

Лабораторная работа N 1

Математические модели физико-химических процессов.

Цель работы: научиться исследовать математические модели физико-химических процессов.

Задание:

1. По заданному варианту изучить математическую модель процесса.
2. Составить программу для расчета указанных переменных.
3. Проверить правильность программы, используя данные контрольного примера.
4. Сравнить полученные результаты.

Содержание отчета.

1. Постановка задачи.
2. Разработка алгоритма решения поставленной задачи.
3. Листинг программы.
4. Распечатка результатов расчета.
5. Выводы.

Вариант 1. РАСЧЕТ МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА И ЛЕТУЧЕСТИ ГАЗА НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P + \left(\frac{a}{V^2}\right)} + b$$

Здесь \bar{V} , T и P - соответственно молярный объем, температура в (K) и давление (в нашем случае в атм); R - универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л*атм/град (отсюда следует, в частности, что молярный объем будет выражен в л/моль); a и b - параметры, являющиеся характеристиками природы газа; выражаются через его критические давление $P_{кр}$ и температуру $T_{кр}$ формулами :

$$b = RT_{кр}/(8P_{кр}), \quad a = 27P_{кр}b^2.$$

Летучесть P^* газа, описывающегося уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, рассчитывается, как известно, по формуле:

$$P^* = \text{Exp} \left[\text{Ln} \frac{RT}{V - b} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{VRT} \right].$$

Таким образом, имея в распоряжении значения критических давления и температуры, можно рассчитать параметры a и b, а на их основе для заданных значений температуры T и давления P - вычислить молярный объем газа и его летучесть P^* .

Контрольный пример. Критические значения температуры и давления водорода равны соответственно 33,3 К и 12,8 атм*. Параметры a и b оказываются равными: a = 0,245748; b=0,026666016. Вычислим молярный объем и летучесть водорода при температуре 198,2 К и давлении 25 атм.

Начальное значение молярного объема равно 0,650096. Для m=5 имеем $\bar{V}=0,66252207$ с $\Delta\bar{V}_5=0$ После этого летучесть оказывается равной $P^*=25,465248$ атм. Следует отметить, что, если для расчета молярного объема вместо m = 5 взять, например, m=2, то будем иметь $\bar{V}_2 = 0,66249946$ с $\Delta\bar{V}_2=2,166*10^{-5}$. Используя это

значение молярного объема, получим $P^*=25,466157$ атм, которое мало отличается от ранее вычисленного.

Вариант 2. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЯ АНТУАНА

Уравнение Антуана широко применяется для представления данных о давлении насыщенного пара (P , мм рт. ст.) индивидуального вещества как функции температуры кипения (t , °C) в виде трехпараметрической зависимости :

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C} \quad (1)$$

Коэффициенты A , B и C могут быть вычислены по экспериментальным значениям температур кипения, отвечающим заданным на опыте значениям давления пара, другими словами, при наличии n пар чисел (t , P_i). Переписав уравнение (1) в виде:

$$t_i = \frac{(CA - B)}{\lg P_i} + \frac{At_i}{\lg P_i} + (-C) \quad (2)$$

и введя обозначения:

$$z_i = t_i; a = CA - B; x_i = \frac{1}{\lg P_i}; b = A; y_i = \frac{t_i}{\lg P_i}; c = -C;$$

получим:

$$z_i = ax_i + by_i + c \quad (3)$$

Для нахождения констант a , b и c применена программа из работы [8]

В последнее время в уравнении (1) вместо десятичного логарифма используют натуральный, а температуру кипения - в градусах Кельвина. Эти изменения легко могут быть внесены в найденные ранее

значения параметров А, В и С посредством умножения коэффициентов А и В на $\ln 10 = 2,3025851$ и вычитанием из С числа 273,15.

Отметим также, что уравнение Антуана не рекомендуется использовать когда давление паров не превышает 1500-2000 мм рт. ст., а его константы определены по экспериментальным данным ниже этого давления.

Контрольный пример. Ниже представлены данные (Р, t) для метанола

Р, мм рт.ст	399 ,3	345 ,5	303 ,3	180 ,4	134 ,9	90, 6	73, 7	49 ,5
t, °C	49, 4	45, 9	43, 1	32, 1	26, 3	18, 65	15, 0	8, 0
трасч, °C	49, 3	46, 0	43, 1	32, 1	26, 3	18, 7	14, 95	8, 0

Коэффициенты уравнения Антуана, найденные по экспериментальным данным контрольного примера, равны:

$$A = 8,0470416; B = 1575,8644; C = 240,05917.$$

Вспомогательные параметры равны:

$$a=355,90173; b=8,0470416; c=240,05917.$$

Вариант 3. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПО ПОЛНЫМ ДАННЫМ

Если паровая фаза подчиняется законам идеальных газовых смесей, а давление насыщенных паров индивидуальных веществ как функция температуры кипения описывается уравнением Антуана,

коэффициенты активности γ_1 и γ_2 определяются выражениями

$$\gamma_1 = \frac{P y}{x P_1^0} = \frac{P y}{x \exp \left[(\ln 10) \left(A_1 - \frac{B_1}{C_1 + t} \right) \right]},$$

$$\gamma_2 = \frac{P (1 - y)}{(1 - x) P_2^0} = \frac{P (1 - y)}{(1 - x) \exp \left[(\ln 10) \left(A_2 - \frac{B_2}{C_2 + t} \right) \right]}.$$

Здесь P - давление сосуществования фаз при температуре кипения t ($^{\circ}\text{C}$); x и y - молярные доли компонента 1 в сосуществующей жидкой и газовой смесях соответственно; P_i^0 - давление насыщенного пара компонента i при температуре кипения t ($i=1$ и 2); A_i , B_i и C_i - коэффициенты уравнения Антуана компонента i ($i=1$ и 2).

Контрольный пример. $A_1 = 7,10088$, $B_1 = 1239,67$, $C_1 = 232,565$, $A_2 = 7,87863$, $B_2 = 1473,11$, $C_2 = 230$, $P = 760$.

Исходные данные			Результаты расчета	
x	y	t	γ_1	γ_2
0,04	0,102	63,0	2,4027688	1,0020004
0,52	0,607	53,8	1,5000465	1,2764311
0,97	0,875	57,9	1,0070494	5,4791644

Вариант 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА

Концентрационная зависимость коэффициентов активности γ_1 , γ_2 компонентов 1 и 2 двухкомпонентной системы согласно уравнению Вильсона имеет следующий вид

$$\ln \gamma_i = -\ln(x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + x_i \Lambda_{ji}} \right], \quad (1)$$

Здесь x_1, x_2 - молярные доли компонентов 1 и 2 в жидкой фазе ($x_1 + x_2 = 1$); Λ_{12} и Λ_{21} параметры уравнения.

При наличии экспериментально определенных значений γ_1 и γ_2 и для какого - либо одного значения x_1 уравнения (1) для определения параметров Λ_{12} и Λ_{21} можно преобразовать следующим образом:

$$\Lambda_{ij} = \frac{x_i \left(-\varphi(\Lambda_{ji}) + \Lambda_{ji} / (x_i \Lambda_{ji} + x_j) \right)}{1 + x_j \varphi(\Lambda_{ji}) - x_j \Lambda_{ji} / (x_i \Lambda_{ji} + x_j)} \quad (2)$$

$$\varphi \equiv \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} = \quad (3)$$

$$\varphi(\Lambda_{12}) = \frac{1}{x_2} \ln[\gamma_1 (x_1 + \Lambda_{12} x_2)] = -\varphi(\Lambda_{21}) = -\frac{1}{x_1} \ln[\gamma_2 (x_1 \Lambda_{21} + x_2)].$$

Контрольный пример. Система ацетон (1) - вода (2); $x_1=0,6$; $x_2=0,4$; $\gamma_1=1,2832284$; $\gamma_2=2,0227531$.

Исходные данные			Результат расчета			
Λ_{21}^0	Λ_{12}^0	m	Λ_{21}	Λ_{12}	γ_1^∞	γ_2^∞
0,5	0,5	5	0,42269 767	0,117301 97	15,1849 69	5,71901 15
2	2	5	0,42269 574	0,117302 73	15,1848 99	5,71903 48

Замечания. 1 В качестве исходных данных x_1, x_2, γ_1 и γ_2 могут быть использованы данные об азеотропном состоянии; в этом случае имеем

$$\gamma_i = \frac{P^a}{P_i^0}, \text{ где } P^a - \text{давление сосуществования фаз в}$$

азеотропе; P_i^0 - давление насыщенных паров чистого компонента i при температуре кипения азеотропа.

Вариант 5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА ПРИ НАЛИЧИИ ДАННЫХ О ЗНАЧЕНИЯХ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ γ_1^∞ И γ_2^∞ .

Связь предельных коэффициентов активности с параметрами уравнения Вильсона характеризуется соотношениями:

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \Lambda_{12} - \ln \Lambda_{21} \quad (4)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \Lambda_{21} - \ln \Lambda_{12}$$

Они могут быть использованы для нахождения параметров; в частности из (4) можно составить функцию

$$W(\Lambda_{12}) = \{ \gamma_1^\infty [1 - \ln(\Lambda_{12} \gamma_1^\infty)] - \exp(1 - \Lambda_{12}) \}^2$$

и искать значение Λ_{12}^* , такое, что $W(\Lambda_{12}^*) < W(\Lambda_{12} \neq \Lambda_{12}^*)$ а затем из выражений (4) рассчитать

$$\Lambda_{21} = 1 - \ln(\Lambda_{12}^* \gamma_1^\infty) \quad (5)$$

Контрольный пример. $\gamma_1^\infty = 15,185$ $\gamma_2^\infty = 5.717$.

Исходные данные		Результаты расчета		
Λ_{12}^1	Λ_{12}^2	Λ_{12}^*	Λ_{12}	W (Λ_{12}^*)
0,1	0,5	0,11730161	0,422698 7	$4 \cdot 10^{-14}$
10	20	0,1173016	0,422669 889	$8,1 \cdot 10^{-14}$

Вариант 6. РАСЧЕТ СОСТАВА И ДАВЛЕНИЯ ПАРА БИНАРНОГО АЗЕОТРОПА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА

Расчет основан на нахождении значения x_1 , дающего минимум функции $W = \left(\frac{P_2^0 \gamma_2}{P_1^0 \gamma_1} - 1 \right)^2$; концентрационная зависимость коэффициентов активности γ_i характеризуется уравнением (1) - см. вариант 5, а температурная зависимость P_i^0 - уравнением Антуана.

Контрольный пример.

Система этанол (1) - изооктан (2) [33], $t = 50^\circ \text{C}$, $P_1^0 = 220,94$ и $P_2^0 = 146,47$ мм рт. ст., $\Lambda_{12} = 0,0765$, $\Lambda_{21} = 0,2506$; $x_1^1 = 0,5$ $x_1^2 = 0,8$.

Ответ: $x_1 = 0,58367573$, $P = 31402353$ мм рт. ст., $W = 4 \cdot 10^{-14}$.

Вариант 7. . РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ - ПАР ПО СВОЙСТВАМ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ ВАН-ЛААРА

В бинарном азеотропе, характеризующемся молярной долей первого компонента x_1^a , давлением пара P^a и температурой кипения T^a , коэффициенты активности компонентов рассчитываются по формуле:

$$\gamma_i^a = \frac{P^a}{P_i^0(T^a)}, \quad i=1, 2.$$

Здесь $P_i^0(T^a)$ - давление насыщенных паров чистого компонента i при температуре кипения T^a , определяющееся, например, по уравнению Антуана:

$$\lg P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{C_i + t}$$

где A_i, B_i, C_i - коэффициенты уравнения Антуана для i -го компонента; t - температура кипения в $^{\circ}\text{C}$.

Согласно уравнению Ван-Лаара коэффициенты активности γ_1 и γ_2 как функция состава раствора x_1 описываются двухпараметрической зависимостью.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A/[1 + Ax_1/(B(1 - x_1))]^2 \\ \ln \gamma_2 &= B/[1 + B(1 - x_1)/(Ax_1)]^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Параметры A и B могут быть определены из азеотропных данных x_1^a, P^a и T^a по формулам:

$$A = [1 + (1 - x_1^a) \ln \gamma_2^a / (x_1^a \ln \gamma_1^a)]^2 \ln \gamma_1^a \quad (7)$$

$$B = [1 + x_1^a \ln \gamma_1^a / ((1 - x_1^a) \ln \gamma_2^a)]^2 \ln \gamma_2^a$$

Таким образом расчет равновесия жидкость - пар сводится:

1) к нахождению параметров A и B по азеотропным данным с учетом (или, если известны значения $P_i^0(T^T)$, без учета) уравнений Антуана;

2) к расчету для заданного состава раствора x_1 значений γ_1 и γ_2 по уравнениям (6);

3) к расчету состава идеальной паровой фазы y_1 - молярной доли первого компонента в паровой фазе по формуле:

$$y_1 = P_i^0(T^a)x_1 \frac{\gamma_1}{[P_1^0(T^a)x_1\gamma_1 + P_2^0(T^a)(1-x_1)\gamma_2]}$$

и давления насыщенного пара:

$$P = P_1^0(T^a)x_1\gamma_1 + P_2^0(T^a)(1-x_1)\gamma_2$$

Контрольный пример. Система этанол (1) - изооктан (2) [33]; $t=50^\circ\text{C}$; $P_1^0 = 220,94$ и $P_2^0 = 146,47$ мм рт. ст.; $x_1^a = 0,5941$; $P^a = 318,8$ мм рт.ст.

Результаты расчета: $A = 2,1994491$; $B = 2,2214535$

Задано	Расчитано	
x_1	y_1	P
0,4	0,61123715	321,17442
0,5941	0,59409998	318,79999
0,8	0,61554853	313,99534

Вариант 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Для расчета водородного показателя $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ растворов слабых кислот используют уравнение, связывающее искомую величину $[\text{H}^+]$, суммарную концентрацию слабой кислоты C_{HA} , константу диссоциации этой кислоты K_{HA} и ионное произведение воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 - K_w}{K_{\text{HA}}} + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - C_{\text{HA}} = 0.$$

Значение ионного произведения воды зависит от температуры, но слабо влияет на рН, так что в первом приближении его можно принять равным 10^{14} :

T, °C	5	10	15	20	25	30	40	50
$K_w \cdot 10^{14}$	0.2	0.36	0.58	0.86	1.27	1.89	3.80	5.6
	1							

Данное уравнение третьей степени относительно $[H]$ может быть преобразовано к виду $y^3 + 3py + 3q = 0$ с последующим нахождением корней по формуле Кардано (из трех корней только один действительный, поскольку дискриминант $D = q^2 + p^3$ всегда положителен). Однако соответствующая такому способу программа оказывается достаточно “громоздкой”, поэтому несмотря на некоторое увеличение времени вычислений предпочтительнее использовать численные методы нахождения значений (H) , в частности метод деления отрезка пополам. В практических задачах ответ в большинстве случаев содержится в интервале $10^{-10} \leq [H] \leq 1$ ($0 \leq \text{pH} \leq 10$), так что число итераций $n=20$ обеспечивает точность вычисления рН до трех значащих цифр после запятой.

Контрольный пример.

Исходные данные: $n=20$; $K_w = 0,86 \cdot 10^{-14}$ (20°C); $K_{\text{HA}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{HA}} = 0,1$.

Ответ: $\text{pH} = 2,8692301$.

Вариант 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Для вычисления значений рН буферных растворов и их изменений при введении в такие растворы сильных кислот или оснований пользуются уравнением, включающим концентрацию ионов водорода $[H]$, концентрации слабой кислоты (C_{HA}) и ее соли (C_{KA}) в буферном растворе, константу диссоциации кислоты K_{HA} , ионное произведение воды K_w и концентрации введенных в данный буферный раствор сильных кислот (C_{HX}) или оснований (C_{MOH}). При этом предполагается, что соль слабой кислоты КА и сильные электролиты НХ или МОН диссоциированы полностью.

При введении сильной кислоты:

$$\left(\frac{[H]}{K_{HA}} + 1\right) \left([H] + C_{KA} - C_{HX} - \frac{K_w}{[H]}\right) - C_{HA} - C_{KA} = 0.$$

Данные уравнения третьей степени относительно $[H]$ практически удобнее решать итерационными методами. Искомое значение рН находится в интервале $0 \leq \text{pH} \leq 10$ ($10^{-10} \leq [H] \leq 1$). Число итераций $n = 20$ обеспечивает точность результата до трех значащих цифр после запятой.

Контрольный пример.

Исходные данные: $n=20$; $K_w = 0,86 \cdot 10^{-14}$ (20^0C); $K_{HA}=1,85 \cdot 10^{-5}$; $C_{HA}=0,1$; $C_{KA}=1$; $C_{HX}=0,2$.

Ответ: для концентрации сильной кислоты (0,2 М) $\text{pH} = 4,5582002$.

Вариант 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Для вычисления значений рН буферных растворов и их изменений при введении в такие растворы сильных кислот или оснований пользуются уравнением,

включающим концентрацию ионов водорода $[H]$, концентрации слабой кислоты (C_{HA}) и ее соли (C_{KA}) в буферном растворе, константу диссоциации кислоты K_{HA} , ионное произведение воды K_w и концентрации введенных в данный буферный раствор сильных кислот (C_{NH}) или оснований (C_{MOH}). При этом предполагается, что соль слабой кислоты КА и сильные электролиты NH или MOH диссоциированы полностью.

При введении сильного основания:

$$\left(\frac{[H]}{K_{HA}} + 1\right) \left([H] + C_{KA} + C_{MOH} - \frac{K_w}{[H]}\right) - C_{HA} - C_{KA} = 0.$$

Данные уравнения третьей степени относительно $[H]$ практически удобнее решать итерационными методами. Искомое значение рН находится в интервале $0 \leq \text{pH} \leq 10$ ($10^{-10} \leq [H] \leq 1$). Число итераций $n = 20$ обеспечивает точность результата до трех значащих цифр после запятой.

Контрольный пример.

Исходные данные: $n=20$; $K_w = 0,86 \cdot 10^{-14}$ (20^0C); $K_{HA}=1,85 \cdot 10^{-5}$; $C_{HA}=0,1$; $C_{KA}=1$; $C_{NH}=0,2$.

Ответ: для концентрации сильного основания (0,2 М) $\text{pH} = 4,9066529$.

Вариант 11. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ДЛИННЫХ ИНТЕРВАЛОВ

Если в разные моменты времени t_1, t_2, \dots, t_n проведено измерение $n+1$ концентраций реагента: $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$, то для реакции первого порядка имеем:

$$k_1=(1/t_1)\ln(C_0/C_1),$$

$$k_2=(1/t_2)\ln(C_0/C_2),$$

.....

$$k_n = (1/t_n) \ln(C_0/C_n),$$

где k_i - константа скорости реакции, вычисленная для определенного момента времени t_i .

Значение \bar{k}_n определяется как среднее арифметическое или, что то же, соотношением:

$$\bar{k}_n = (1/n) \left(\ln C_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} - \sum_{i=1}^n \frac{\ln C_i}{t_i} \right).$$

Это соотношение упрощается, если $t_i = t_1$:

$$\bar{k} = (1/n t_1) \left(\ln C_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} - \sum_{i=1}^n \frac{\ln C_i}{i} \right).$$

Контрольный пример.

Реакция разложения диметилового эфира



изучалась посредством измерения содержания эфира в относительных единицах в разные моменты времени [40].

Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$
Время t_n, c	Содержание	
0	8,25	-
390	6,97	4,323026
777	5,90	4,318919
119 5	4,92	4,3211336
315 0	2,02	4,35761

Вариант 12. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ

РЕАКЦИИ МЕТОДОМ КОРОТКИХ ИНТЕРВАЛОВ

Основная расчетная формула (обозначения те же):

$$\bar{k}_n = \frac{1}{n} \left[\frac{\ln(C_0 / C_1)}{t_1 - t_0} + \frac{\ln(C_1 / C_2)}{t_2 - t_1} + \dots + \frac{\ln(C_{n-1} / C_n)}{t_n - t_{n-1}} \right].$$

Контрольный пример.

Омыление эфира эквивалентным количеством щелочи (реакция второго порядка).

Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$
Время t_n , мин	Концентрация, моль/л	
0	0,25	-
5	0,1553	4,8783
10	0,1126	4,8809946
20	0,0727	4,8787173
40	0,0425	4,8808195
60	0,0301	4,8739736
120	0,0160	4,874906

Вариант 13. МЕТОД ГУГГЕНГЕЙМА ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОСВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Пусть измеряемое свойство X_t линейно связано с концентрацией реактанта $C(t)$:

$$X_t = a + bC(t).$$

Здесь t - время, a и b - константы, которые при необходимости могут быть определены калибровкой.

Так как $C(t \rightarrow \infty) = 0$, то $X_\infty = a$ и зависимость X_t от времени t можно представить в виде:

$$\ln \frac{C(0)}{C(t)} = \ln \frac{X_0 - X_\infty}{X_t - X_\infty} = kt$$

или

$$X_t = X_\infty + (X_0 - X_\infty) \exp(-kt).$$

Здесь k - константа скорости реакции разложения реактанта (по первому порядку).

Схема расчета константы скорости k , предложенная Гуттенгеймом, сводится к следующему. Если свойство X_t измеряется через одинаковые временные интервалы или так, что можно результаты измерений представить в виде двух совокупностей данных:

$$t_1, t_2, t_3, \dots, t_n \quad || \quad t_1 + \tau, t_2 + \tau, t_3 + \tau, \dots, t_n + \tau \quad X_1, X_2, X_3, \dots, X_n \quad || \\ \tau X'_1, X'_2, X'_3, \dots, X'_n,$$

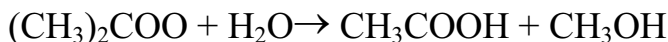
где $t > t_n$, то, используя очевидное соотношение:

$$\ln(X_i - X'_i) = \ln[(X_0 - X_\infty)(1 - \exp(-k\tau))] - kt_i,$$

константу скорости k можно рассчитать, применяя метод наименьших квадратов.

Контрольный пример.

Гидролиз метилацетата в кислой среде [40]



изучалась посредством измерения содержания эфира в относительных единицах в разные моменты времени [40].

Пусть измеряемая величина X связана с концентрацией C уравнением $X = 0,75 + 1000C$.

Представим экспериментальные данные в виде ($\tau = 90$):

Время, мин.	0	30	60	0+90	30+90	60+90
					0	

X и X'	182	154,2 4	131,25	111, 2	91,75	79,5
--------	-----	------------	--------	-----------	-------	------

Очевидно, что $X_0 = 182$, $X_\infty = 0,75$.

Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n 10^3, \text{мин}^{-1}$
Время t_n , мин	Концентрация, моль/л	
0	0,18125	-
30	0,15349	5,541396
60	0,13050	5,508232
90	0,11075	5,4966066
12 0	0,09100	5,5579075
15 0	0,07875	5,557792

Результаты расчетов: $A = \ln[(X_0 - X_\infty)(1 - \exp(-k\tau))] = 4,2669425$, $-k = -5,15315 \cdot 10^{-3}$, k из $A = 5,5542377 \cdot 10^{-3}$.

Вариант 14. ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ ПО СООТНОШЕНИЮ ВАН-ДЕЕМТЕРА

Эффективность газохроматографических колонок является функцией средней скорости газа-носителя. Для насадочных колонок эта зависимость в первом приближении может быть охарактеризована так называемым уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + B/F + CF.$$

Здесь H - высота, эквивалентная теоретической тарелке, т.е. $H = L/N$; L - длина колонки; N - ее эффективность в теоретических тарелках; A , B , C -

коэффициенты, характеризующие вклады различных видов диффузии в размывания хроматографических зон анализируемых компонентов; F - средняя объемная (или пропорциональная ей средняя линейная) скорость газаносителя.

Одним из критериев оптимальных условий газохроматографического анализа является выбор такой скорости газаносителя, при которой эффективность колонки N максимальна (соответствует минимуму H .) Значения N легко можно оценить по параметрам хроматографических пиков любых соединений в изотермических условиях анализа:

$$N = 16(t_R/w_B)^2 = 5.54(t_R/w_{0.5})^2.$$

Здесь t_R - времена или расстояния (на диаграммной ленте) удерживания анализируемого вещества; w_B и $w_{0.5}$ - ширина хроматографических пиков в основании или на половине высоты.

При использовании вместо значений t_R исправленных времен удерживания $t'_R = t_R - t_0$ величину N' называют числом эффективных теоретических тарелок и применяют для характеристики капиллярных колонок.

Оценку оптимальной скорости газаносителя $F_{\text{опт}}$ и соответствующей ей максимальной эффективности колонки $N_{\text{макс}}$ удобнее всего проводить по трем определениям N при различных значениях F . Необходимые для расчетов коэффициенты A , B и C могут быть найдены решением системы уравнений:

$$\begin{cases} H_1 = A + B/F_1 + CF_1, \\ H_2 = A + B/F_2 + CF_2, \\ H_3 = A + B/F_3 + CF_3. \end{cases}$$

Отсюда:

$$A = H_3 - B / F_3 - CF_3, \quad B = F_2 F_3 \left(C - \frac{H_2 - H_3}{F_2 - F_3} \right),$$

$$C = \frac{F_1(H_1 - H_3)(F_2 - F_3) - F_2(H_2 - H_3)(F_1 - F_3)}{(F_1 - F_2)(F_1 - F_3)(F_2 - F_3)}.$$

Оптимальное значение скорости газа-носителя

$$F_{\text{opt}} = \sqrt{B / C}.$$

Контрольный пример.

$N_1=1250, F_1=50, N_2=1300, F_2=40, N_3=500, F_3=5.$

Ответ: $N_{\text{max}}=1310, F_{\text{opt}}=34.$

Вариант 15. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕСОРБИРУЕМОГО ГАЗА (ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ)

Время удерживания несорбируемого газа является одним из важнейших параметров в газовой хроматографии, поскольку в большинство расчетных формул входят значения не абсолютных времен удерживания анализируемых соединений t_R , а так называемых приведенных времен $t'_R = t_R - t_0$.

Параметр t_0 в ряде случаев может быть определен экспериментально (например, приравнивается времени удерживания метана). На практике более удобно оценивать его расчетными методами, простейшим из которых является расчет по не приведенным временам удерживания трех нормальных линейных гомологов, т.е. соединений, различающихся по составу на гомологическую разность CH_2 . Чаще всего в качестве таких соединений выбирают последовательно выходящие из колонки алканы с числом атомов углерода, отличающимся на единицу:

$$t_0 = \frac{t_2^2 - t_1 t_3}{2t_2 - t_1 - t_3} \quad (t_1 < t_2 < t_3).$$

Контрольный пример.

Времена удерживания метана, этана и пропана на насадочной колонке с Силипором 600 при 100⁰С составляют 1,96; 2,83 и 4,53 мин соответственно.

Ответ: $t_0 = 1,05$.

Параметр t_0 , вычисляемый по неисправленным временам удерживания трех реперных алканов, характеризуется весьма большой случайной составляющей погрешности (в основном определяется точностью измерения значений t_1), которую нередко следует приводить для характеристики получаемых результатов:

$$\Delta t_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial t_0}{\partial t_1} \Delta t_1\right)^2 + \left(\frac{\partial t_0}{\partial t_2} \Delta t_2\right)^2 + \left(\frac{\partial t_0}{\partial t_3} \Delta t_3\right)^2},$$

причем

$$\frac{\partial t_0}{\partial t_1} = \frac{(t_3 - t_2)^2}{(2t_2 - t_1 - t_3)^2}; \quad \frac{\partial t_0}{\partial t_2} = 2 \frac{t_2(t_2 - t_1 - t_3) + t_1 t_3}{(2t_2 - t_1 - t_3)^2};$$

$$\frac{\partial t_0}{\partial t_3} = \frac{(t_2 - t_1)^2}{(2t_2 - t_1 - t_3)^2}.$$

Контрольный пример.

$t_1 = 1,96$; $t_2 = 2,83$; $t_3 = 4,53$; $\Delta t_i = 0,2$.

Ответ: $t_0 = 1,0480722$, $\Delta t_0 = 0,21124963$, $\delta t_0 = 20,156018$.

Вариант 16. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕСОРБИРУЕМОГО ГАЗА (ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ)

В некоторых случаях возникает необходимость оценки t_0 по временам удерживания реперных алканов с произвольным числом атомов углерода n_1 , n_2 и n_3 , не обязательно отличающимся на единицу (в общем случае $n_2 - n_1 \neq n_3 - n_2$). При этом процедура вычислений значительно усложняется, поскольку соответствующее уравнение для t_0 может не иметь аналитического решения и следует применять численные методы:

$$(n_3 - n_2) \lg \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} - (n_2 - n_1) \lg \frac{t_3 - t_0}{t_2 - t_0} = 0.$$

Вычисление корня уравнения проводится в границах от 0,01 до $(t_1 - 0,01)$ вне зависимости от единиц измерения времени. Число итераций $n=10$ обеспечивает точность результата до второго знака после запятой.

Контрольный пример.

$n=10$, $t_1 = 1,96$; $n_1=1$; $t_2 = 4,53$; $n_2 = 3$; $t_3 = 8,5$; $n_3 = 4$.

Ответ: $t_0 = 1,319121$.

Вариант 17. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПО УРАВНЕНИЮ ВИЛЬСОНА

Концентрационная зависимость коэффициентов активности γ_1 , γ_2 , γ_3 компонентов тройного раствора согласно уравнению Вильсона характеризуется соотношением:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln [x_i + x_j \Lambda_{ij} + x_k \Lambda_{ik}] - \frac{x_i}{x_i + x_j \Lambda_{ij} + x_k \Lambda_{ik}} - \frac{x_j \Lambda_{ji}}{x_i \Lambda_{ji} + x_j + x_k \Lambda_{kj}} - \frac{x_k \Lambda_{ki}}{x_i \Lambda_{ki} + x_j \Lambda_{kj} + x_k}$$

Здесь x_1 , x_2 и x_3 - молярные доли компонентов 1, 2 и 3 соответственно ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$); Λ_{ij} - параметры; $i, j, k=1, 2, 3$; $i \neq j \neq k$.

Избыточная энергия Гиббса вычисляется по формуле:

$$g^E = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + x_3 \ln \gamma_3$$

Контрольный пример. Система ацетон (1) - метилацетат (2) - метанол (3); $t = 50^\circ \text{C}$; $\Lambda_{12} = 0,5781$; $\Lambda_{13} = 0,6917$; $\Lambda_{21} = 1,3654$; $\Lambda_{23} = 0,6370$; $\Lambda_{31} = 0,7681$; $\Lambda_{32} = 0,4871$; $x_1 = 0,6$; $x_2 = 0,2$.

Результаты расчета:

$$\gamma_1 = 1,0146211; \gamma_2 = 1,1665938; \gamma_3 = 1,5156522; g^E = 0,12269594.$$

Вариант 18. РАСЧЕТ СОСТАВА ТРОЙНОГО АЗЕОТРОПА ПО МЕТОДУ ХААЗЕ

Этот метод может быть использован для трехкомпонентных смесей, если во всех бинарных подсистемах образуется азеотроп. Тогда из данных об азеотропных составах бинарных систем и давлений насыщенного пара чистых компонентов для изотермических условий могут быть рассчитаны молярные доли компонентов 1 и 2 (x_1^a и x_2^a) в тройном азеотропе и давление пара P^a над ним по формуле:

$$x_1^a = \frac{4 A_{13} A_{23} x_1^{13} + 2 A_{23} (A_{12} - A_{13} - A_{23}) x_2^{23}}{4 A_{13} A_{23} - (A_{12} - A_{13} - A_{23})^2}$$

$$x_2^a = \frac{4 A_{13} A_{23} x_2^{23} + 2 A_{13} (A_{12} - A_{13} - A_{23}) x_1^{13}}{4 A_{13} A_{23} - (A_{12} - A_{13} - A_{23})^2}$$

$$P^a = P_3^0 \exp[A_{13} (x_1^a)^2 + A_{23} (x_2^a)^2 - (A_{12} - A_{13} - A_{23}) x_1^a x_2^a].$$

Здесь x_i^{ik} - молярная доля компонента i в бинарном азеотропе, образованном компонентами i и k ($i \neq k$; $i, k = 1, 2, 3$); P_3^0 - давление насыщенного пара чистого компонента 3 при изучаемой температуре кипения (оно может быть определено экспериментально эбуллиометрически или рассчитано по уравнению Антуана, если известны его константы); аналогичный смысл имеют величины P_1^0 и P_2^0 ; A_{13} , A_{12} и A_{23} - которые рассчитывают из соотношений:

$$A_{12} = \frac{\ln \left(\frac{P_1^0}{P_2^0} \right)}{2 x_1^{12} - 1}; A_{13} = \frac{\ln \left(\frac{P_1^0}{P_3^0} \right)}{2 x_1^{13} - 1}; A_{23} = \frac{\ln \left(\frac{P_2^0}{P_3^0} \right)}{2 x_2^{23} - 1} \text{ Сл}$$

едует отметить, что этот вариант расчета применим лишь в случаях, когда ни один бинарный азеотроп не является смесью эквимольного состава, т.е. все $x_i^{ik} \neq 0,5$.

Контрольный пример. Система хлороформ (1) - гексан (2) - этанол (3) $t=55^0 \text{ C}$, $P_1^0 = 618,0$; $P_2^0 = 483,0$; $P_3^0 = 279,9$ мм рт. ст.,

$$x_1^{12} = 0,779; x_1^{13} = 0,856; x_2^{23} = 0,664.$$

Ответ:

$$x_1^a = 0,60394309; x_2^a = 0,24026189; P^a = 648,6533 \text{ мм.рт.ст.}$$

Замечание. При наличии бинарных азеотропов эквимольного состава следует использовать подходы, предложенные Малескиным [35]; хорошее соответствие

расчетных данных экспериментально определенным следует ожидать в тех случаях, когда обсуждаемые смеси описываются соотношениями регулярных растворов.

Вариант 19. СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Для заданной выборки x_i ($i=1,..n$) и для заданного x просчитать функцию распределения и плотность нормального распределения по формулам:

Функция распределения:

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^x \exp\left[-\frac{(t-M)^2}{2\sigma^2}\right] dt,$$

плотность нормального распределения:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma} \exp\left[-\frac{(x-M)^2}{2\sigma^2}\right],$$

где $M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ - математическое ожидание случайной

величины x ,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M)^2}{n-1}} - \text{среднее квадратическое}$$

отклонение.

Контрольный пример.

Вариант 20. Расчет параметров линейной регрессии $y=ax$.

Простейшее уравнение линейной регрессии вида $y=ax$ имеет особое значение при обработке физико-химических данных. Если по физическому смыслу коррелируемых величин нулевое содержание определяемого компонента x априорно соответствует нулевому аналитическому сигналу y , то следует использовать именно это выражение без свободного

члена. Расчет коэффициента а производится по формуле:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2}, \text{ его дисперсии } s_a = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{\sum_{i=1}^n x_i^2} - \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \right)^2 \right]},$$

коэффициента корреляции -: $r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i / n}{ns_x s_y},$

$$s_x^2 = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2 / n \right], \quad s_y^2 = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2 / n \right].$$

Контрольный пример. Исходные данные:

i	1	2	3
x	1	2	3
y	2	4	6,1

Ответ: $a = 2.0214285, \quad s_a = 0.011300442, \quad r = 0.99990086/$