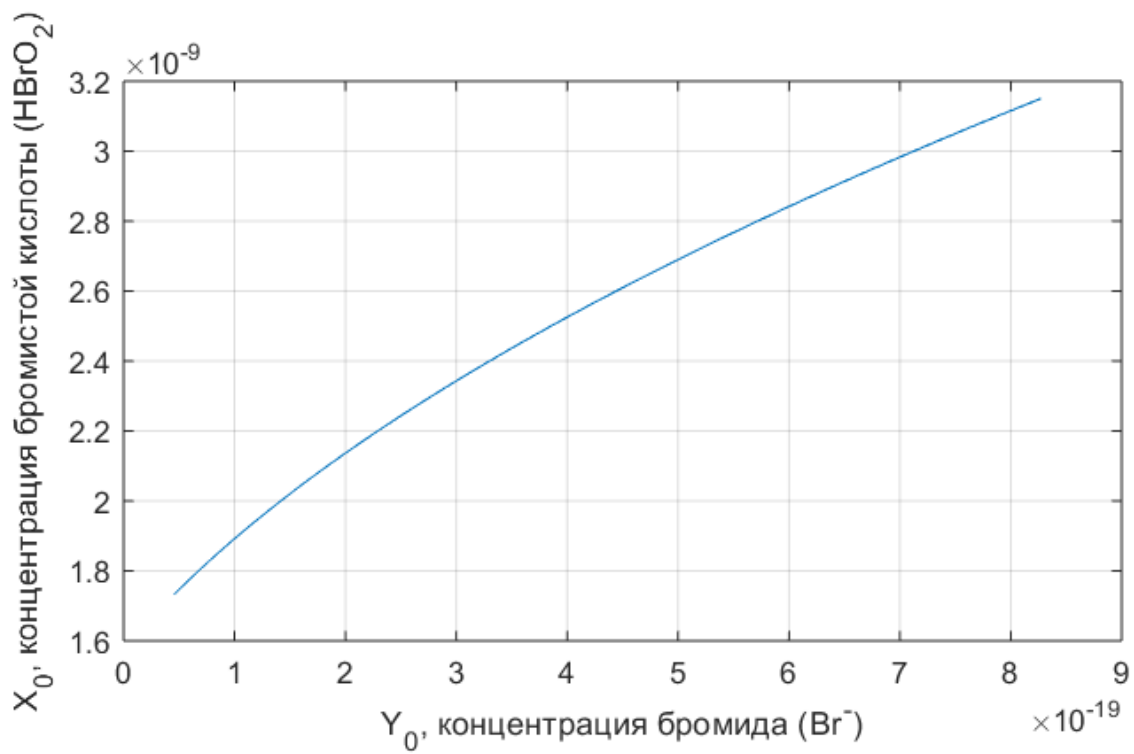


Рисунок 11 – График зависимости концентрации бромистой кислоты от концентраций бромидов и церия соответственно



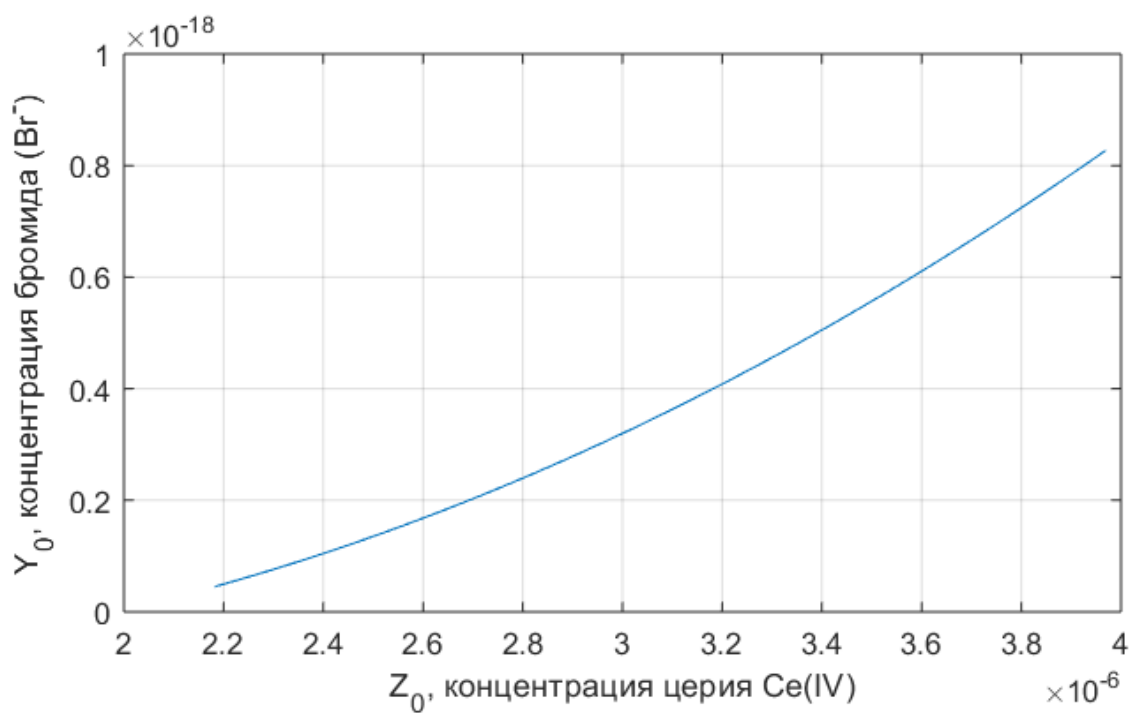
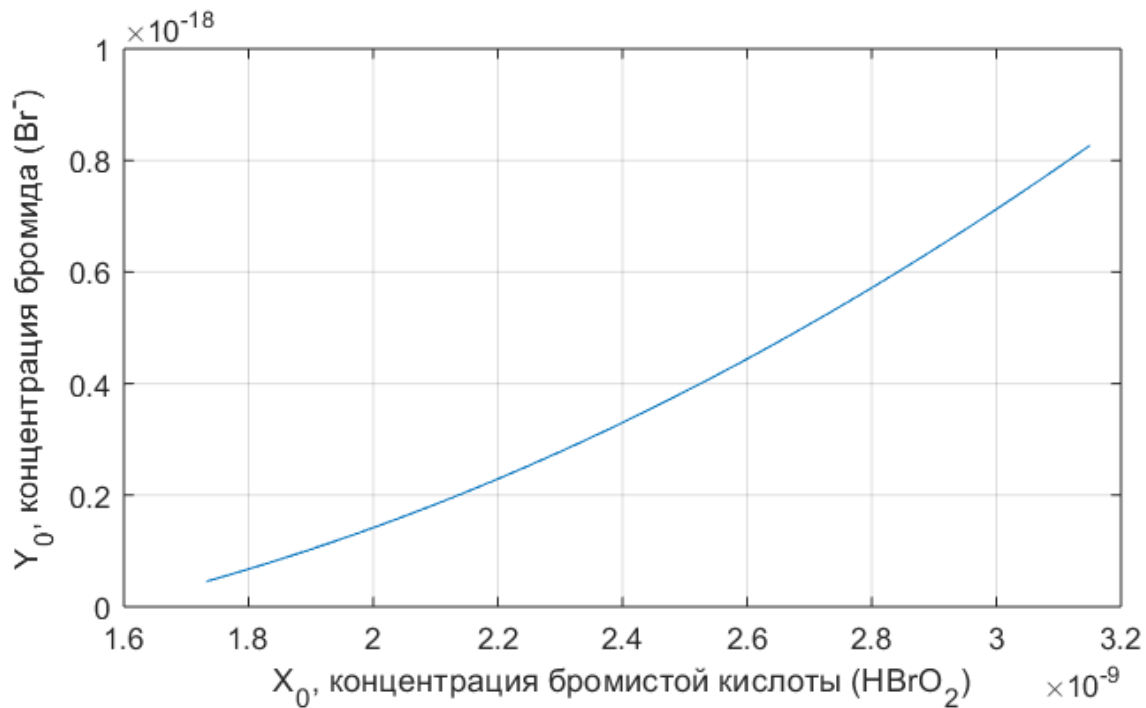


Рисунок 12 – График зависимости концентрации бромидов от концентраций бромистой кислоты и церия соответственно

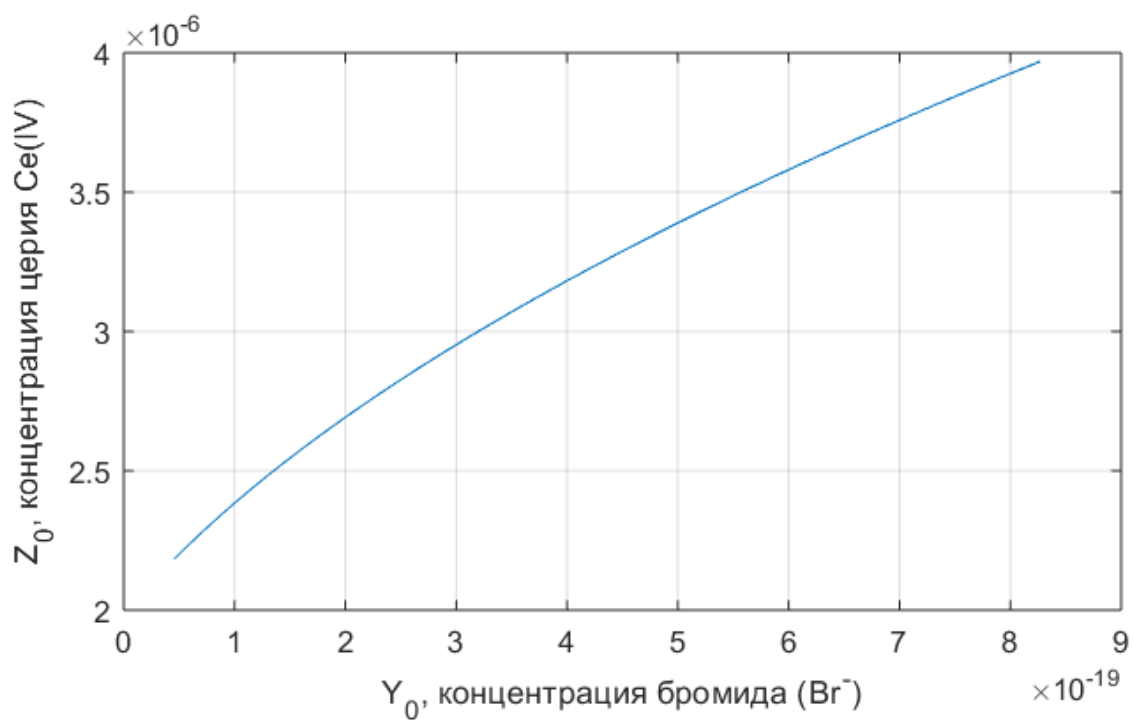
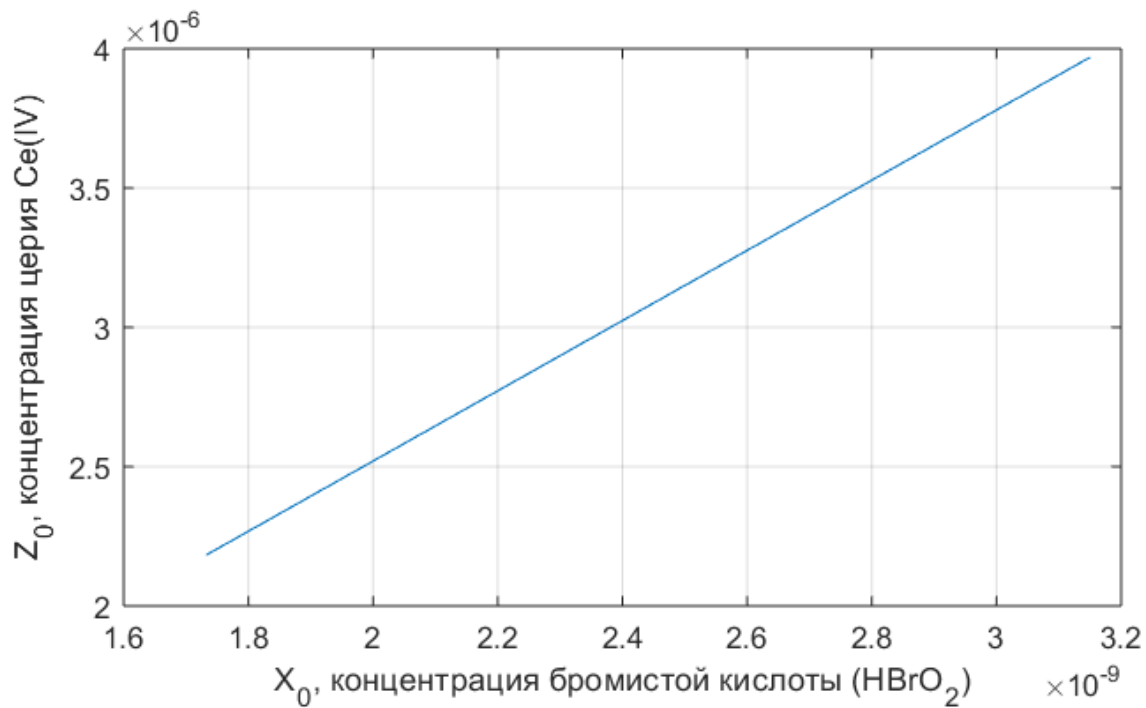


Рисунок 13 – График зависимости концентрации церия от концентраций бромистой кислоты и бромида соответственно

### 3.2. Колебательный режим

Для результатов, приведенных в Таблице 1, методом Рунге-Кутты исследуем систему обыкновенных дифференциальных уравнений (1) не учитывая диффузию компонентов. По данным начальным условиям для различных значений стехиометрического коэффициента в пакете MATLAB рассчитаем колебательные режимы, а именно время выхода на колебательный режим на интервале времени  $[0; 5 * 10^{-7}]$ . Результаты представлены на рисунках. При различных значениях стехиометрического коэффициента время выхода системы на колебательный режим составляет от  $1.5 * 10^{-7}$  до  $2.5 * 10^{-7}$ .

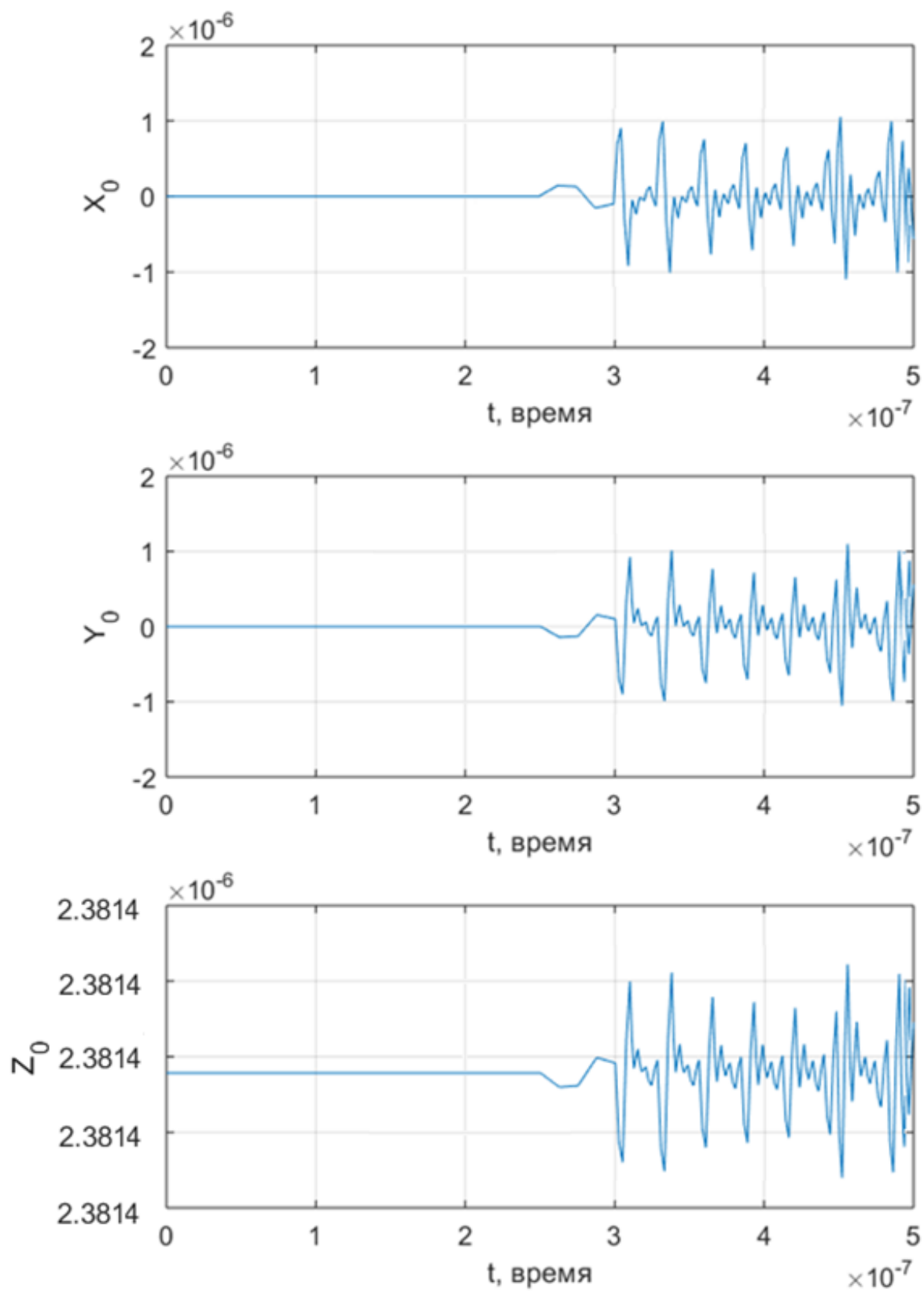


Рисунок 14 – Изменение концентрации компонентов при  $f = 0.2$

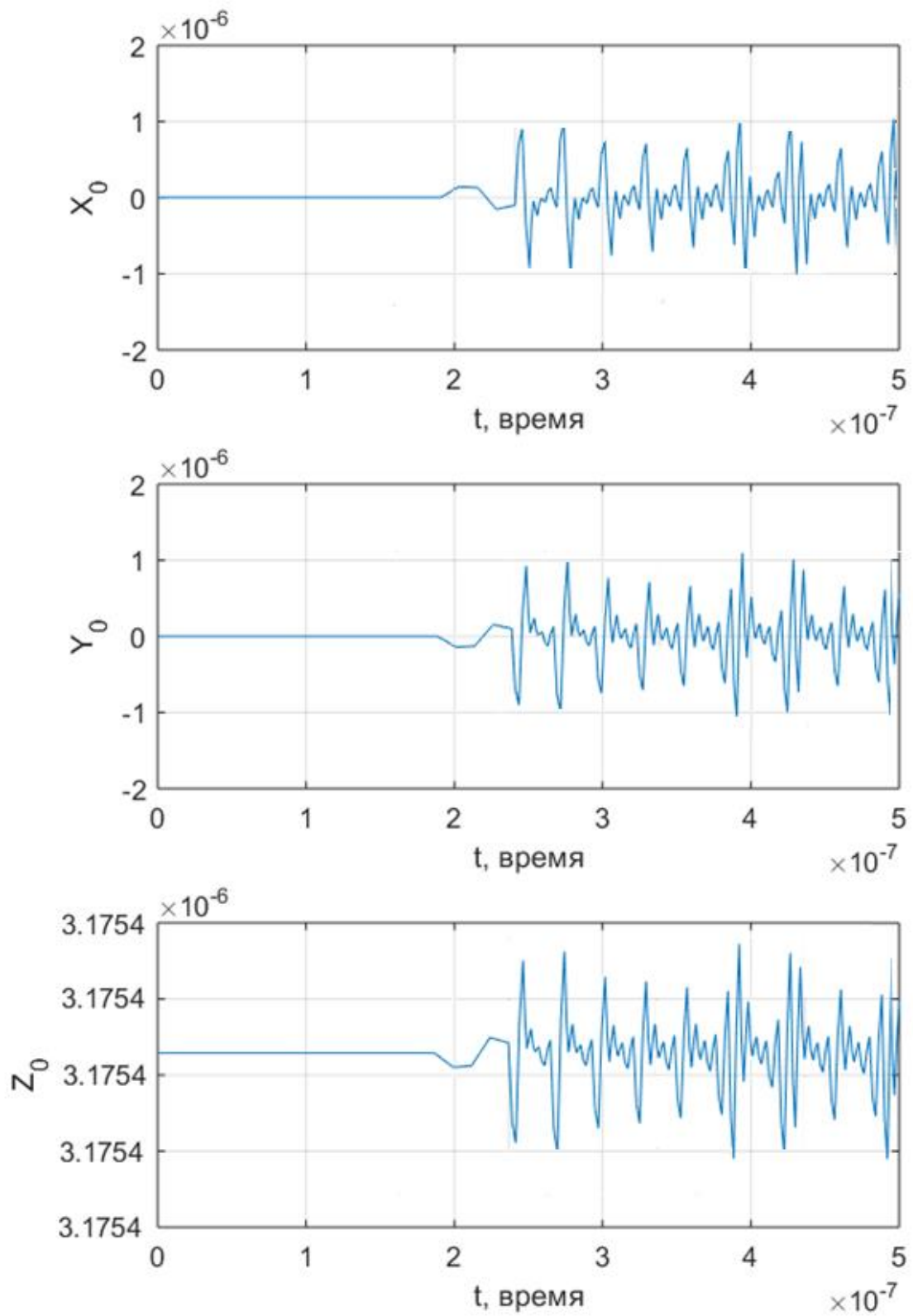


Рисунок 15 – Изменение концентрации компонентов при  $f = 0.6$

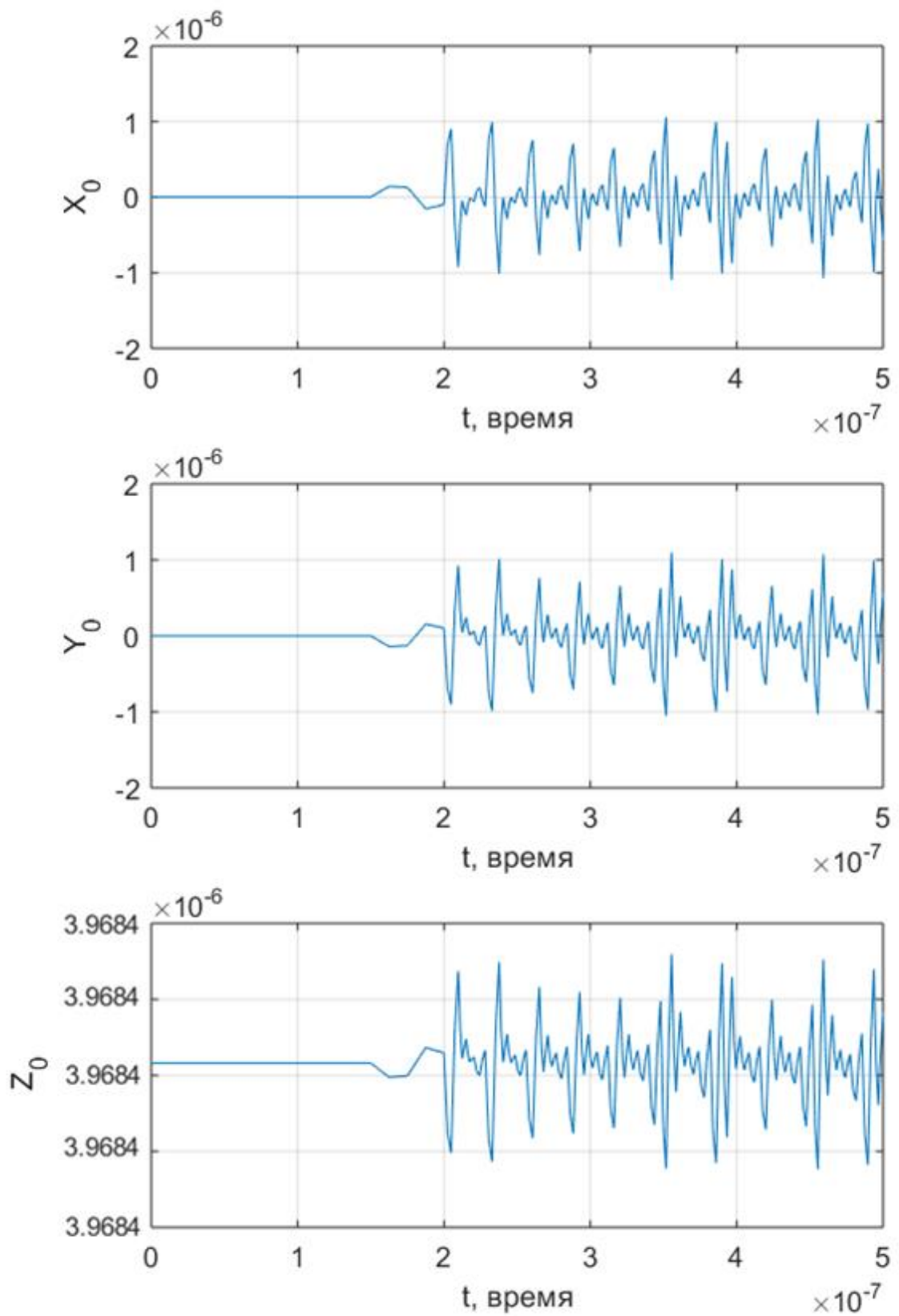


Рисунок 16 – Изменение концентрации компонентов при  $f = 1.0$

При отсутствии внешнего воздействия на систему, получены следующие результаты:

- В орегонаторе устанавливается колебательный режим. По экспериментам [4] известно, что в основном форма колебаний определяется начальными концентрациями компонентов. Колебательный режим устанавливается в системе через определенный промежуток времени – после того, как реагенты будут смешаны.

- Величина стехиометрического коэффициента обратно пропорциональна ко времени выхода системы на колебательный режим.

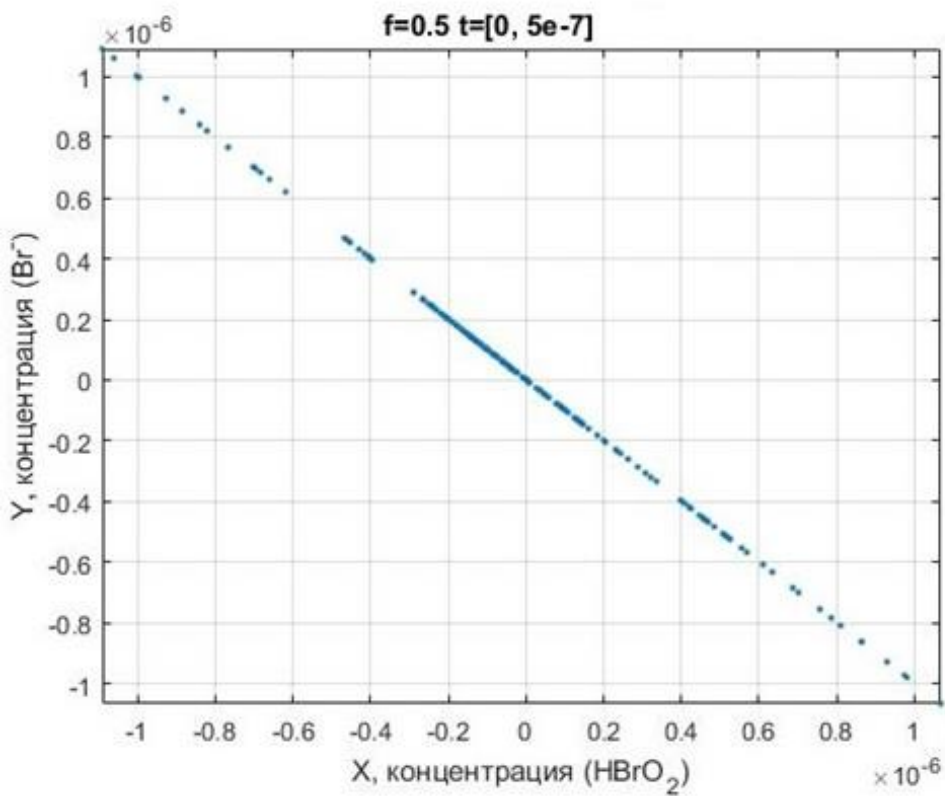
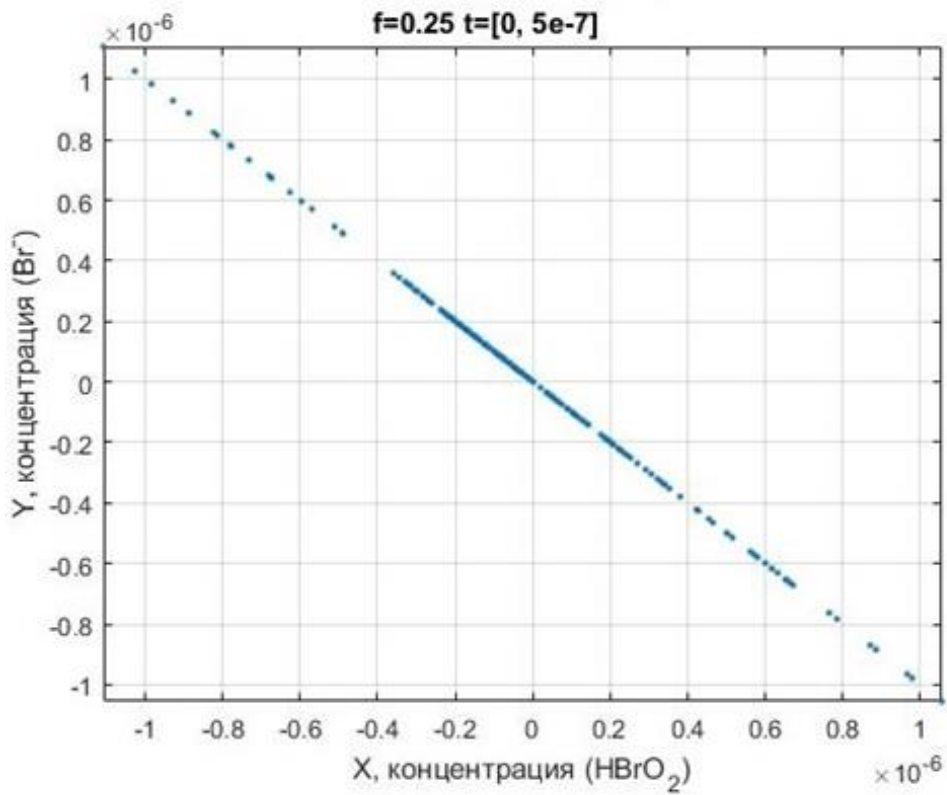


Рисунок 17 – Концентрации при различных значениях стехиометрического коэффициента



### 3.3. Диффузия компонентов

В подобных системах очень часто химические реакции сочетаются с диффузией компонентов. Диффузией называют процесс проникновения молекул или атомов одного вещества с другим. Этот процесс приводит к самопроизвольному выравниванию их концентрации по занимаемому ими объему. Диффузионная неустойчивость часто приводит к появлению в исследуемых системах устойчивых пространственных структур. Скорость протекания диффузии зависит от многих факторов. В экспериментах при исследовании реакции Белоусова–Жаботинского, также наблюдались стационарные структуры.

Для того, чтобы изучить нелинейное развитие возмущений в орегонаторе, будем полагать:

$$X = X_0 + x;$$

$$Y = Y_0 + y;$$

$$Z = Z_0 + z.$$

то есть отклоняясь от равновесия, запишем систему (1) в возмущениях  $x, y, z$ :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = a_1 x + a_2 y + a_3 xy + a_4 x^2 + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2},$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = b_1 y + b_2 x + b_3 z + b_4 xy + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = c_1 x + c_2 z + D_z \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2},$$

Коэффициенты данной системы будут иметь вид:

$$a_1 = -k_2 Y_0 + k_3 B - 4k_4 X_0;$$

$$a_2 = k_1 A - k_2 X_0;$$

$$a_3 = -k_2; \quad a_4 = -2k_4;$$

$$b_1 = -k_1 A - k_2 X_0;$$

$$b_2 = -k_2 Y_0; \quad b_3 = f k_5;$$

$$b_4 = -k_2; \quad c_1 = k_3 B; \quad c_2 = -k_5.$$

Исследуя устойчивость стационарного состояния по отношению к возмущениям:

$$x_j(\xi, t) \approx \exp(k\xi - \omega t),$$

следовательно, получим дисперсионное уравнение:

$$\begin{vmatrix} a_1 + i\omega - k^2 D_X & a_2 & 0 \\ b_2 & b_1 + i\omega - k^2 D_Y & b_3 \\ c_1 & 0 & c_2 + i\omega - k^2 D_Z \end{vmatrix} = 0.$$

Соответственно:

$$\omega^3 - ip_1 \omega^2 + p_2 \omega - ip_3 = 0, \quad (4)$$

где  $\omega = \omega_r + i\omega_i$ ;

$\omega_r$  – частота возмущений;

$\omega_i$  – скорость роста возмущений.

Коэффициенты уравнения (4) имеют следующий вид:

$$p_1 = a_1 + b_1 + c_2 - K^2(D_X + D_Y + D_Z),$$

$$p_2 = (a_1 + b_1 - K^2(D_X + D_Y))(c_2 - K^2 D_Z) + (a_1 - K^2 D_X)(b_1 - K^2 D_Y) - a_2 b_2,$$

$$p_3 = (a_1 - K^2 D_X)(b_1 - K^2 D_Y)(c_2 - K^2 D_Z) + a_2 b_3 c_1 - a_2 b_2 (c_2 - K^2 D_Z),$$

где  $K$  – волновое число.

Для коэффициентов диффузии  $D_x = 0.008$ ,  $D_y = 0.016$ ,  $D_z = 0.00001$  проведем вычислительный эксперимент по расчету частоты скорости роста возмущений.

Получим следующие результаты: при значениях стехиометрического коэффициента  $f \in [0,25; 1,25]$  представленная модель орегонатора при учете диффузии компонентов неустойчива; величина скорости роста возмущений  $\omega_i$  положительна. При разных значениях волнового числа, получаем разные колебательные режимы. Также видно, что от увеличения стехиометрического коэффициента  $f$ , увеличивается и скорость роста возмущений в системе, она становится еще более неустойчивой.

Таблица 2

Значения скорости роста возмущений при различных значениях стехиометрического коэффициента.

$f$	$K$	$\omega_i$
0.25	2	0.2541
	4	0.2812
	6	0.4987
	10	1.0014
	14	1.7836
	18	2.9251
1.25	2	0.4913
	4	0.6017
	6	0.7591
	10	1.7735
	14	2.2068
	18	3.3450

### 3.4. Выводы по разделу

Был проведен ряд экспериментов. Сделаны следующие выводы:

- Стационарные решения являются положительными, что соответствует физическому смыслу автоколебательной химической реакции, описанной в системе (1). Также установлено, что увеличению коэффициента  $f$  значения концентрации компонентов также увеличиваются.

- В орегонаторе устанавливается колебательный режим. Форма колебаний определяется начальными концентрациями компонентов. Колебательный режим устанавливается в системе после того, как реагенты будут смешаны.

- Величина стехиометрического коэффициента обратно пропорциональна ко времени выхода системы на колебательный режим.

- При значениях стехиометрического коэффициента  $f \in [0,25; 1,25]$  представленная модель орегонатора при учете диффузии компонентов неустойчива; величина скорости роста возмущений  $\omega_i$  положительна. При разных значениях волнового числа получаем разные колебательные режимы. Также видно, что от увеличения стехиометрического коэффициента  $f$ , увеличивается и скорость роста возмущений в системе, она становится еще более неустойчивой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были выделены и решены следующие задачи:

- проведен анализ существующих методов и способов моделирования химически реагирующих систем;
- составлен алгоритм проведения исследований;
- реализована математическая модель химически реагирующей системы в среде программирования MATLAB;
- проведены вычислительные эксперименты.

После проведения вычислительных экспериментов сделаны следующие выводы:

- в соответствии с физическим смыслом системы, ее стационарные состояния имеют положительные решения;
- определена зависимость концентраций компонентов от величины стехиометрического коэффициента;
- вычислительные эксперименты подтверждают наличие колебательных режимов орегонатора, что соответствует экспериментальным данным авторов модели;
- найдено время выхода системы на колебательный режим;
- установлена зависимость времени выхода на колебательный режим от величины стехиометрического коэффициента;
- определена зависимость скорости роста возмущений в системе от величины стехиометрического коэффициента.

Результаты соответствуют экспериментальным данным авторов модели. Полученные результаты исследований направлены на дальнейшее изучение нелинейных явлений в орегонаторе. В дальнейшем, возможно исследование данной системы при наличии внешнего воздействия: возможны зависимости

концентраций компонентов, времени выхода на колебательный режим от величины внешнего воздействия.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жаботинский А.М., Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский – М.: Наука, 1974. – 178 с.
2. Вавилин В.А., Жаботинский А.М., Заикин А.Н. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 3091.
3. Прокудина Л.А. Нелинейное развитие возмущений автокаталитической реакции осложненной диффузией / Л.А. Прокудина, Л.П. Холпанов // Теоретические основы химической технологии. 2004. Т. 38. № 6. С. 675-682.
4. Edelson D., Mechanistic details of the Belousov-Zhabotinskii reaction / Edelson D., Field R.J., Noyes R.M. // Int. J. Chem. Kin. – 1975. – С. 417-432.
5. Noyes R.M., Oscillations in chemical system / Noyes R.M., Field R.J., Koros E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – V. 94 – P. 1394-1395.
6. Корзухин М.Д. Математическое моделирование химических и экологических автоколебательных систем / Корзухин М.Д., Жаботинский А.М. // М.: Наука, 1965.
7. Заикин А.Н. Concentration wave Propagation in two-dimension liquid-Phase self-oscilating system / А.Н. Заикин, А.М. Жаботинский // Nature. – 1970. – V. 225. – P. 535-537.
8. Елохин В.А. «Математическое моделирование неустойчивых режимов в физической химии и физико-химической гидродинамике». – 1994.
9. Жаботинский А.М., Исследование концентрационные автоколебаний / А.М. Жаботинский – М.: Журн. Физ. химии, 1975. – 188 с.
10. Сорокина Г.И. «Применение ЭВМ в химической технологии». – 2004.
11. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – 1973. – с. 278.
12. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – 1985. – с. 448.
13. Закгейм Г.И. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – 1982. – с. 288.

14. Сорокина Г.И. Применение ЭВМ в химической технологии. Методы кибернетики в химической технологии. – 2004. – с. 32.
15. Курицкий Б.Я Поиск оптимальных решений средствами . – 1997. – с. 384.
16. Field R.J., Noyes R.M., Edelson D. Mechanistic details of the Belousov–Zhabotinskii reaction // *Int. J. Chem. Kin.* 1975. V.7. P. 417–432.
17. Turing A.M. The chemical basis for morphogenesis // *Phil. Trans. Roy. Soc. London.* 1952. V. 237. P. 37–72.
18. Volpert, V. Reaction-diffusion waves in biology / V. Volpert, S. Petrovskii // *Physics of Life Reviews.* - 2009. - Vol. 6. - P. 267-310.
19. Generation of oscillations by the p53-MDM2 feedback loop: A theoretical and experimental study / R. Lev Bar-Or, R. Maya, L. Segel et al. // *PNAS.* - 2000. - Vol. 97, № 21. - P. 11250-11255.
20. Численное моделирование ультрадианных колебаний в биологической системе p53-MDM2 в условиях стресса / О.Ф. Воропаева, С.В. Сенчукова, К.В. Бродт и др. // *Математическое моделирование.* - 2014. - Т. 26, № 11. - С. 105-122.
21. Индукция p53-зависимого апоптоза под действием ионизирующего излучения в лимфоид-ных клетках больных в-клеточным хроническим лимфолейкозом / И.В. Абраменко, А.В. Завгородняя, В.И. Балан и др. // *Онкология.* - 2008. - Vol. 10, № 2. - С. 225-229.
22. S. Petrovskii. Reaction-diffusion waves in biology / V. Volpert, S. Petrovskii // *Physics of Life Reviews.* - 2010. - Vol. 7. - P. 252-301.
23. Прокудина, Л.А. Нелинейное развитие возмущений автокаталитической реакции, осложненной диффузией / Л.А. Прокудина, Л.П. Холпанов // *Теоретические основы химической технологии.* - 2004. - Т. 38, № 6. - С. 675-682.
24. Edelson, D. Mechanistic details of the Belousov-Zhabotinskii oscillations / D. Edelson, R.J. Field, R.M. Noyes // *International Journal of Chemical Kinetics.* - 1975 - Vol. 7. - Issue 3. -P. 417-432.
25. Прокудина, Л.А. Моделирование неустойчивости орегонатора с диффузией / Л.А. Прокудина // *Нелинейный мир.* - 2014. - Т. 12, № 1. - С. 042-



047.

26. Жаботинский, А.М. Периодические реакции окисления в жидкой фазе / А.М. Жаботинский // ДАН СССР. - 1964. - Т. 157. - С. 392-395.

27. Вавилин В.А. / В.А. Вавилин, А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин // Журнал физической химии. - 1968. - № 42. - С. 3091.

28. Busse, H.G. A spatial periodic homogeneous chemical reaction / H.G. Busse // J. Phys. Chem. -1969. - Vol. 73. - Issue 3. - P. 750-750.

29. Herschkowitz-Kaufman, M. Structures dissipatives dans une reaction chimique onhomogene / M. Herschkowitz-Kaufman // Comp. Rend. Acad. Sci. - 1970. - C270, № 12. - P. 1049-1052.

30. Beck M.T. One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions / M.T. Beck, Z.B. Varadi // Nature Phys. Sci. - 1972. - Vol. 235. - C. 15-16.

31. Aliev R.R. and Panfilov A.V. A simple two-variable model of cardiac excitation. Chaos, Solitons and Fractals 7(3): 293-301, 1996

32. Field R.J. and Burger M. (Eds.) Oscillations and travelling waves in chemical systems. N.-Y., WileyInterscience, 1985

33. Field R.J., Körös E., Noyes R.M. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillations in the bromate-cerium-malonic acid system. J. Am. Che. Soc. 94: 8649–8664, 1972

34. Field R.J. and Noyes R.M. Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. J. Chem. Phys. 60, 1877-1884, 1974

35. Gray P. and Scott S.K. Chemical oscillations and instabilities. Oxford, Oxford Science Publications, 1994

36. Grill S., Zykov V.S., Muller S.C. Feedback controlled dynamics of meandering spiral waves. Phys. Rev. Lett. 75(18): 3368-3371, 1995

37. Muller S.C., Plesser T., Hess B. Two-dimentional spectrophotometry and pseudo-color representation of chemical patterns. Naturwissenschaften 73(4): 165-179, 1986

38. Muller S.C., Markus M., Hess B. Dynamic pattern formation in chemistry and

mathematics: Aesthetics in sciences. Dortmund, Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, 1988

39. Rinzel J. and Troy W.C. A one-variable map analysis of bursting in the Belousov-Zhabotinsky reaction. In: Smoller J. (Ed.) Nonlinear partial differential equations. Providence, R.I., Am. Math. Soc., 1982

40. Zykov V.S., Steinbock O., Müller S.C. External forcing of spiral waves. *Chaos* 4(3): 509-516, 1994

41. Алиев Р.Р. Моделирование электрической активности сердца на компьютере. В: Медицина в зеркале информатики, с. 81-100. М., Наука, 2008

42. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизмы. В: Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 год, с. 145-147. М., Медгиз, 1959.

43. Ванаг В.К. Диссипативные структуры в реакционно-диффузионных системах. М.-Ижевск, Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М., Наука, 1974

44. Иваницкий Г.Р., Кринский В.И., Сельков Е.Е. Математическая биофизика клетки. М., Наука, 1978

45. Лебедев В.М., Приселкова А.Б., Спасский А.В. Тпуханов К.А. Инициация ведущих центров в реакции Белоусова-Жаботинского под действием пучка альфа-частиц с энергией 30 МэВ. Препринт НИИЯФ МГУ 31.797: 1-14, 2005

46. Филд Р. и Бургер М. (Ред.) Колебания и бегущие волны в химических системах. М., Мир, 1988

47. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.

48. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высш. шк., 1978. – 319 с.

49. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремального эксперимента. – М.: Наука, 1965. – 340 с.

50. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ

технологических процессов. – Новосибирск: Наука, 1998. – 212 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Листинг программы:

```
clc;
clear screen;
close all;
%% Объявление переменных
global A B k1 k2 k3 k4 k5 I %Глобальные переменные
A = 6e-2;
B = 6e-2;
k1 = 8e9;
k2 = 2e9;
k3 = 2.1;
k4 = 4e7;
k5 = 1e-4;
I = sqrt(-1);
%% Расчеты режимов
[T1, H1] = oscillatorymode(0,0.25,0,5e-7); %Колебательный
режим (P,f,t1,t2) P=0 f=0.25 t=[0, 5e-7]
[T2, H2] = oscillatorymode(0,0.5,0,5e-7); %Колебательный
режим (P,f,t1,t2) P=0 f=0.5 t=[0, 5e-7]
%% Графики
figure(1)
plot(H1(:,1),H1(:,2),'.');
%axis([min(H1(:,1)) max(H1(:,1)) min(H1(:,2))
max(H1(:,2))]);
grid on;
title('P=0 f=0.25 t=[0, 5e-7]');
xlabel('X, концентрация (HBrO_{2})');
ylabel('Y, концентрация (Br)^{-}');
```

```

figure(2)
plot(H2(:,1),H2(:,2),'.');
%axis([min(H2(:,1)) max(H2(:,1)) min(H2(:,2))
max(H2(:,2))]);
grid on;
title('P=0 f=0.5 t=[0, 5e-7]');
xlabel('X, концентрация (HBrO_{2})');
ylabel('Y, концентрация ({Br}^{\{-})}');

```

### Функции:

```

function [T_out, H_out] = oscillatorymode(P_in, f_in,
tleft_in, tright_in)
global A B k1 k2 k3 k4 k5
[X0, Y0, Z0]=stationarymode(P_in, f_in);
x0=[X0, Y0, Z0];
dx=@(T,w) [k1*A*w(2)-k2*w(1)*w(2)+k3*B*w(1)-2*k4*w(1).^2;
           -k1*A*w(2)-k2*w(1)*w(2)+f_in*k5*w(3);
           k3*B*w(1)-k5*w(3)];
[T_out,H_out]=ode45(dx,[tleft_in,tright_in],x0);

function [X0_out, Y0_out, Z0_out] = stationarymode(P_in,
f_in)
global A B k1 k2 k3 k4 k5
X0_out=zeros(length(P_in),length(f_in));
Y0_out=zeros(length(P_in),length(f_in));
Z0_out=zeros(length(P_in),length(f_in));
for i=1:length(P_in)
    for j=1:length(f_in)

```

```

d3=-2*k2*k4;
d2=(1-f_in(j))*k2*k3*B-2*k1*k4*A;
d1=(1+f_in(j))*k1*k3*A*B-k2*P_in(i);
d0=k1*A*P_in(i);
degree=[d3 d2 d1 d0];
rootsX=roots(degree);
for k=1:length(rootsX)
    if (rootsX(k)>0)
        X0_out(i,j)=rootsX(k);
        break;
    end
end
end

Y0_out(i,j)=(k3*B*f_in(j)*X0_out(i,j)+P_in(i))/(k1*A+k2*X
0_out(i,j));
Z0_out(i,j)=k3*B*X0_out(i,j)/k5;
end
end

function [W1_out, W2_out] = frequencycalculation(P_in,
f_in, k_in)
global A B k1 k2 k3 k4 k5 Dx Dy Dz I
W=zeros(3,length(k_in));
W1_out=[];
W2_out=[];
[XX, YY, ZZ]=stationarymode(P_in, f_in);
a1=-k2*YY+k3*B-4*k4*XX;
a2=k1*A-k2*XX;
a3=-k2;

```

```

a4=-2*k4;
b1=-k1*A-k2*XX;
b2=-k2*YY;
b3=f_in*k5;
b4=-k2;
c1=k3*B;
c2=-k5;
for i=1:length(k_in)
    k=k_in(i);
    W(1,i)=k;
    p1=a1+b1+c2-k*k*(Dx+Dy+Dz);
    p2=(a1+b1-k*k*(Dx+Dy))*(c2-k*k*Dz)+(a1-k*k*Dx)*(b1-
k*k*Dy)-a2*b2;
    p3=(a1-k*k*Dx)*(b1-k*k*Dy)*(c2-k*k*Dz)+a2*b3*c1-
a2*b2*(c2-k*k*Dz);
    pp=[1 -p1*I p2 -p3*I];
    xx=roots(pp);
    for j=1:length(xx)
        if (real(xx(j))>=0 && imag(xx(j))>=0)
            W(2,i)=real(xx(j));
            W(3,i)=imag(xx(j));
        end
    end
end
end
for i=1:length(W(1,:))
    if (W(2,i)>0 && W(3,i)>0) %Режим 1 - Wr>0 and Wi>0
        W1_out=[W1_out [W(:,i)]];
    end
    if (W(2,i)==0 && W(3,i)>0) %Режим 2 - Wr=0 and Wi>0

```

```
W2_out=[W2_out [W(:,i)]];
end
end
```