

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Кафедра: _____ Прикладної математики _____

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

Приставка П.О.

_____ 2020 р.
«__» _____

ДИПЛОМНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬО-КВАЛІФІКАЦІЙНОГО РІВНЯ

«МАГІСТР»

Тема: Ідентифікація параметрів математичної моделі фотокаталітичного реактора окислення води

Виконавець: Сусідик Н. С. _____

Керівник: д. ф-м. н., доц. Жук П. Ф. _____

Нормоконтролер: _____

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет кібербезпеки комп'ютерної та програмної інженерії

Кафедра прикладної математики

Напрямок (спеціальність): «Прикладна математика»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Приставка П.О.

«__» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

студентки Сулідик Наталії Сергіївни

1. Тема роботи: *Ідентифікація параметрів математичної моделі фотокаталітичного реактора окислення води*

затверджена наказом ректора від « 04 » листопада 2019 р. №2576/ст.

2. Термін виконання роботи: з « 15 » жовтня 2019р. по « 05 » лютого 2020р.

3. Вихідні дані до роботи: механізм каталітичного окислення води кобальтом під дією світла в генераторі з мішалкою, чисельні методи розв'язання систем диференціальних рівнянь в частинних похідних, fitting коефіцієнтів реакцій; основи програмування Visual Studio 2017.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, що підлягають розробці): ознайомлення з теорією, пов'язаною з моделюванням хімічних реакцій, що відбуваються в генераторі, за допомогою диференціальних рівнянь; розробка математичної моделі каталітичного окислення водню; програмна реалізація чисельних алгоритмів розв'язання поставленої задачі; аналіз отриманих результатів та формулювання найпростіших критеріїв оптимізації виходу водню при заданих

параметрах генератора, формування гіпотези та аналіз отриманих результатів щодо підтвердження або спростування гіпотези дипломного проекту.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: основні теоретичні положення для виконання дипломного проекту; кінетична модель механізму каталітичного окислення води; система диференціальних рівнянь; опис розробленого програмного забезпечення; блок-схема програмного забезпечення; закон Бугера-Ламберта-Бера; зовнішній вигляд програми, графіки отриманих результатів шляхом комп'ютерного моделювання процесу роботи генератора з мішалкою.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН
виконання дипломної роботи

№ п/п	Етапи виконання дипломної роботи	Термін виконання	Відмітка про виконання
1	Отримання завдання та огляд літератури за темою дипломної роботи.	15.10.2019	Виконано
2	Математична постановка задачі та формулювання гіпотези дипломної роботи.	15.10.2019 22.10.2019	Виконано
3	Аналіз та побудова можливих механізмів окислення води водним кобальтом	22.10.2019 05.11.2019	Виконано
4	Математичне моделювання процесу окислення води водним кобальтом та її дослідження	05.15.2019 25.11.2019	Виконано
5	Розробка програмного забезпечення для чисельної реалізації математичної моделі.	25.11.2019 16.11.2019	Виконано
6	Проведення чисельних експериментів над математичною моделлю при знайдених параметрах.	16.11.2019 16.01.2020	Виконано
7	Оформлення пояснювальної записки, графічного матеріалу.	16.01.2020 26.01.2020	Виконано
8	Здача дипломної роботи.	27.01.2020	Виконано
9	Захист дипломної роботи.	05.02.2020	

6. Дата видачі завдання: « 15 » жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: _____
(підпис керівника)

Жук П. Ф.

Завдання прийняла до виконання: _____
(підпис студента)

Сусідик Н.С.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Ідентифікація параметрів математичної моделі фотокаталітичного реактора окислення води»: 115 сторінок, 34 використаних джерел.

ПРОЦЕС КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ВОДИ, КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ, ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ, КОБАЛЬТОВИЙ КАТАЛІЗАТОР, ФОТОКАТАЛІТИЧНИЙ РЕАКТОР, ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА, МЕХАНІЗМ ТЕМНОВОЇ СТАДІЇ, ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА, МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ВОДИ, «ЖОРСТКІ» СИСТЕМИ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ, МЕТОД СІТОК, МЕТОД НАЙМЕНШИХ КВАДРАТІВ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ FITING, ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ, VISUAL STUDIO, C#.

Об'єкт дослідження – процес каталітичного окислення води.

Предмет дослідження – математична модель фотокаталітичного реактора окислення води кобальтом.

Мета дипломної роботи – розробити математичну модель процесу каталітичного окислення води та відповідне програмне забезпечення, які б дали змогу отримати параметри математичної моделі фотокаталітичного реактора.

Наукова новизна отриманих результатів. Результати дипломної роботи, запропоновані до захисту, є новими і полягають в наступному:

1. Побудована та досліджена математична модель генератора водневого палива з мішалкою на основі каталітичного окислення води.
2. Показано, що при природних обмеженнях на параметри побудованої математичної моделі система диференціальних рівнянь, що її складає, має єдиний та стійкий розв'язок.
3. Розроблено чисельний алгоритм розв'язання системи рівнянь, що складають побудовану математичну модель генератора водневого палива з мішалкою.

4. Застосовано оптимізаційні моделі для ідентифікації параметрів математичної моделі та показано, що вихід кисню не завжди є монотонною функцією від параметрів генератора і досягає при певних значеннях максимуму.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що вони можуть бути використані при проектуванні генераторів водневого палива з метою оптимізації його роботи.

Методика дослідження спирається на математичне моделювання, чисельні алгоритми та відповідне програмне забезпечення. Для програмної реалізації чисельних алгоритмів було використано програмне середовище Visual Studio 2017 .

ЗМІСТ

РЕФЕРАТ	5
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1	11
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ	11
1.1 Основні поняття та закони фотохімії	11
1.2 Основні поняття та закони хімічної кінетики	14
1.3 Основні поняття та принципи каталітичних реакцій	17
1.4 Хімічні реактори та їх математичні моделі	21
РОЗДІЛ 2	31
МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО РЕАКТОРА ОКИСЛЕННЯ ВОДИ	31
2.1. Характеристика експериментальної установки. Прибори та матеріали	39
2.2. Хімічний механізм фотокаталітичного окислення води	42
2.3. Системи диференціальних рівнянь для темнових та світлових реакцій	45
2.4. Коректність математичної моделі (2.3) - (2.5)	48
РОЗДІЛ 3	57
ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ (2.3)-(2.5) ЗА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ	57
3.1. Обчислювальний метод розв'язання систем рівнянь (2.3), (2.4)-(2.5)	57
3.2. Алгоритм ідентифікації параметрів математичної моделі за методом найменших квадратів.	61
3.2.1. Параметрична ідентифікація методом Нелдера – Міда	62
3.2.2. Параметрична ідентифікація методом покоординатної ідентифікації	66
3.3. Мова та програмне середовище програмування	67
3.4. Програмна реалізація алгоритму ідентифікації параметрів математичної моделі (3.2.1)- (3.2.2)	69
3.5. Технологія побудови експериментальних даних	74
3.6. Характеристика експериментальних даних	76
3.7. Обчислення параметрів математичної моделі (2.3)-(2.5) за експериментальними даними та оцінка її адекватності.	101
ВИСНОВКИ	111
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	112

ВСТУП

Одним з альтернативних способів отримання енергоносіїв є воднева енергетика. На сьогоднішній момент немає чіткого економічно вигідного механізму її отримання. Однак вченими ведуться активні розробки варіантів видобутку водневого палива. Основні проблеми водневої енергетики полягають в тому, що отримання речовини пов'язане з необхідністю витрати інших енергоносіїв (нафта, електрика, газ), а також високою загрозою вибухів.

Фахівці прагнуть знайти можливості усунення цих проблемних аспектів. Так, увага приділяється питанням отримання водню з води. З огляду на, що світовий океан обчислюється мільйонами тон води, можна вважати, що джерело для отримання водневого палива невичерпне.

Долати труднощі на шляху до отримання альтернативного джерела енергії вчених спонукають високі експлуатаційні і технологічні показники енергоносія. Маючи низький показник в'язкості, водень без проблем транспортується по трубах. Його можна зберігати в зрідженому, газоподібному стані. Він досить легкий, термін зберігання тривалий.

Сучасні технології водневої енергетики дозволяють отримувати якісний паливний матеріал з високим коефіцієнтом тепловіддачі. Цей енергоносіє з легкістю можна використовувати як в промисловому виробництві, так і для опалення житлових будинків. Він безпечний для навколишнього середовища, нетоксичний. Він не несе жодної загрози людині і тваринам. За своєю суттю, водень є відмінним паливним матеріалом. І є величезні перспективи його використання. Однак разом з ними існують і певні труднощі в його видобутку.

На даний момент відомі кілька способів отримання водню. Серед них: хімічний, електроліз, термохімічний.

Всі вони відносяться до традиційних методів. Але кожен спосіб сьогодні є економічно та екологічно недоцільним через необхідність витрат природних копалин. З огляду на те, що поклади природних матеріалів стрімко виснажуються, немає сенсу витрачати дорогі енергоносії для отримання іншого, нехай і дешевого.

Хоча воднева енергетика плюси і мінуси має в рівній мірі, вчені все ж схиляються до думки, що перспективи для її розвитку є. Винахід новітнього обладнання для видобутку водню допоможе вирішити проблемні моменти. Вже сьогодні є деякі напрацювання і розуміння того, як здешевити процес отримання енергоносія, знизивши витрати газу.

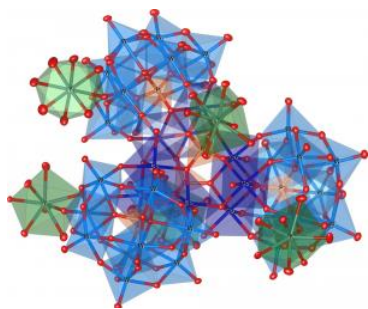
Звичайно, на шляху до досягнення цієї мети фахівцям належить вирішити не одну складну задачу. Однак обнадіює те, що вчені мають уявлення про процес отримання водню. Залишається тільки створити спеціальне обладнання, за допомогою якого вдасться втілити ідеї в реальність.

Справедливості заради потрібно згадати і думку інших вчених, песимістично налаштованих по відношенню до розвитку водневої енергетики. На їхню думку, його видобуток і використання може являти величезну загрозу для людства. Незнання про речовину може стати передумовою техногенне катастрофи вселенського масштабу. Правда, крім припущень, фахівці не можуть надати ніяких чітких аргументів на підтримку своєї гіпотези.

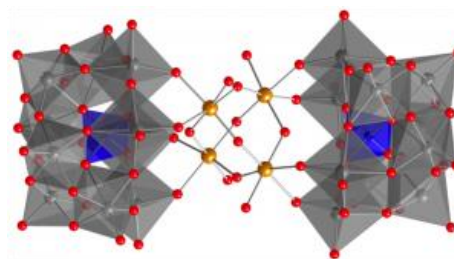
Зараз зрозуміло тільки одне - водень є унікальним енергоносієм, але людство не має технічно досконалих способів його безпроблемного видобутку.

Лабораторія Крейга Л. Хилла (Craig L. Hill, Emory University, Department of Chemistry, USA, <https://scholarblogs.emory.edu/hill/>) є піонером у розробці ефективних, стабільних, гомогенних молекулярних каталізаторів окислення води в видимому світлі з використанням поліоксометаллатів (POM)[1,3,5].

На рис. 1 представлені синтезовані в лабораторії найбільш ефективні неорганічні каталізатори POM, що містять центри рутенію, кобальту і нікелю. Останні дослідження[17,18] показали їх високу каталітичну активність і стабільність.



$KY_5[C_{09}(H_2O)_6(OH)_3(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]$



$[\{ Ru_4O_4(OH)_2(H_2O)_4 \} [\gamma - SiW_{10}O_{36})_2]_{10-}$

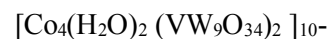
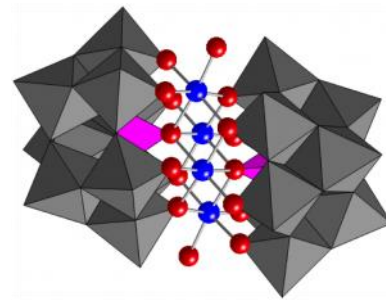
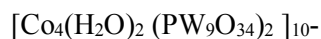
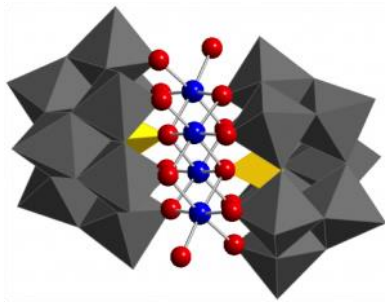


Рис.1. Найбільш ефективні неорганічні каталізатори, синтезовані в лабораторії Крейга Л. Хилла

Матеріали, що складаються з іммобілізованих каталізаторів окислення води на підкладках з оксидів металів, останнім часом їхнє застосування розглядається в області альтернативного палива для використання у виробництві пристроїв. У цих матеріалах використовуються методи захисту від електростатичного і атомного осадження (ALD) для зв'язування WOC POM і світлозберігаючих підкладок (квантові точки TiO_2 , BiVO_4 і CdS) для фотоелектрохімічних систем окислення води[10, 15].

POM можуть окислювати широкий спектр субстратів, використовуючи O_2 для повторного окислення каталізатора POM. Однак цей етап повторного окислення може обмежувати швидкість реакції. Повторне окислення POM діоксидом кисню можна ефективно каналізувати комплексами міді. Кінетика і механізми реакції вивчені для кількісного опису експериментальних кінетичних кривих в різних умовах[2,4].

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Даний розділ містить основні теоретичні положення фотохімії та хімічної кінетики, які використовуються при складанні математичних моделей фотокаталітичних реакцій. Надана класифікація хімічних реакторів та їх математичних моделей. Сформульовані закони фотохімії та кінетики хімічних реакцій. Розглянуто особливості каталітичних та фотокаталітичних хімічних реакцій, найважливіші технологічні характеристики каталізаторів та їх вплив на швидкість хімічної реакції.

1.1 Основні поняття та закони фотохімії

До процесів, які розглядаються фотохімією, належать фотосинтез органічних речовин у рослинах, перетворення кисню на озон під дією ультрафіолетової радіації тощо. Фотохімічні реакції широко використовуються в хімічній промисловості, зокрема для фотополімеризації, а також в мікроелектроніці та лазерній техніці.

Ефективність фотохімічних реакцій визначають квантовим виходом - відношенням числа молекул продукту реакції до числа поглинутих квантів.

Для проведення дослідів з фотохімічними реакціями найчастіше використовується лазерне випромінювання. Спрямованість та висока інтенсивність такого випромінювання забезпечують високу швидкість введення енергії в об'єм, де протікає хімічна реакція, її точну просторову та часову локалізацію, дозованість та стерильність. При цьому можливі як гомофазні реакції з повним виключенням впливу стінок, що обмежують об'єм, так і процеси, що відбуваються лише на поверхні розділу фаз, в стінках реактора, тощо. Монохроматичність лазерного випромінювання дозволяє здійснювати резонансний вплив на вихідні або кінцеві сполуки, що дає можливість реалізації селективних процесів.

Діапазон хвиль, що представляє практичну цінність для фотохімії, включає в себе ближній ультрафіолет, видиму область і початок інфрачервоної області, тобто це

інтервал довжин хвиль від 190 до приблизно 700-800 нм. У цьому діапазоні спостерігається зміна електронної енергії молекули при поглинанні кванта світла, що є визначальним процесом для ініціювання хімічної реакції.

Молекула, переходячи в збуджений стан, здатна втратити надлишок енергії або шляхом випромінювання, або без випромінювання, або вступивши в хімічне перетворення - на подолання активаційного бар'єру.

Процес фотохімічного перетворення можна розділити на три стадії:

- 1) акт поглинання, при якому утворюється електронно-збуджений стан;
- 2) первинні фотохімічні процеси, в яких беруть участь електронно-збуджені стани;
- 3) вторинні, або темнові реакції різних хімічних речовин, що утворюються в результаті первинних процесів.

Швидкість фотохімічних реакцій, на відміну від звичайних термічних реакцій, не залежить від температури. Енергія активації, яка необхідна для перебігу таких реакцій, надається під час поглинання молекулами квантів світла, тобто їх швидкість залежить від інтенсивності поглинутого реагентами світла.

Іноді енергія збуджених атомів, молекул або радикалів розсіюється у вигляді світлової енергії: часточки при цьому миттєво дезактивуються і повертаються в первісний стан. Таке випромінювання світла називається флуоресценцією.

Перебіг фотохімічних реакцій підлягає законам фотохімії[32]:

- 1) фотохімічні зміни відбуваються тільки під дією світла, що поглинається системою (закон Гротгуса - Дрепера, 1818-1843 рр.);
- 2) кожен поглинений фотон в первинному акті здатний активувати лише одну молекулу (закон фотохімічної еквівалентності Ейнштейна, 1912 р.);
- 3) швидкість фотохімічних реакцій прямо пропорційна інтенсивності поглинутого реагентами світла (закон Вант-Гоффа-Ейнштейна);
- 4) здатність реакційної суміші поглинати світлову енергію прямо пропорційна кількості молекул, що поглинають світло, і товщині шару цієї суміші (закон Бугера-Ламберта-Бера).

При побудові математичної моделі фотокаталітичного окислення води використовується закон Бугера-Ламберта-Бера, тому розглянемо його детальніше.

Світлова хвиля, проходячи через речовину, викликає вимушені коливання електронів та іонів. Внаслідок цього спостерігається ряд процесів, найважливішими з яких є дисперсія, поглинання і розсіяння світла.

Поглинання світла – зменшення інтенсивності оптичного випромінювання (світла), що проходить через матеріальне середовище, за рахунок процесів його взаємодії з середовищем. Світлова енергія при поглинанні світла переходить в різні форми внутрішньої енергії середовища.

Коефіцієнт поглинання – кількісна характеристика зменшення інтенсивності випромінювання при проходженні через середовище. Коефіцієнт поглинання може характеризувати затухання випромінювання будь-якої природи, наприклад світла чи звуку. Він залежить від частоти. Особливо сильне поглинання на частотах, які відповідають характерним частотам процесів, що відбуваються в середовищі. Якщо атоми і молекули практично не взаємодіють між собою (гази, пари, невеликі тиски), то коефіцієнт поглинання відмінний від нуля лише на дуже вузьких спектральних ділянках. Ці максимуми відповідають резонансним частотам коливань електронів усередині атомів[32].

Якщо поглиненою речовиною виступає розчин, то коефіцієнт поглинання пропорційний концентрації розчиненої речовини. У цьому випадку закон поглинання світла набуває вигляду

$$dI = \varepsilon c I_0 l, \quad (1.1)$$

де ε - коефіцієнт екстинкції (характеризує поглинання світла в залежності від концентрації речовини у розчині), c - концентрація речовини у розчині, I_0 - вхідна інтенсивність монохромного світла, що проходить через розчин товщини l , а $dI = I_0 - I_1$ - величина зменшення інтенсивності світла при проходженні через розчин товщини l (див. рис. 1.1).

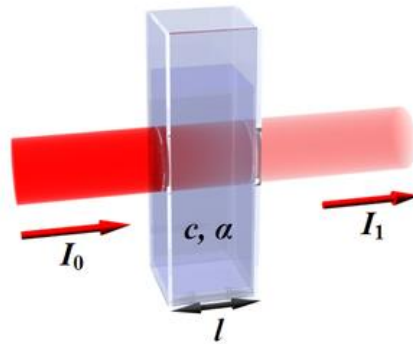


Рис. 1.1. Ілюстрація закону Бугера-Ламберта-Бера – світло інтенсивністю I_0 проходить через розчин товщини l .

Якщо розчин містить декілька речовин, то формула (1.1) набуває вигляду

$$dI = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i I_0 l, \quad (1.2)$$

де ε_i - коефіцієнт екстинкції i -ої речовини. c_i - концентрація i -ої речовини у розчині. С.І. Вавилов встановив, що закон Бугера-Ламберта-Бера виконується у широких межах зміни інтенсивності світла для більшості речовин. Відхилення від цього закону вказує на існування нелінійних оптичних явищ, тобто явищ для яких не виконується принцип суперпозиції. У світлових пучках дуже великої інтенсивності коефіцієнт поглинання починає залежати від інтенсивності світла[23].

1.2 Основні поняття та закони хімічної кінетики

Кінетика хімічних реакцій – це наука про хімічні процеси, про закони їх перебігу в часі, швидкостях і механізмах.

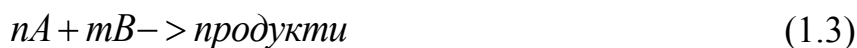
При дослідженні хімічних реакцій застосовують як методи хімічної термодинаміки, так і методи хімічної кінетики.

Хімічна термодинаміка дозволяє обчислити тепловий ефект реакції, а також передбачити стан її рівноваги, тобто межу, до якої вона може протікати. Для цього необхідно мати дані про термодинамічні параметри всіх компонентів тільки в початковому і кінцевому станах системи[22].

Але на практиці потрібно знати не тільки про можливість здійснення даної реакції, але і про її швидкість перебігу. Відповідь на це питання дає хімічна кінетика. Для отримання кінетичних закономірностей повинні бути відомі не тільки початковий і кінцевий стани системи, а й шлях, за яким відбувається реакція. Тому отримати кінетичні закономірності складніше, ніж термодинамічні.

Основний закон хімічної кінетики – це закон діючих мас. Норвезькі хіміки К. Гульдберг і П. Вааге у 1879 році запропонували загальний вираз кінетичної форми закону діючих мас, який базується на положенні, що швидкість реакції визначається ймовірністю зіткнення реагуючих частинок[24].

Згідно закону діючих мас швидкість незворотної реакції



що перебігає при сталій температурі у гомогенному середовищі в одну стадію, пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, узятих у ступенях їхніх стехіометричних коефіцієнтів:

$$v = kC_A^n C_B^m, \quad (1.4)$$

де C_A та C_B – концентрації реагуючих речовин, а n та m - стехіометричні коефіцієнти реакції, k – коефіцієнт пропорційності, який було визначено як константу швидкості реакції.

Рівняння (1.4.) називається кінетичним рівнянням реакції (1.3.).

Фізичний зміст константи швидкості стає зрозумілим, якщо покласти $C_A = C_B = 1$ моль/л. Тоді $v = k$, тобто константа швидкості – це швидкість реакції при концентраціях реагуючих речовин, рівних одиниці. Константа швидкості реакції k не залежить від концентрацій реагентів, але залежить від їхньої природи та температури.

Закон діючих мас є справедливим:

1) для найпростіших реакцій, тобто таких що перебігають в одну стадію; якщо реакція перебігає у кілька стадій, то загальна швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії;

2) для реакцій, що перебігають у газовій фазі, лише у межах застосування законів ідеальних газів;

3) для реакцій, що перебігають у розчинах, тільки при низьких концентраціях розчинених речовин.

Хімічні реакції поділяють на елементарні (одностадійні) та складні (багатостадійні). Механізм реакції описується таким поняттям як молекулярність реакції. Число молекул, яке беру участь у елементарному акті хімічної взаємодії, називається молекулярністю реакції.

Мономолекулярна реакція – реакція, в елементарному акті якої бере участь одна молекула. Бімолекулярна реакція – реакція, в елементарному акті якої беруть участь дві молекули. Тримолекулярна реакція – реакція, в елементарному акті якої беруть участь три молекули.

Тримолекулярні реакції дуже рідкісні, оскільки одночасне зіткнення трьох молекул малоімовірне. Молекулярності реакцій вище трьох невідомі.

Коефіцієнти n та m називаються порядками реакції за даною речовиною A чи B , відповідно. Загальним порядком хімічної реакції чи просто порядком реакції називається величина, що дорівнює сумі показників ступенів концентрацій реагентів у кінетичному рівнянні реакції (для реакції (1.3) ця величина дорівнює $n + m$).

Для простих гомогенних реакцій, що перебігають в одну стадію, порядок і молекулярність співпадають. Для складних реакцій, які перебігають у декілька стадій, у яких можуть брати участь не лише молекули, а й іони, вільні радикали, активні комплекси, порядок реакції з молекулярністю чисельно не співпадає.

У випадку складних реакцій рівняння реакції лише фіксує вихідний та кінцевий стани системи, не розкриваючи механізму процесу. Для багатостадійних реакцій порядки реакцій за реагентами, як правило не співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами, а загальний порядок не дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів. У випадку складних реакцій різноманітні елементарні стадії накладаються одна на одну, даючи складну концентраційну залежність швидкості.

Кінетичне рівняння вигляду (1.4.) не має універсального характеру: не завжди швидкість реакції є ступеневою функцією концентрації, іншими словами, не завжди

існує порядок реакції. Останній має фізичний зміст молекулярності лише для елементарних реакцій. В усіх інших випадках це емпіричний параметр, що показує залежність швидкості сумарного процесу від концентрацій реагентів.

Хімічна кінетика трактує якісні і кількісні зміни в ході хімічного процесу, що відбуваються в часі. Зазвичай цю загальну задачу поділяють на дві більш конкретні:

1) визначення механізму реакції – встановлення елементарних стадій процесу і послідовності їх перебігу;

2) кількісний опис хімічної реакції – встановлення математичних співвідношень, що дають можливість обчислювати концентрації реагентів і продуктів протягом перебігу реакції.

Під прямою задачею хімічної кінетики розуміють задачу знаходження концентрацій речовин у реакції в будь-який момент часу, виходячи з відомих початкових концентрацій, схеми реакції і констант швидкостей окремих стадій.

Під зворотною задачею хімічної кінетики – знаходження механізму реакцій та окремих констант швидкості реакцій по відомих експериментальним даним.

З дослідженнями кінетики хімічних реакцій пов'язані найважливіші напрями сучасної хімії та хімічної промисловості: розробка раціональних принципів управління хімічними процесами; стимулювання корисних та гальмування і придушення небажаних хімічних реакцій; створення нових і вдосконалення існуючих процесів та апаратів в хімічній технології; вивчення поведінки хімічних продуктів, матеріалів і виробів з них у різних умовах застосування і експлуатації.

1.3 Основні поняття та принципи каталітичних реакцій

Суть каталізу полягає у прискоренні досягнення рівноваги хімічної реакції шляхом введення проміжних взаємодій за участю каталізатора:



Таким чином, реакція протікає через ряд елементарних стадій, які в сукупності мають нижчу енергію активації, аніж пряма реакція без каталізатору. Навіть незначний вииграш у різниці енергій активації за даних умов дозволяє суттєво

збільшити швидкість реакції. Ця залежність описується експоненціальним рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT},$$

k_0 - константа швидкості реакції, q - передекспоненціальний множник, який мало залежить від температури, E_a - енергія активації (Дж/моль), R - універсальна газова константа (Дж/(К*моль)), T - абсолютна температура (К). Каталізатор може додаватися в систему окремо або ж утворюватися в ході взаємодії - такий випадок називають автокаталізом[33].

Вибірковість дії – найважливіша особливість каталізаторів, що визначила успіх їхнього широкого застосування в ряді галузей промисловості. Особливо важливий він у виробництві органічних продуктів, коли селективність дозволяє сильно прискорювати одну корисну реакцію, проводити процес за пониженої температури, пригнітаючи інші реакції.

Механізм каталітичної дії при гомогенному каталізі полягає в утворенні між реагуючими сполуками і каталізатором проміжних сполук, які у деяких випадках можливо навіть виділити. Прискорення реакції в більшості випадків проходить за рахунок зниження енергії активації. При гомогенному каталізі в розчинах каталітичну дію можуть робити іони водню, гідроксилу, солей, а також речовин, що сприяють утворенню вільних радикалів.

Каталіз під дією іонів чи водню гідроксилу називають кислотно-основним. Цей вигляд каталізу найбільш розповсюджений. Сутність його полягає в переході протона від каталізатора до реагуючої речовини (каталіз кислотами) чи від реагуючої речовини до каталізатора (каталіз підставами). Надалі протон переміщається в зворотному напрямку і каталізатор регенерується.

На швидкість гомогенних каталітичних реакцій впливають багато факторів: активність каталізатору, температура, концентрація каталізатору, перемішування.

Основним недоліком гомогенного каталізу є труднощі виділення каталізатора з кінцевої реакційної суміші, у результаті чого частина каталізатора губиться

безповоротно, продукт забруднюється. Тому значно більше поширення одержав гетерогенний катализ.

Відомі різні види гетерогенного каталізу: рідкі катализатори, що прискорюють реакції між рідинами, які не змішуються, і тверді катализатори, що прискорюють реакції між рідинами чи газами. Більшість каталітичних реакцій - це реакції речовин за участю твердих катализаторів. З існуючих теорій каталізу загальним для всіх теорій є утворення на поверхні твердого катализатора проміжної сполуки адсорбційного типу за участю електронів катализатора.

Катализатори, як правило, являють собою пористі тверді тіла, що мають високорозвинену внутрішню поверхню. Весь каталітичний процес на твердому пористому катализаторі можна представити у вигляді п'яти самостійних стадій:

1) дифузія реагуючих речовин з потоку до поверхні зерна катализатора й усередину пір, що знаходяться в зерні;

2) активована адсорбція (хемосорбція) на поверхні катализатора з утворенням проміжних поверхневих сполук реагент - катализатор;

3) перегрупування атомів з утворенням проміжної сполуки продукт-катализатор;

4) десорбція продукту з поверхні катализатора;

5) дифузія продукту з поверхні катализатора спочатку усередині пір, а потім з поверхні зерна в загальний потік.

Загальна швидкість сумарного каталітичного процесу лімітується самою повільною зі стадій. Якщо цією стадією є один з дифузійних етапів, то катализ проходить у дифузійній області. Причому розрізняють зовні- і внутрішні дифузійні області. Якщо повільними є 2, 3 чи 4 стадія, то процес йде в кінетичній області[28].

Найважливішими технологічними характеристиками катализаторів є:

1) температура запалювання – мінімальна температура реагуючої суміші, при якій процес починає протікати з достатньою для практичних цілей швидкістю;

2) час контактування – час зіткнення реагуючих речовин з катализатором;

3) інтенсивність катализатора.

Величина, зворотна часу контакту, називається об'ємною швидкістю – це об'єм реакційної суміші, що проходить через одиницю часу. При збільшенні об'ємної швидкості звичайно знижується ступінь перетворення, однак при цьому зростає інтенсивність роботи апарата, тобто збільшується кількість цільового продукту, одержуваного з одиниці об'єму каталізатора в одиницю часу.

Важкість розрахунків каталітичних процесів пов'язана з їх стохастичною природою. Річ в тому, що в ході експлуатації каталізатори втрачають свої активні властивості.

Отруєння каталізатора – це часткова втрата активності в результаті дії невеликої кількості речовин, названих контактними отрутами. Воно викликається в результаті хімічної взаємодії отрути з каталізатором з утворенням каталітично неактивних сполук.

Отруєння може бути оборотним і необоротним. При оборотному отруєнні активність каталізатора знижується лише під час присутності отрути в суміші, що надходить. При надходженні чистої суміші сполуки отрути з каталізатором розкладаються, адсорбована отрута вилучається і відганяється разом із продуктами реакції.

Необоротне отруєння є постійним. Отруєний каталізатор необхідно замінити новим, або ж регенерувати старий. Найбільш чутливі до отрут металеві каталізатори, особливо шляхетні метали. Для платиного каталізатору, застосовуваного в процесах окислювання, отрутами є, наприклад, сполуки миш'яку, іони металів Pb, Cu, Sn, Fe.

Активність каталізатору може падати при спіканні (зменшується поверхня), при відкладенні на їхнє поверхні домішок, наприклад коксу.

Промислові тверді каталізатори звичайно не є індивідуальними речовинами. Вони являють собою, як правило, складну суміш, що називається контактною масою. До складу контактної маси входять три складові частини: каталізатор, активатори і носії[33].

Фотокаталіз - прискорення хімічної реакції, обумовлене спільною дією каталізатора і опромінення світлом. При фотогенерувальному каталізі фотокаталітична активність залежить від здатності каталізатора створювати пари електрон-дірка, які генерують вільні радикали, здатні вступати у вторинні реакції.

Термін "фотокаталіз" походить від двох грецьких слів - "каталіз" (руйнування) і "фотос" (світло). Процес фотокаталізу є прискорення хімічних реакцій під дією світла в присутності фотокаталізаторів - речовин, що поглинають кванти світла і багаторазово вступаючи з учасниками хімічної реакції в проміжні взаємодії, відновлюючи свій хімічний склад після кожного циклу таких взаємодій[32].

Приклади фотокаталітичних реакцій:

- 1) процес природного фотосинтезу;
- 2) фотокаталітичне перетворення сонячної енергії;
- 3) розщеплення води на кисень і водень.

1.4 Хімічні реактори та їх математичні моделі

Будь-який хімічний реактор в залежності від методу його використання може бути або відкритою системою (відкритою називається система, яка обмінюється речовиною з навколишнім середовищем), або ізольованою системою (в якій обмін речовиною з навколишнім середовищем відсутній)[28].

Існують два основні режими роботи хімічних реакторів - періодичний і неперервний (в ряді випадків здійснюються проміжні, на пів неперервні режими).

Апарат, що працює в періодичному режимі, може бути і замкнутої, і відкритою системою.

Неперервно працюючий реактор - це обов'язково відкрита система, найважливішою особливістю якої є наявність в ній потоків речовин. Він має ряд особливостей, які сильно впливають на перебіг реакцій. Це і неоднаковість часу перебування частинок реагентів і продуктів в реакторі (одні перебувають у зоні реакції довше, інші - менше), це і відмінність значень температури, концентрацій, а, отже, і швидкостей реакцій в різних частинах реактора.

Реактор неперервної дії може працювати або в стаціонарному, або в нестаціонарному режимах.

Стаціонарним називається режим, всі параметри якого не змінюються в часі; в будь-якій точці всі швидкості, концентрації і температура залишаються постійними. У нестаціонарному режимі хоча б частину параметрів змінюється в часі.

У неперервно діючих апаратах нестаціонарними є перехідні процеси, що виникають при зміні параметрів роботи реактора (при виникненні випадкових збурень або в цілях управління).

Одним з найважливіших показників оптимальності реактора є його інтенсивність, яка характеризується кількістю цільового продукту, одержуваного в одиницю часу при заданих умовах з одиниці об'єму (площі поверхні) апарату. Тому головним завданням при вивченні процесів, що протікають в реакторах будь-якого типу, є встановлення функціональної залежності часу перебування реагентів в обсязі реактора від різних чинників:

$$\tau = f(x, y, r), \quad (1.5)$$

де τ - час перебування реагентів (продуктів) в обсязі реактора; x - задана ступінь перетворення реагенту; c - початкова концентрація реагенту; r - швидкість хімічної реакції.

Рівняння (1.5) називається характеристичним рівнянням реактора.

Вихідним рівнянням для отримання характеристичного рівняння реактора будь-якого типу є рівняння матеріального балансу:

$$\sum G_i = 0 \quad (1.6)$$

де G_i - масова витрата речовини i -того потоку. Наприклад, складемо матеріальний баланс по вихідній речовині (реагенту) при умови, що в реакторі протікає найпростіша необоротна реакція $A \rightarrow B$. Рівняння матеріального балансу по речовині A запишеться згідно (1.6), наступним чином:

$$G_{A_{\text{прих}}} = G_{A_{\text{вип}}} , \quad (1.7)$$

де $G_{A_{\text{прих}}}$ - маса речовини A , що надходить в одиницю часу в реактор; $G_{A_{\text{випр}}}$ - маса A , що зникає з реактора. Речовина, що поступає в реактор, витрачається в трьох напрямках:

$$G_{\text{прих}} = G_{\text{реакт}} + G_{\text{вих}} + G_{\text{нак}}, \quad (1.8)$$

де $G_{\text{реакт}}$ - кількість речовини A , що вступає в хімічну реакцію в обсязі реактора в одиницю часу; $G_{\text{вих}}$ - кількість речовини A , що виходить з реакційного обсягу в одиницю часу (яке не встигло прореагувати і винесене потоком); $G_{\text{нак}}$ - кількість речовини A , яке залишається (накопичується) в реакційному обсязі в одиницю часу.

У кожному конкретному випадку рівняння матеріального балансу приймає різну форму. Воно може складатися для одиниці об'єму реакційної маси або для реактора в цілому.

Матеріальні потоки розраховують, відносячи їх до одиниці часу, до одиничної кількості (наприклад, до одного молю) одної з речовин, що вступають в реакцію, або утворених в результаті її протікання і т.д.

Коли склад, температура та інші параметри непостійні в різних точках реактора або непостійні в часі, матеріальний баланс складають в диференціальній формі для елементарного об'єму реактора. Тоді отримують рівняння конвективного масообміну, доповнене складовою, яка враховує процес протікання хімічної реакції[33].

Тривимірне рівняння конвективного масообміну, складене за речовиною A (необоротна реакція, що протікає за схемою $A \rightarrow B$), має вигляд:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A, \quad (1.9)$$

де C_A - концентрація A в реакційній суміші; x, y, z - просторові координати; W_x, W_y, W_z - складові швидкості потоку вздовж осей координат; D - коефіцієнт молекулярної і турбулентної дифузії; r_A - швидкість хімічної реакції по компоненту A .

Перша група членів правої частини рівняння (1.9), яка представлена добутками складових швидкості потоку вздовж осей координат на градієнти концентрацій,

відображає зміну концентрації A в елементарному об'ємі внаслідок його перенесення, разом із середовищем, в напрямку руху загального потоку (наприклад, в результаті перемішування реакційної маси). Друга група членів відображає зміну концентрації A в елементарному об'ємі в результаті перенесення його шляхом дифузії. Складова r_A враховує зміну концентрації A за рахунок хімічної реакції.

Залежно від типу реактора і режиму його роботи рівняння (1.9) може мати різну форму. Наприклад, якщо при нестационарному режимі дане рівняння необхідно розглядати в незміненому вигляді, то в стаціонарних умовах[34]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = 0 \quad (1.10)$$

Рівняння матеріального балансу є вихідним для складання математичної моделі реактора будь-якого типу, проте воно не дозволяє враховувати тепловий режим в апараті і вплив температури на статику і динаміку процесу. Тому при математичному моделюванні роботи реакторів і багатьох інших видів хімічного обладнання матеріальний баланс повинен розглядатися спільно з тепловим балансом. При математичному моделюванні фотокаталітичних реакцій окислення води тепловий баланс можна не враховувати (процес протікає без поглинання або виділення тепла).

В основу поділу реакторів на різні типи покладено аналіз структури матеріальних потоків в їх робочих об'ємах; виділення найбільш характерних рис їх поведінки привело до введення поняття про ідеальні реактори.

Ідеальні апарати, як і будь-яка ідеалізація, - це абстракція, яку буває досить складно здійснити на практиці. Однак ясність фізичної картини і простота математичного опису ідеальних апаратів надзвичайно зручні для аналізу протікання хімічних процесів.

Зазвичай розглядають два типи ідеальних реакторів. Перший характеризується тим, що потік в ньому рухається абсолютно рівномірно. Усе частинки рідини мають однакову швидкість і, отже, однаковий час перебування в об'ємі реактора. Фронт потоку рухається як твердий поршень. Це апарат ідеального витіснення.

Вихідні реагенти перетворюються на продукти реакції в міру їх переміщення уздовж реактора (рис. 1.2).

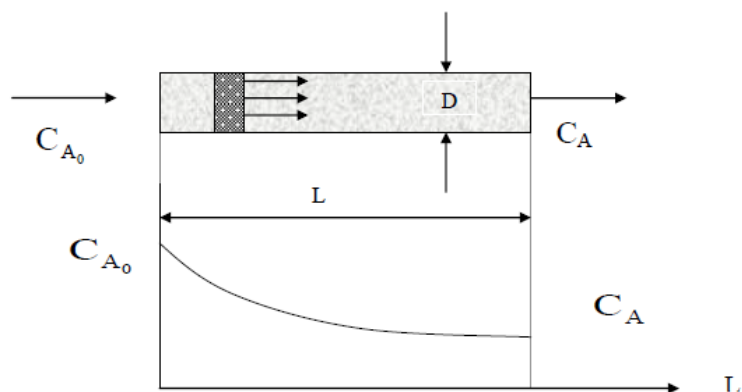


Рис. 1.2. Схема реактора ідеального витіснення і зміна концентрації реагенту А по його довжині. (G - витрата реагенту А)

Гідродинамічний режим такого реактора характеризується тим, що будь-яка частинка рухається тільки в напрямку основного потоку в реакторі; зворотне перемішування відсутнє, немає також перенесення речовини по перетину, перпендикулярному (радіальному) напрямку основного потоку.

Наслідком такого режиму руху реакційної маси є однаковий час перебування її часток в обсязі реактора.

Оскільки в реакторі ідеального витіснення реакційна суміш рухається тільки в одному напрямку (вздовж осі реактора), то для першої адитивної складової рівняння (1.9), яка представляє собою групу членів, які враховують зміну концентрації реагентів внаслідок перенесення разом із середовищем в напрямку руху загального потоку (за умови, що потік рухається уздовж осі X), можна записати:

$$-W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = 0, \quad -W_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0. \quad (1.11)$$

Так як кожен елемент обсягу реакційної суміші в реакторі не змішується ні з попередніми, ні з подальшими об'ємами, а також відсутнє радіальне перемішування, тобто немає ні поздовжньої, ні радіальної дифузії, то

$$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (1.12)$$

Тоді рівняння (1.9) для реактора ідеального витіснення набуде вигляду:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -W_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + r_A. \quad (1.13)$$

Це рівняння матеріального балансу є математичним описом поведінки потоку реагенту в реакторі ідеального витіснення при нестационарному режимі. Такий режим характерний для періоду пуску і зупинки реактора, в присутності збурень і керуючих впливів.

Складова $\frac{\partial C_A}{\partial \tau}$ характеризує зміну концентрації реагенту A в часі для даної точки реактора. Воно залежить як від конвективного перенесення речовини, так і від зміни його кількості в ході хімічної реакції (r_A).

Стационарний режим характеризується тим, що параметри в даній точці реакційного обсягу не змінюються в часі. Тоді з урахуванням (1.10) рівняння (1.13) набуде вигляду:

$$W_x \frac{\partial C_C}{\partial x} = r_A, \quad (1.14)$$

тобто при стационарному режимі зміна масового потоку речовини в даній точці реактора дорівнює швидкості його зміни в хімічній реакції. Відповідно до класифікації об'єктів і їх моделей, розглянуту модель можна віднести до класу аналітичних, детермінованих, неперервних, з розподіленими параметрами.

Реактори ідеального витіснення - апарати неперервної дії. Інший полярний тип ідеального реактора - це апарат ідеального змішування. Такий реактор може функціонувати як періодично, так і неперервно[22].

Реактор ідеального змішування періодичної дії являє собою ємкість з мішалкою. Потужність мішалки забезпечує таку інтенсивність перемішування, що в кожен даний момент часу концентрація реагентів однакова по всьому об'єму реактора і змінюється лише в часі, у міру протікання хімічної реакції (рис. 1.3).

Так як реакційна суміш інтенсивно перемішується, всі параметри в реакторі даного типу однакові по всьому його об'єму в будь-який момент часу. Це означає рівність нулю похідних будь-якого порядку від концентрації, тобто

$$-W_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - W_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - W_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0. \quad (1.15)$$

$$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (1.16)$$

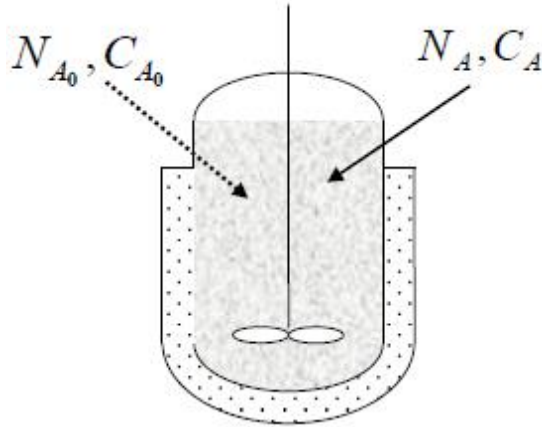


Рис. 1.3. Схема реактора ідеального перемішування періодичного дії.
 N_{A_0}, C_{A_0} - початкова кількість і вихідна концентрація реагенту A в реакційній суміші (при завантаженні в реактор); N_A, C_A - те ж в момент часу τ .

З урахуванням (1.15), (1.16) рівняння (1.9) спрощується і може бути записано не в частинних похідних, а у вигляді звичайного диференціального рівняння[30]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = r_A. \quad (1.17)$$

Рівняння (1.17) вірно для реакцій, що йдуть при постійному об'ємі в замкнутій системі. Справді, швидкість хімічної реакції є зміна кількості (числа молей) реагентів в результаті хімічного взаємодії в одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиницю поверхні (маси) для гетерогенних процесів. Відповідно до цього визначення швидкість гомогенних хімічних реакцій дорівнює:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau}, \quad (1.18)$$

де V - об'єм реактора; dN - зміна кількості реагенту (продукту)[33].

Ефективна кількість речовини, що присутні в обсязі реакційної суміші на момент часу τ , є:

$$N_i = C_i V_i, \quad (1.19)$$

тому,

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{VdC + CdV}{d\tau}, \quad (1.20)$$

тобто,

$$r = \frac{dC}{d\tau} \frac{C}{V} \frac{dV}{d\tau}. \quad (1.21)$$

Для реакцій, що протікають в реакторі ідеального перемішування періодичної дії (система замкнута, об'єм постійний), останнім доданок в рівнянні (1.20) дорівнює нулю, що призводить до рівняння (1.14).

На відміну від реактора ідеального перемішування періодичного дії реактор ідеального перемішування неперервної дії – система відкрита, тобто підведення реагентів і відбір продуктів відбувається неперервно (рис. 1.4).

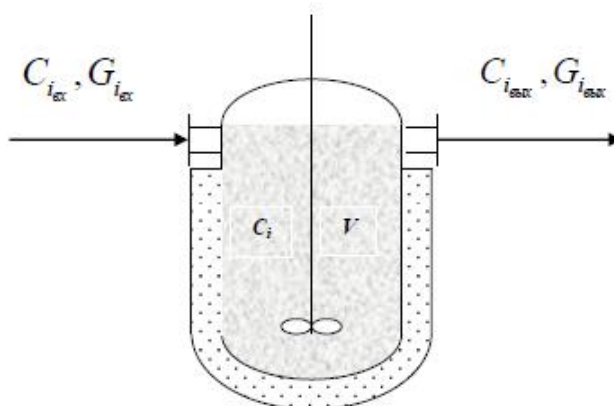


Рис. 1.4. Схема реактора ідеального перемішування безперервного дії.

$C_{i_{вх}}, C_{i_{вих}}$ - концентрації речовин в потоках на вході в реактор і на виході з реактора на час τ ; $G_{i_{вх}}, G_{i_{вих}}$ - їх витрати у вхідному і вихідному потоках; V - об'єм реактора (реакційної суміші).

Завдяки інтенсивного перемішування потоків миттєво встановлюється однакова по всьому об'єму реактора концентрація вихідних реагентів (C_i), що дорівнює їх концентрації на виході з реактора. Різка зміна концентрації при попаданні реагентів в реактор відбувається за рахунок миттєвого змішання з реакційної масою, де їх концентрація значно нижче, ніж в потоці.

Величина перепаду між початковими і кінцевими концентраціями вихідних реагентів ($C_{i_{вх}}, C_{i_{вих}}$) залежить за інших рівних умов від швидкості хімічної реакції. чим

вона вище, тим менше концентрація реагентів в реакторі і більше перепад їх концентрацій стосовно вхідного потоку ($C_{i_{ex}} - C_{i_{вх}}$).

З іншого боку, при одній і тій же швидкості реакції величина перепаду залежить від середнього часу перебування реагентів в реакторі θ ; якщо в реакторі періодичної дії можна задати або виміряти тривалість реакції, то в реакторі неперервної дії це зробити неможливо (так як при сталому режимі параметри не змінюються з часом).

Тому для неперервних реакторів прийнято користуватися поняттям умовного, або середнього часу перебування реагентів в системі (часу контакту), яке визначається наступним відношенням:

$$\theta = \frac{V}{G}, \quad (1.22)$$

де θ - середній час перебування; V - об'єм реактора; G - об'ємний витрата реагентів.

Чим більше θ , тим повніше відбувається реакція і тим нижче концентрація реагентів в реакційній суміші.

Розглянемо матеріальний баланс речовин в реакторі ідеального перемішування неперервної дії, схема якого представлена на малюнку (рис. 1.4).

Нехай в реакторі протікає необоротна мономолекулярна реакція першого порядку згідно зі схемою: $A \xrightarrow{k} B$. Тоді зміна кількості речовини в реакторі за час $d\tau$ дорівнюватиме[33]:

$$VdC_A = G_{ex} C_{A_0} d\tau - G_{вх} C_A d\tau - q_{Axp} d\tau, \quad (1.23)$$

$$VdC_B = G_{ex} C_{B_0} d\tau - G_{вх} C_B d\tau - q_{Bxp} d\tau.$$

Перший доданок в правих частинах рівнянь (1.23) враховує надходження речовин (реагентів і продуктів) в апарат (в даному випадку $CB_0=0$), другий - їх виведення з зони реакції спільно з продуктами (тому що не вся речовина встигає прореагувати). Третє складова дозволяє описати зміна їх кількостей за рахунок хімічної реакції (q_{Axp} та q_{Bxp} - це кількості реагенту і продукту, які поглинаються або виділяються за рахунок протікання хімічної реакції в одиницю часу).

Якщо реакція протікає при постійному обсязі, то

$$G_{\text{вх}} = G_{\text{вих}} = G. \quad (1.24)$$

В апаратах ідеального перемішування область хімічних перетворень речовин обмежена об'ємом реактора, а концентрації реагентів в будь-якій його точці рівні, тому,

$$C_A = C_{A_{\text{вих}}}, C_B = C_{B_{\text{вих}}}. \quad (1.25)$$

Тоді зміна кількостей речовин в реакторі за час τ дорівнюватиме[33]:

$$\frac{VdC_A}{d\tau} = (C_{A_{\text{вх}}} - C_A)G - q_{Axp}, \quad (1.26)$$

$$\frac{VdC_B}{d\tau} = (C_{B_{\text{вх}}} - C_B)G - q_{Bxp}$$

а з урахуванням (1.22)

$$\frac{VdC_A}{d\tau} = \frac{(C_{A_{\text{вх}}} - C_A)}{\theta} - r_A, \quad (1.24)$$

$$\frac{VdC_B}{d\tau} = \frac{(C_{B_{\text{вх}}} - C_B)}{\theta} - r_B,$$

де $r_i = \frac{q_i}{V}$ - швидкість хімічної реакції по i - тій компоненті.

У даному розділі розглянуто основні поняття та закони фотохімії, закони хімічної кінетики, принципи каталітичних реакцій, розглянуто хімічні реактори та їх математичні моделі. Перебіг фотохімічних реакцій підлягає законам фотохімії: фотохімічні зміни відбуваються тільки під дією світла, що поглинається системою (закон Гротгуса - Дрепера); швидкість фотохімічних реакцій прямо пропорційна інтенсивності поглинутого реагентами світла (закон Вант-Гоффа-Ейнштейна). При побудові математичної моделі фотокаталітичного окислення води використовується закон Бугера-Ламберта-Бера. На його основі відбувається побудова математичної моделі реактора фотокаталітичного окислення води. Одним з найважливіших показників оптимальності реактора є його інтенсивність, яка характеризується кількістю цільового продукту, одержуваного в одиницю часу при заданих умовах з одиниці об'єму (площі поверхні) апарату.

РОЗДІЛ 2

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО РЕАКТОРА ОКИСЛЕННЯ ВОДИ

Особливістю сучасних математичних моделей є їх комплексність, пов'язана зі складністю модельованих об'єктів. Це призводить до ускладнення моделі і необхідності спільного використання декількох теорій з різних областей знань, застосування сучасних обчислювальних методів і обчислювальної техніки для отримання і аналізу результатів моделювання.

Процес побудови будь-якої математичної моделі можна уявити послідовністю етапів[27]:

- 1) обстеження об'єкта моделювання і формулювання технічного завдання на розробку моделі (змістовна постановка задачі);
- 2) концептуальна і математична постановка задачі;
- 3) якісний аналіз та перевірка коректності моделі;
- 4) розробка алгоритму розв'язку задачі та дослідження його властивостей;
- 5) реалізація алгоритму у вигляді програм;
- 6) перевірка адекватності моделі;
- 7) практичне використання побудованої моделі.

Необхідність у новій моделі може з'явитися в зв'язку з проведенням наукових досліджень, особливо - на стику різних областей знання. Після прийняття рішення про необхідність побудови нової математичної моделі замовник шукає виконавця свого замовлення. В якості виконавця, як правило, може виступати робоча група, що включає фахівців різного профілю: прикладних математиків, фахівців, які добре знають особливості об'єкта моделювання, програмістів. Якщо рішення про створення моделі прийнято і робоча група сформована, то приступають до етапу обстеження об'єкта моделювання. Основною метою даного етапу є підготовка змістовної постановки задачі моделювання. Перелік сформульованих в змістовній (словесній) формі основних питань про об'єкт моделювання, що цікавлять замовника, становить змістовну постановку задачі моделювання.

Підготовка переліку питань, на які повинна відповісти нова модель, часто є самостійною проблемою, яка потребує для свого вирішення фахівців зі специфічними знаннями та здібностями. Вони повинні не тільки добре розбиратися в предметній області моделювання, знати можливості сучасної обчислювальної математики і техніки, а й вміти спілкуватися з людьми, «розговорити» практиків, добре «відчувають» об'єкт моделювання, нюанси його поведінки. До таких фахівців наприклад відносять системних аналітиків, системних інженерів, фахівців з дослідження операцій.

На підставі аналізу всієї зібраної інформації постановник завдання повинен сформулювати такі вимоги до майбутньої моделі, які, з одного боку, задовольняли б замовника, а з іншого - дозволяли б реалізувати модель в задані терміни і в рамках виділених коштів. Системні аналітики (або операціоністи) повинні мати здатність з великого обсягу слабо формалізованої різноманітної інформації про об'єкт моделювання, з різних нечітко висловлених і сформульованих побажань і вимог замовника до майбутньої моделі виділити те головне, що може бути дійсно реалізовано.

На основі зібраної інформації про об'єкт моделювання системний аналітик (інженер, операціоніст) спільно з замовником формулюють змістовну постановку задачі моделювання, яка, як правило, не буває остаточною і може уточнюватися і конкретизуватися в процесі розробки моделі. Однак, всі наступні уточнення і зміни змістовної постановки повинні носити окремий, не принципове характер.

Весь зібраний в результаті обстеження матеріал про накопичених до даного моменту знань про об'єкт, змістовна постановка задачі моделювання, додаткові вимоги до реалізації моделі і представлення результатів оформляються у вигляді технічного завдання на проектування та розробку моделі. Концептуальна постановка задачі моделювання

На відміну від змістовної концептуальна постановка задачі моделювання, як правило, формулюється членами робочої групи без залучення представників замовника, на підставі розробленого на попередньому етапі технічного завдання, з

використання наявних знань про об'єкт моделювання і вимог до майбутньої моделі. Аналіз і спільне обговорення членами робочої групи всієї наявної інформації про об'єкт моделювання дозволяє сформувати змістовну модель об'єкта, що є синтезом когнітивних моделей, що склалися у кожного з членів робочої групи.

Концептуальна постановка задачі моделювання - це сформульоване в термінах конкретних дисциплін перелік основних питань, що цікавлять замовника, а також сукупність гіпотез щодо властивостей і поведінки об'єкта моделювання.

Найбільші труднощі при формулюванні концептуальної постановки доводиться долати в моделях, що знаходяться на «стику» різних дисциплін. Відмінності традицій, понять і мов, які використовуються для опису одних і тих же об'єктів, є дуже серйозними перешкодами, що виникають при створенні «міждисциплінарних» моделей.

Закінчена концептуальна постановка дозволяє сформулювати математичну постановку задачі моделювання, що включає сукупність різних математичних співвідношень, що описують поведінку і властивості об'єкта моделювання.

Математична модель є коректною, якщо для неї здійснено і отримано позитивний результат всіх контрольних перевірок: розмірності, порядків, характеру залежностей, екстремальних ситуацій, граничних умов, предметного змісту і математичної замкнутості. Математична постановка задачі ще більш абстрактна, ніж концептуальна, так як зводить вихідну задачу до чисто математичної[30].

Всі методи вирішення завдань, що становлять «ядро» математичних моделей, можна поділити на аналітичні та алгоритмічні.

Слід зазначити, що при використанні аналітичних рішень для отримання результатів «в числах» також часто потрібна розробка відповідних алгоритмів, що реалізуються на обчислювальній техніці.

Однак вихідне рішення при цьому є аналітичний вираз (або їх сукупність). Рішення ж, засновані на алгоритмічних методах, принципово не зводяться до точних аналітичних розв'язків даної задачі. Вибір того чи іншого методу дослідження в значній мірі залежить від кваліфікації і досвіду членів робочої групи. Аналітичні методи більш зручні для подальшого аналізу результатів, але застосовні лише для

відносно простих моделей. У разі, якщо математична задача (хоча б і в спрощеній постановці) допускає аналітичне рішення, останнє, без сумніву, краще чисельного.

Алгоритмічні методи зводяться до деякого алгоритму, який реалізує обчислювальний експеримент з використанням обчислювальної техніки. Точність моделювання в подібному експерименті істотно залежить від обраного методу і його параметрів. Алгоритмічні методи, як правило, більш трудомісткі в реалізації, вимагають від членів робочої групи хорошого знання методів обчислювальної математики, великої бібліотеки спеціального програмного забезпечення і потужної обчислювальної техніки.

Чисельні методи застосовні лише для коректних математичних задач, що істотно обмежує використання їх в математичному моделюванні. Загальним для всіх чисельних методів є зведення математичної задачі до скінченновимірної. Це найчастіше досягається дискретизацією задачі, тобто переходом від функції неперервного аргументу до функцій дискретного аргументу. Застосування будь-якого чисельного методу неминуче призводить до похибки результатів рішення задачі. Виділяють три основних складових похибки при чисельному рішенні вихідної задачі: непереборна похибка, пов'язана з неточним завданням вихідних даних (початкові і граничні умови, коефіцієнти і праві частини рівнянь); похибка методу, пов'язана з переходом до дискретного аналогу вихідної задачі; помилка округлення, пов'язана з скінченною розрядністю чисел, що представляються в обчислювальній машині.

Природним вимогою для конкретного обчислювального алгоритму є узгодженість в порядках величин перерахованих трьох видів похибок.

Чисельний, або наближений, метод реалізується завжди в вигляді обчислювального алгоритму. Тому всі вимоги, що пред'являються до алгоритму, застосовні і до обчислювального алгоритму. Перш за все, алгоритм повинен бути реалізуємим, тобто забезпечувати вирішення завдання за допустимий машинний час. Важливою характеристикою алгоритму є його точність, тобто можливість отримання рішення вихідної задачі з заданою точністю за скінчене число дій.

Час роботи алгоритму залежить від числа дій, необхідних для досягнення заданої точності. Для будь-якої математичної задачі, як правило, можна запропонувати кілька алгоритмів, що дозволяють отримати рішення із заданою точністю, але за різну кількість дій. Алгоритми, що включають менше число дій для досягнення однакової точності, називають більш економічними, або більш ефективними.

В процесі роботи обчислювального алгоритму на кожному кроці обчислень виникає деяка похибка. При цьому від дії до дії вона може зростати або не збільшується (а в деяких випадках навіть зменшуватися). Якщо похибка в процесі обчислень необмежено зростає, то такий алгоритм називається нестійким, або розбіжний. В іншому випадку алгоритм називається стійким, або збіжним.

Величезна різноманітність чисельних методів в значній мірі ускладнює вибір того чи іншого методу в кожному конкретному випадку. Оскільки для реалізації однієї і тієї ж моделі можна використовувати кілька альтернативних алгоритмічних методів, то вибір конкретного методу здійснюється з урахуванням того, який з них більше підходить для даної моделі з точки зору забезпечення ефективності, стійкості та точності результатів, а також більш освоєний і знаком членам робочої групи.

Процес розробки надійного і ефективного програмного забезпечення є не менш складним, ніж всі попередні етапи створення математичної моделі. Успішне вирішення даного завдання можливе лише при впевненому володінні сучасними алгоритмічними мовами і технологіями програмування, знань можливостей обчислювальної техніки, наявного програмного забезпечення, особливостей реалізації методів обчислювальної математики. Процес створення програмного забезпечення можна розбити на кілька етапів:

- 1) складання технічного завдання на розробку програмного забезпечення;
- 2) проектування структури програмного комплексу;
- 3) кодування алгоритму;
- 4) тестування і налагодження;
- 5) супровід і експлуатація.

Технічне завдання на розробку програмного забезпечення оформляють у вигляді специфікації. На етапі проектування формується загальна структура програмного комплексу. Вся програма розбивається на програмні модулі. Для кожного програмного модуля формулюються вимоги по реалізованим функціям і розробляється алгоритм, який виконує ці функції. Визначається схема взаємодії програмних модулів, звана схемою потоків даних програмного комплексу. Розробляється план і задаються вихідні дані для тестування окремих модулів і програмного комплексу в цілому.

Більшість програм, що реалізують математичні моделі, складаються з трьох основних частин:

- 1) препроцесора (підготовка і перевірка вихідних даних моделі);
- 2) процесора (рішення задачі, реалізація обчислювального експерименту);
- 3) постпроцесора (відображення отриманих результатів).

Велике значення слід надавати освоєнню сучасних технологій програмування. Призначення будь-якої технології - це в першу чергу підвищення надійності програмного забезпечення і збільшення продуктивності праці програміста. Причому чим серйозніший і об'ємніший програмний проект, тим більшого значення набувають питання використання сучасних технологій програмування. Нехтування цими питаннями може привести до значних тимчасовим витратам і зниження надійності програмного комплексу.

Найважливішим фактором, що визначає надійність і малі терміни створення програмного комплексу для вирішення конкретного класу задач, є наявність розвиненої бібліотеки сумісних між собою програмних модулів. Програма виходить більш надійною і створюється за менші терміни при максимальному використанні стандартних програмних елементів.

Адекватність математичної моделі - ступінь відповідності результатів, отриманих за розробленою моделлю, даними експерименту або тестового завдання.

Перевірка адекватності моделі переслідує дві мети:

- 1) переконатися в справедливості сукупності гіпотез, сформульованих на етапах концептуальної і математичної постановок. Переходити до перевірки

гіпотез слід лише після перевірки використаних методів вирішення, комплексного налагодження і усунення всіх помилок і конфліктів, пов'язаних з програмним забезпеченням;

2) встановити, що точність отриманих результатів відповідає точності, обумовленої в технічному завданні.

Перевірка розробленої математичної моделі виконується шляхом порівняння з наявними експериментальними даними про реальний об'єкт або з результатами інших, створених раніше і добре себе зарекомендували моделей. У першому випадку говорять про перевірку шляхом порівняння з експериментом, у другому - про порівняння з результатами рішення тестового завдання.

Вирішення питання про точність моделювання залежить від вимог, що пред'являються до моделі, і її призначення. При цьому повинна враховуватися точність отримання експериментальних результатів або особливості постановок тестових завдань. У моделях, призначених для виконання оціночних і приблизних розрахунків, задовільною вважається точність 10-15%. У моделях, використовуваних в керуючих і контролюючих системах, необхідна точність може бути 1-2% і навіть більше.

При виникненні проблем, пов'язаних з адекватністю моделі, її коригування потрібно починати з послідовного аналізу всіх можливих причин, що призвели до розбіжності результатів моделювання і результатів експерименту. В першу чергу потрібно досліджувати модель і оцінити ступінь її адекватності при різних значеннях варійованих параметрів (початкових і граничних умовах, параметрів, що характеризують властивості об'єктів моделювання). Якщо модель неадекватна в цікавій для дослідника області параметрів, то можна спробувати уточнити значення констант і вихідних параметрів моделі. Якщо ж і в цьому випадку немає позитивних результатів, то єдиною можливістю поліпшення моделі залишається зміна прийнятої системи гіпотез. Дане рішення фактично означає повернення до другого етапу процесу розробки моделі і може спричинити не тільки серйозна зміна математичної постановки задачі, а й методів її рішення (наприклад, перехід від аналітичних до чисельних), повної переробки програмного забезпечення і нового циклу перевірки

моделі на адекватність. Тому рішення про зміну прийнятої системи гіпотез має бути всебічно зважено і прийматися тільки в тому випадку, якщо вичерпані всі інші можливості щодо поліпшення адекватності моделі. Практичне використання моделі та аналіз результатів моделювання

Дескриптивні моделі, призначені для опису досліджуваних параметрів деякого явища або процесу, а також для вивчення закономірностей зміни цих параметрів. Ці моделі можуть використовуватися для вивчення властивостей і особливостей поведінки досліджуваного об'єкта при різних поєднаннях вихідних даних і різних режимах; при побудові оптимізаційних моделей і моделей-імітаторів складних систем.

Моделі, що розробляються для дослідницьких цілей, як правило, не доводяться до рівня програмних комплексів, призначених для передачі стороннім користувачам. Час їх існування найчастіше обмежена часом виконання дослідницьких робіт за відповідним напрямом. Ці моделі відрізняє пошуковий характер, застосування нових обчислювальних процедур і алгоритмів, нерозвинений програмний інтерфейс.

Моделі і побудовані на їх основі програмні комплекси, призначені для подальшої передачі стороннім користувачам або комерційного розповсюдження, мають розвинений дружній інтерфейс, потужні пре- і постпроцесори. Дані моделі зазвичай будуються на апробованих і добре себе зарекомендували постановках і обчислювальних процедурах. Однак слід пам'ятати, що такі моделі призначені тільки для вирішення чітко обумовленого класу задач.

Незалежно від області застосування створеної моделі група розробників зобов'язана провести якісний і кількісний аналіз результатів моделювання.

Працюючи з моделлю, розробники стають фахівцями в області, пов'язаної з об'єктом моделювання. Вони досить добре уявляють властивості об'єкта, можуть передбачити і пояснити його поведінку.

Тому всебічний аналіз результатів моделювання дозволяє:

- 1) виконати модифікацію даного об'єкту, знайти його оптимальні характеристики або, принаймні, дуже добре врахувати його поведінку і властивості;

- 2) позначити область застосування моделі;
- 3) перевірити обґрунтованість гіпотез, прийнятих на етапі математичної постановки, оцінити можливість спрощення моделі з метою підвищення її ефективності при збереженні необхідної точності;
- 4) показати, в якому напрямку слід розвивати модель в подальшому.

2.1. Характеристика експериментальної установки. Прибори та матеріали

Експерименти з фотокаталітичним окисненням води з різними каталізаторами проводилися в лабораторії проф. Крейга Л. Хилла (Craig L. Hill, Emory University, Department of Chemistry, USA, <https://scholarblogs.emory.edu/hill/>)[11,12].

Для вимірювання залежності концентрації речовини за часом використовувалися величини поглинання світла речовиною на відповідній частоті лазерного опромінення за допомогою спектрофотометра Agilent 8453, оснащеного діод-матричним детектором і регулятором температури Agilent 89090A (рис. 2.1).

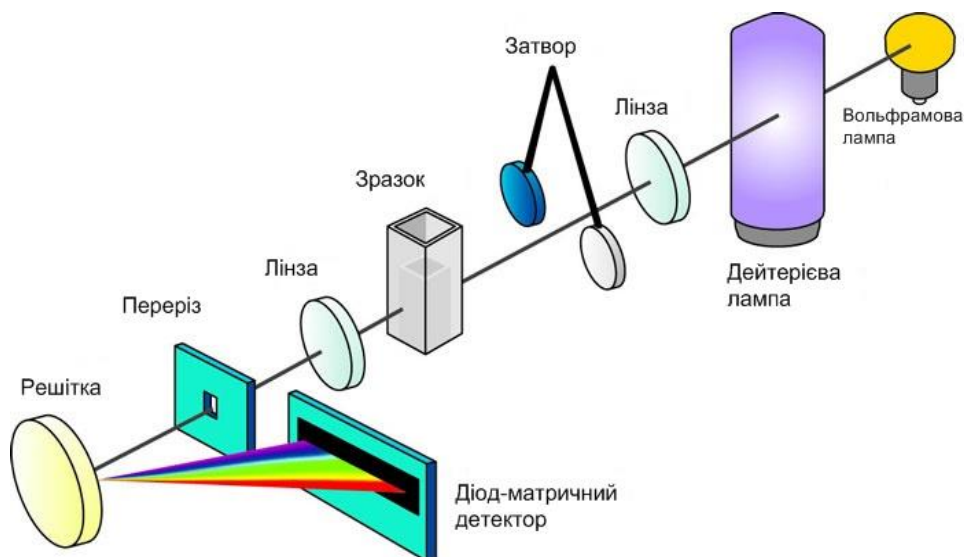


Рис.2.1. Принципова схема спектрофотометра Agilent 8453.
Фотокаталітичний реактор позначений як "Зразок".

Стійкий стан гасіння люмінесценції вивчали за допомогою Spex Fluorolog III, самодостатнього і повністю автоматизованого спектрофлуорометра. Аналіз молекулярного кисню в газовій фазі проводився з використанням Agilent 7890A,

газового хроматографа, оснащеного детектором теплопровідності і HP-MOLESIEVE капілярним стовпчиком (30мм x 0,535мм x 25,00мкм). Аргон був використаний як газовий носій. Hamamatsu Хе-лампа (модель С2577) була використана як джерело світла. Бажаний діапазон довжини хвиль регулювався за допомогою 420-520 нм смуги пропускання фільтра.

Одним з основних елементів будь-якої хіміко-технологічної системи є хімічний реактор[22, 28]. Хімічний реактор - це апарат, в якому здійснюються хімічні процеси, що складаються з реакцій масо- і теплопереносу. Для проведення фотокаталітичної реакції окислення води використовувалася експериментальна установка, представлена на рис. 2.2.

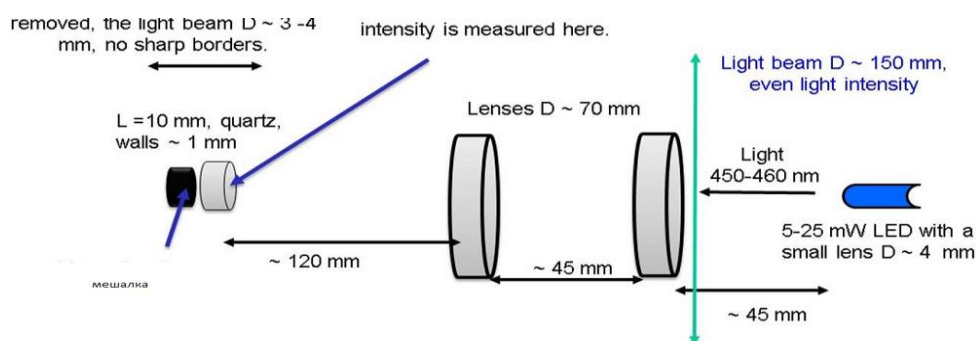


Рис. 2.2. Принципова схема експериментальної установки для проведення фотокаталітичної реакції окислення води. Фотокаталітичний реактор є другий зліва циліндр.

Фотокаталітичний реактор, в якому здійснювалася фотокаталітична реакції окислення води, окремо представлено на рис.2.3.

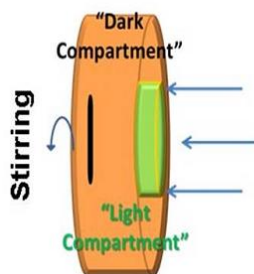


Рис.2.3. Фотокаталітичний реактор циліндричної форми з мішалкою. Він складається з двох частин: для темних і світлих реакцій.

Необхідну інформацію про механізм дії каталізаторів можна отримати з темних процесів окислення води та при формуванні активних форм каталізаторів під дією

досить сильних окислювачів. У світлових експериментах (в умовах фотокаталізу) можливість отримання такої інформації обмежена.

Умови проведення реакцій і реагенти вибиралися такими, щоб надалі було можливим проведення аналогій між вивченими каталізаторами і природними. Сполуки кобальту були вибрані як найбільш активний каталізатор в середовищах, близьких до фізіологічних. Використовувалися поліпіридільні комплекси рутенію, що зумовило вибір трисдипіридільного комплексу тривалентного рутенію як сильного одноелектронного окислювача[13, 14].

Для оптимізації ефективності світло-керованого окислення води проводилось тестування трьох посудин різних розмірів і форм (А, В і С), які показані на рис. 2.4. Дотримувались однакові умови реакцій: 1 мМ $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, 5 мМ $[S_2O_8]^{2-}$, 20 мМ буфера фосфату натрію (початковий рН 7,2) та 5 μ М $[Co(II)]$. Реакційні посудини були заповнені 8, 16 і 2 мл розчину, та залишалось 5, 8 і 0,9 мл незаповненого простору, відповідно для посудин А, В і С. Потім реакційні посудини були ущільнені гумовими перегородками, очищені від вмісту повітря і заповнені аргоном. Всі процедури проводились з мінімальним впливом навколишнього середовища.



Рис. 2.4. Реакційні посудини фотокаталітичних реакцій.

Реакція була запущена розблокуванням Хе-лампи. Зрізи фільтрів (420-520 нм для посудини А, сполучені фільтри 420-470 нм та 300-720 нм для посудин В і С) були використані, щоб за необхідністю блокувати небажане світло. Задана інтенсивність світла – 50 мВт для посудини А, 16,8 мВт для посудини В. Реакції в розчині

відбувались дуже швидко і концентрація O_2 у вільному просторі не врівноважувалась з O_2 , утвореним в розчині, навіть під час енергійного помішування. Тому, щоб простежити кінетику формування O_2 , реакція була зупинена. Вільний простір проаналізували на вміст O_2 , взявши 0,1 мл газу (попередньо видаливши молекули повітря, за допомогою газонепроникного шприца). Повітря виявилось забруднене азотом N_2 . Як правило, площа O_2 набагато більша, ніж площа N_2 , тому забруднення незначне.

2.2. Хімічний механізм фотокаталітичного окислення води

Процес фотокаталітичного окислення води представляє собою сукупність окислювально-відновних реакцій під дією світла (рис.2.5).

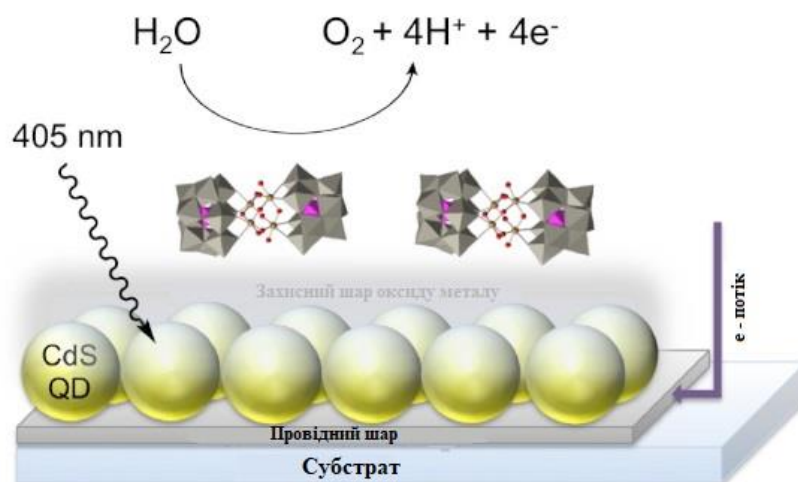


Рис. 2.5. Загальна схема утворення молекулярного кисню та водню під дією світла.

Принципiальна схема фотокаталітичного окислення води з використанням $Ru^{3+}(bpy)_3$ в якості окислювача та каталізатором РОМ зображена на рис.2.6. Червоним кольором позначені так звані світлі реакції, а синім - темні реакції. Дія каталізатора має форму кола.

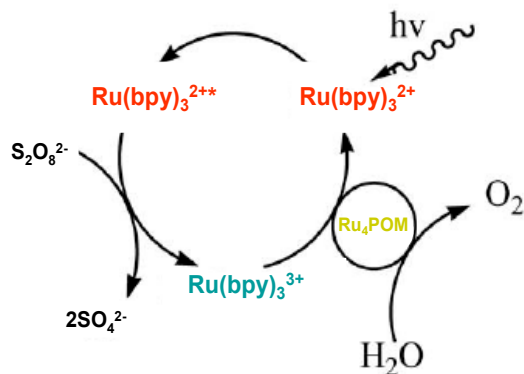


Рис. 2.6. Принципіальна схема фотокаталітичного окиснення води. Окислювач - $\text{Ru}^{3+}(\text{bpy})_3$, каталізатор - POM.

Світлі реакції забезпечують утворення окислювача $\text{Ru}^{3+}(\text{bpy})_3$ з $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3$. Це відбувається за схемою на рис. 2.7.

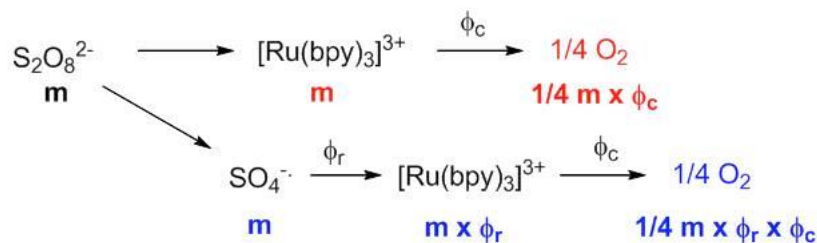


Рис. 2.7. Граф світлих реакцій фотокаталітичного окиснення води.

Перебіг темних реакцій не потребує світла; вони здійснюються за допомогою каталізаторів $\text{Cat}(i)$ (рис. 2.8).

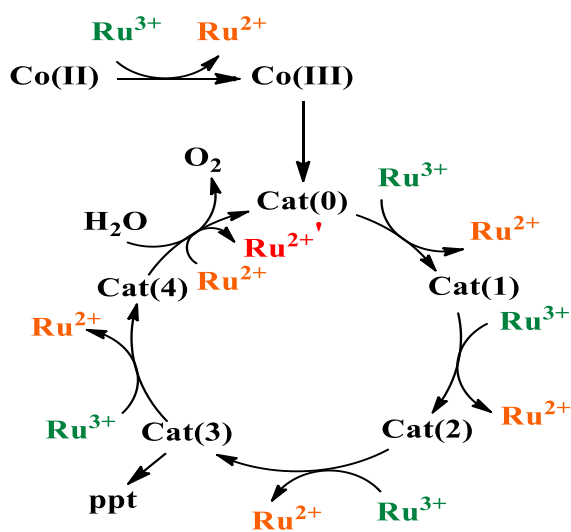
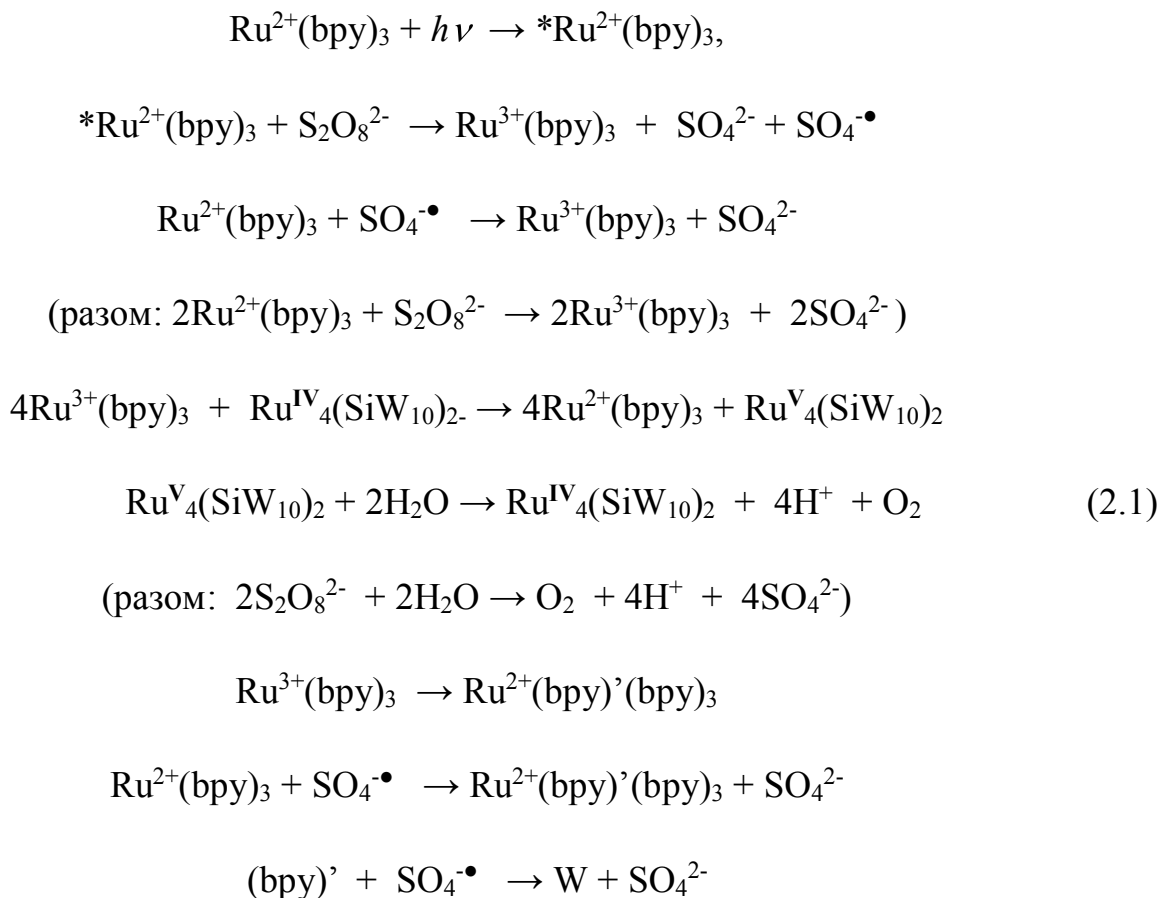
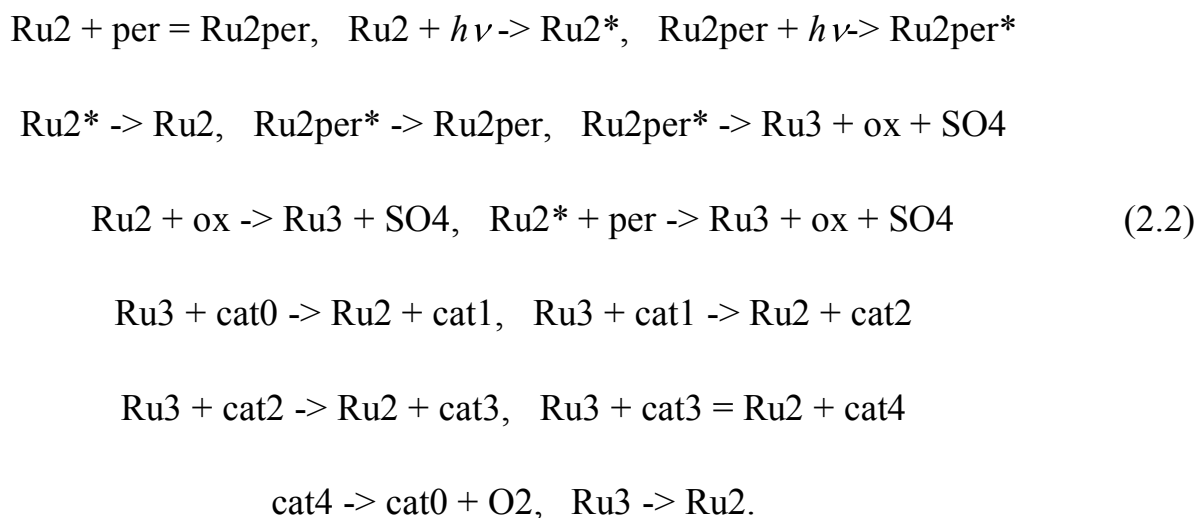


Рис. 2.8. Схема темних реакцій фотокаталітичного окиснення води.

Таким чином, хімічний механізм фотокаталітичного окислення води можна представити у вигляді сукупності реакцій[33]:



Для простоти запису, перепишемо реакції (2.1), використовуючи більш прості позначення для хімічних сполучень:



Стехіометрична матриця реакцій

	(r_1)	(r_2)	(r_3)	(r_4)	(r_5)	(r_6)	(r_7)	(r_8)	(r_9)	(r_10)	(r_11)	(r_12)	(r_13)	(r_14)
Ru2	-1	-1	0	1	0	0	-1	0	1	1	1	1	0	1
Ru3	0	0	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1	-1	0	-1
Ru2per	1	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ox	0	0	0	0	0	1	-1	1	0	0	0	0	0	0
cat1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0
cat3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0
SO4	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
cat0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	1	0
Ru2per*0	0	1	0	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
cat2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0
O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Ru2*	0	1	0	-1	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0
per	-1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0
cat4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0

2.3. Системи диференціальних рівнянь для темнових та світлових реакцій

Для спрощення запису позначимо концентрацію $Ru2$ як c_1 , $Ru2per$ як c_2 , per як c_3 , $Ru3$ як c_4 , SO_4 як c_5 , ox як c_6 , $cat0$ як c_7 , $cat1$ як c_8 , $cat2$ як c_9 , $cat3$ як c_{10} , $cat4$ як c_{11} , O_2 як c_{12} , $Ru2^*$ як c_{13} , $Ru2per^*$ як c_{14} .

Тоді в області G_1 реактора, де відбуваються темнові реакції (2.2), кінетика цих реакцій описується нелінійною системою звичайних диференціальних рівнянь [29]:

$$\begin{aligned}
\frac{dc_1}{dt} &= -(k_{1,1}c_1c_3 - k_{2,1}c_2) - k_{1,11}c_4c_9 + (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}) + k_{1,14}c_4 + \\
&\quad + k_{1,4}c_{13} - k_{1,7}c_1c_6 + k_{1,9}c_4c_7 + k_{1,10}c_4c_8, \\
\frac{dc_2}{dt} &= (k_{1,1}c_1c_3 - k_{2,1}c_2) + k_{1,5}c_{14}, \\
\frac{dc_3}{dt} &= -(k_{1,1}c_1c_3 - k_{2,1}c_2) - k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{dc_4}{dt} &= -k_{1,11}c_4c_9 - (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}) - k_{1,14}c_4 + k_{1,6}c_{14} + k_{1,7}c_1c_6 + \\
&\quad + k_{1,8}c_3c_{13} - k_{1,9}c_4c_7 - k_{1,10}c_4c_8, \\
\frac{dc_5}{dt} &= k_{1,6}c_{14} + k_{1,7}c_1c_6 + k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{dc_6}{dt} &= k_{1,6}c_{14} - k_{1,7}c_1c_6 + k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{dc_7}{dt} &= k_{1,13}c_{11} - k_{1,9}c_4c_7, \\
\frac{dc_8}{dt} &= k_{1,9}c_4c_7 - k_{1,10}c_4c_8, \\
\frac{dc_9}{dt} &= -k_{1,11}c_4c_9 + k_{1,10}c_4c_8, \\
\frac{dc_{10}}{dt} &= k_{1,11}c_4c_9 - (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}), \\
\frac{dc_{11}}{dt} &= (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}) + k_{1,13}c_{11}, \\
\frac{dc_{12}}{dt} &= k_{1,13}c_{11}, \\
\frac{dc_{13}}{dt} &= -k_{1,4}c_{13} - k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{dc_{14}}{dt} &= -(k_{1,5} + k_{1,6})c_{14}.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

В області G_2 реактора, де відбуваються світлові реакції, необхідно враховувати зменшення інтенсивності світла за довжиною реактора; тому концентрації речовин будуть залежати як від часу t , так і від відстані x . Процес хімічного перетворення в області G_2 реактора описується нелінійною системою диференціальних рівнянь в частинних похідних[27]:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_1}{\partial t} &= -(k_{1,1}c_1c_3 - k_{2,1}c_2) - k_{1,11}c_4c_9 + (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}) + k_{1,14}c_4 + \\
&\quad + k_{1,4}c_{13} - k_{1,7}c_1c_6 + k_{1,9}c_4c_7 + k_{1,10}c_4c_8 - \varepsilon_1c_1I, \\
\frac{\partial c_2}{\partial t} &= (k_{1,1}c_1c_3 - k_{2,1}c_2) + k_{1,5}c_{14} - \varepsilon_2c_2I, \\
\frac{\partial c_3}{\partial t} &= -(k_{1,1}c_1c_3 - k_{2,1}c_2) - k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{\partial c_4}{\partial t} &= -k_{1,11}c_4c_9 - (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}) - k_{1,14}c_4 + k_{1,6}c_{14} + k_{1,7}c_1c_6 + \\
&\quad + k_{1,8}c_3c_{13} - k_{1,9}c_4c_7 - k_{1,10}c_4c_8, \\
\frac{\partial c_5}{\partial t} &= k_{1,6}c_{14} + k_{1,7}c_1c_6 + k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{\partial c_6}{\partial t} &= k_{1,6}c_{14} - k_{1,7}c_1c_6 + k_{1,8}c_3c_{13}, \\
\frac{\partial c_7}{\partial t} &= k_{1,13}c_{11} - k_{1,9}c_4c_7, \\
\frac{\partial c_8}{\partial t} &= k_{1,9}c_4c_7 - k_{1,10}c_4c_8, \\
\frac{\partial c_9}{\partial t} &= -k_{1,11}c_4c_9 + k_{1,10}c_{48}, \\
\frac{\partial c_{10}}{\partial t} &= k_{1,11}c_4c_9 - (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}), \\
\frac{\partial c_{11}}{\partial t} &= (k_{1,12}c_4c_{10} - k_{2,12}c_1c_{11}) + k_{1,13}c_{11}, \\
\frac{\partial c_{12}}{\partial t} &= k_{1,13}c_{11},
\end{aligned} \tag{2.4}$$

$$\frac{\partial c_{13}}{\partial t} = -k_{1,4}c_{13} - k_{1,8}c_3c_{13} + \varepsilon_1c_1I,$$

$$\frac{\partial c_{14}}{\partial t} = -(k_{1,5} + k_{1,6})c_{14} + \varepsilon_2c_2I.$$

Процес поглинання світла за законом Бугера-Ламберта-Бера

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -(\varepsilon_1c_1 + \varepsilon_2c_2)I. \quad (2.5)$$

2.4. Коректність математичної моделі (2.3) - (2.5)

Перевіримо спочатку баланси мас і світла. Баланси мас для речовин *Ru2*, *Ru2per*, *per*, *Ru3*, *SO₄*, *cat0* впливають безпосередньо з систем рівнянь (2.3)-(2.4).
Перевіримо баланс фотонів. Оскільки поглинання фотонів здійснюють речовини *Ru2*, *Ru2per* за законом Бугера-Ламберта-Бера (2.5), то

$$\int_0^L \frac{\partial I}{\partial x} dx = - \int_0^L (\varepsilon_1c_1 + \varepsilon_2c_2) I dx,$$

$$I(0,t) - I(L,t) = \int_0^L (\varepsilon_1c_1 + \varepsilon_2c_2) I dx,$$

$$\int_0^T (I(0,t) - I(L,t)) dt = \int_0^T \int_0^L (\varepsilon_1c_1 + \varepsilon_2c_2) I dx dt.$$

Враховуючи, що з системи рівнянь (2.4),

$$\varepsilon_1c_1I = \frac{\partial c_{13}}{\partial t} + k_{1,4}c_{13} + k_{1,8}c_3c_{13}, \quad \varepsilon_2c_2I = \frac{\partial c_{14}}{\partial t} + (k_{1,5} + k_{1,6})c_{14},$$

то, складуючи ці дві рівності маємо формулу:

$$\varepsilon_1c_1I + \varepsilon_2c_2I = \frac{\partial c_{13}}{\partial t} + \frac{\partial c_{14}}{\partial t} + k_{1,4}c_{13} + k_{1,8}c_3c_{13} + (k_{1,5} + k_{1,6})c_{14}. \quad (2.6)$$

Після інтегрування обох частин рівності (2.6) по *t* від 0 до *T*, отримуємо:

$$\int_0^T (\varepsilon_1c_1 + \varepsilon_2c_2) I dt = c_{13}(x,T) - c_{13}(x,0) + c_{14}(x,T) - c_{14}(x,0) +$$

$$\begin{aligned}
& + \int_0^T (k_{1,4}c_{13} + k_{1,8}c_3c_{13} + (k_{1,5} + k_{1,6})c_{14}) dt = \\
& = c_{13}(x, T) + c_{14}(x, T) + \int_0^T (k_{1,4}c_{13} + k_{1,8}c_3c_{13} + (k_{1,5} + k_{1,6})c_{14}) dt. \quad (2.7)
\end{aligned}$$

З співвідношення (2.7) випливає баланс фотонів. Справді, число фотонів, що потрапило в реактор за час T дорівнює $\int_0^T I(0, t) dt$, а на виході за цей же час - $\int_0^T I(L, t) dt$. Певна частина фотонів пішла на збудження c_1 , деяка - на збудження c_2 . Їх загальна кількість дорівнює $\int_0^L (c_{13}(x, T) + c_{14}(x, T)) dx$. Ще деяка частина фотонів перейшла в тепло за реакціями (2.2). Таких фотонів буде

$$\int_0^L \int_0^T (k_{1,4}c_{13} + k_{1,8}c_3c_{13} + (k_{1,5} + k_{1,6})c_{14}) dt dx.$$

Тобто, баланс фотонів виконано [23].

Розглянемо зараз питання про коректність задачі Гурса для системи гіперболічного типу (2.4)-(2.5) з 15 рівнянь. Існування та єдиність розв'язку цієї системи, а також неперервну залежність цього розв'язку від початкових і крайових умов можна довести методом послідовних наближень. Для простоти розглянемо тільки одне таке рівняння (у загальному випадку доведення подібне).

Розглянемо наступну задачу Гурса для рівняння гіперболічного типу:

$$\begin{aligned}
u_{,xy}(x, y) &= a(x, y)u_x(x, y) + b(x, y)u_y(x, y) + f(x, y, u(x, y)), \quad (2.8) \\
u(x, 0) &= \phi(x), \quad 0 \leq x \leq l_1; \quad u(0, y) = \psi(y), \quad 0 \leq y \leq l_2.
\end{aligned}$$

Характеристики рівняння (2.8) задовольняють рівнянню $dx dy = 0$, тобто це сімейство прямих виду $x = const$, $y = const$. Отже, функція $u(x, y)$ задається даними на характеристиках $x = 0$, $y = 0$. Функція $u(x, y)$ називається розв'язком задачі Гурса (2.8), якщо вона задовольняє крайові і початкові умови та рівняння (2.8), причому $u(x, y) \in C^2 \{[0; l_1] \times [0; l_2]\}$.

Доведемо існування та єдність розв'язку задачі (2.8) методом послідовних наближень. Спочатку покажемо, що ця задача Гурса еквівалентна деякій системі нелінійних інтегральних рівнянь.

Нехай функція $u(x, y)$ - розв'язок задачі (2.8). Тоді, інтегруючи рівняння (2.8) спочатку по y , а потім по x , отримаємо рівності

$$u_x(x, y) = u_x(x, 0) + \int_0^y a(x, \eta) u_x(x, \eta) d\eta + \int_0^y b(x, \eta) u_y(x, \eta) d\eta + \int_0^y f(x, \eta, u(x, \eta)) d\eta,$$

$$u(x, y) = u(0, y) + u(x, 0) - u(0, 0) + \int_0^x \int_0^y a(\xi, \eta) u_x(\xi, \eta) d\eta d\xi +$$

$$+ \int_0^x \int_0^y b(\xi, \eta) u_y(\xi, \eta) d\eta d\xi + \int_0^x \int_0^y f(\xi, \eta, u(\xi, \eta)) d\eta d\xi. \quad (2.9)$$

Введемо дві нові функції $v(x, y) = u_x(x, y)$, $w(x, y) = u_y(x, y)$. Тоді, використовуючи початкові умови, рівняння (2.9) можна переписати у вигляді

$$u(x, y) = \psi(y) + \phi(x) - \phi(0) + \int_0^x \int_0^y [a(\xi, \eta) v(\xi, \eta) + b(\xi, \eta) w(\xi, \eta)] d\eta d\xi +$$

$$+ \int_0^x \int_0^y f(\xi, \eta, u(\xi, \eta)) d\eta d\xi. \quad (2.10)$$

Продиференціювавши обидві частини рівності (2.10) по x , отримаємо

$$v(x, y) = \phi'(x) + \int_0^y [a(x, \eta) v(x, \eta) + b(x, \eta) w(x, \eta)] d\eta + \int_0^y f(x, \eta, u(x, \eta)) d\eta. \quad (2.11)$$

Аналогічно диференціюємо по y :

$$w(x, y) = \psi'(y) + \int_0^x [a(\xi, y) v(\xi, y) + b(\xi, y) w(\xi, y)] d\xi + \int_0^x f(\xi, y, u(\xi, y)) d\xi. \quad (2.12)$$

Отже, якщо $u(x, t)$ - розв'язок задачі (2.8), то існують функції $v(x, t)$, $w(x, t)$, які задовольняють рівнянням (2.11)-(2.12). І, навпаки, із існування неперервних функцій u , v , w , які є розв'язками рівнянь (2.11)-(2.12), маємо, що $v = u_x$; $w = u_y$. Також безпосереднім диференціюванням можна переконатись, що функція $u(x, t)$ буде розв'язком задачі Гурса (2.8).

Теорема (про існування розв'язку задачі Гурса (2.8)).

Нехай виконуються такі умови:

$$a(x, y), b(x, y) \in C\{[0; l_1] \times [0; l_2]\}, \quad f(x, y, p) \in C\{[0; l_1] \times [0; l_2] \times R\},$$

$$|f(x, y, p_1) - f(x, y, p_2)| \leq L|p_1 - p_2|, \quad \forall x \in [0; l_1], \quad \forall y \in [0; l_2], \quad \forall p_1, p_2 \in (-\infty, \infty),$$

$$\phi(x) \in C^1[0; l_1], \quad \psi(y) \in C^1[0; l_2], \quad \phi(0) = \psi(0).$$

Тоді існує єдиний розв'язок задачі Гурса (2.8).

Доведення. Так як задача (2.8) еквівалентна системі (2.11)-(2.12), доведемо, що існують неперервні функції $u(x, y), v(x, y), w(x, y)$, які задовольняють (2.11)-(2.12).

Знайдемо ці функції методом послідовних наближень. Ітераційний процес побудуємо наступним чином:

$$u_0(x, y) = v_0(x, y) = w_0(x, y) = 0;$$

$$u_{n+1}(x, y) = \psi(y) + \phi(x) - \phi(0) + \int_0^x \int_0^y [a(\xi, \eta)v_n(\xi, \eta) + b(\xi, \eta)w_n(\xi, \eta)] d\eta d\xi +$$

$$+ \int_0^x \int_0^y f(\xi, \eta, u_n(\xi, \eta)) d\eta d\xi;$$

$$v_{n+1}(x, y) = \phi'(x) + \int_0^y [a(x, \eta)v_n(x, \eta) + b(x, \eta)w_n(x, \eta)] d\eta + \int_0^y f(x, \eta, u_n(x, \eta)) d\eta;$$

$$w_{n+1}(x, y) = \psi'(x) + \int_0^x [a(\xi, y)v_n(\xi, y) + b(\xi, y)w_n(\xi, y)] d\xi + \int_0^x f(\xi, y, u_n(\xi, y)) d\xi.$$

Доведемо збіжність цього процесу. Для цього оцінимо різницю між членами послідовностей u_n, v_n, w_n . Із означення ітерації для u_n і умови теореми випливає, що

$$|u_{n+1} - u_n| \leq \int_0^x \int_0^y [|a(\xi, \eta)| |v_n(\xi, \eta) - v_{n-1}(\xi, \eta)| + |b(\xi, \eta)| |w_n(\xi, \eta) - w_{n-1}(\xi, \eta)|] d\eta d\xi +$$

$$+ \int_0^x \int_0^y L |u_n(\xi, \eta) - u_{n-1}(\xi, \eta)| d\eta d\xi.$$

Нехай $M = \max\{\max|a(x, y)|, \max|b(x, y)|, L\}$ при $(x, y) \in \{[0; l_1] \times [0; l_2]\}$. Тоді

$$|u_{n+1} - u_n| \leq M \int_0^x \int_0^y [|v_n(\xi, \eta) - v_{n-1}(\xi, \eta)| + |w_n(\xi, \eta) - w_{n-1}(\xi, \eta)| + |u_n(\xi, \eta) - u_{n-1}(\xi, \eta)|] d\eta d\xi \quad (2.13)$$

Аналогічно, робимо оцінки для функцій v_n, w_n :

$$|v_{n+1} - v_n| \leq M \int_0^y [|v_n(x, \eta) - v_{n-1}(x, \eta)| + |w_n(x, \eta) - w_{n-1}(x, \eta)| + |u_n(x, \eta) - u_{n-1}(x, \eta)|] d\eta. \quad (2.14)$$

$$|w_{n+1} - w_n| \leq M \int_0^x [|v_n(\xi, y) - v_{n-1}(\xi, y)| + |w_n(\xi, y) - w_{n-1}(\xi, y)| + |u_n(\xi, y) - u_{n-1}(\xi, y)|] d\xi \quad (2.15)$$

Звернемо увагу, що всі елементи ітераційного процесу – неперервні функції. Тобто, функції $|u_1|, |v_1|, |w_1|$ обмежені деякою константою H . Тому, з означення нульових членів послідовності випливає, що мають місце нерівності

$$|u_1 - u_0| \leq H; |v_1 - v_0| \leq H; |w_1 - w_0| \leq H.$$

Використовуючи нерівності (2.13)-(2.15), оцінимо наступні різниці:

$$|u_2 - u_1| \leq M \int_0^x \int_0^y 3H d\xi d\eta = 3HMxy \leq 3HM \frac{(x+y)^2}{2};$$

$$|v_2 - v_1| \leq M \int_0^y 3H d\eta = 3HM y \leq 3HM (x+y);$$

$$|w_2 - w_1| \leq M \int_0^x 3H d\xi = 3HM x \leq 3HM (x+y).$$

Для доведення рівномірної збіжності послідовностей u_n, v_n, w_n , побудуємо їх мажорантні ряди. Спочатку доведемо наступні оцінки:

$$|u_n(x, y) - u_{n-1}(x, y)| \leq 3HM^{n-1} K^{n-2} \frac{(x+y)^n}{n!};$$

$$|v_n(x, y) - v_{n-1}(x, y)| \leq 3HM^{n-1} K^{n-2} \frac{(x+y)^{n-1}}{(n-1)!};$$

$$|w_n(x, y) - w_{n-1}(x, y)| \leq 3HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(x+y)^{n-1}}{(n-1)!},$$

де $K = 2 + l_1 + l_2$. Доведення проведемо індукцією по n .

При $n = 2$ оцінки вірні (це доведено вище). Припустимо, що оцінки вірні для n і доведемо їх для $n + 1$. Оцінимо різницю $|u_{n+1} - u_n|$, використовуючи припущення індукції:

$$\begin{aligned} |u_{n+1} - u_n| &\leq M \int_0^x \int_0^y \left[3HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(\xi + \eta)^n}{n!} + 6HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(\xi + \eta)^{n-1}}{(n-1)!} \right] d\xi d\eta \leq \\ &\leq 3HM^n K^{n-2} \left[\int_0^x \frac{(\xi + \eta)^{n+1}}{(n+1)!} \Big|_0^y d\xi + 2 \int_0^x \frac{(\xi + \eta)^n}{n!} \Big|_0^y d\xi \right]. \end{aligned}$$

Обчислимо останні інтеграли. При підстановці границь інтегрування в первісну відкидаємо нижні підстановки (вони від'ємні). Для вихідної різниці отримуємо таку оцінку зверху:

$$|u_{n+1} - u_n| \leq 3HM^n K^{n-2} \left[\frac{(x+y)^{n+2}}{(n+2)!} + 2 \frac{(x+y)^{n+1}}{(n+1)!} \right] \leq 3HM^n K^{n-1} \frac{(x+y)^{n+1}}{(n+1)!}.$$

Отже, припущення індукції для послідовності u_n доведено. Доведення оцінки для послідовності v_n схоже:

$$\begin{aligned} |v_{n+1} - v_n| &\leq M \int_0^y \left[3HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(\xi + \eta)^n}{n!} + 6HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(\xi + \eta)^{n-1}}{(n-1)!} \right] d\eta \leq \\ &\leq \{ \text{відкидання від'ємних доданків} \} \leq \\ &\leq 3HM^n K^{n-2} \left[\frac{(x+y)^{n+1}}{(n+1)!} + 2 \frac{(x+y)^n}{n!} \right] = 3HM^n K^{n-2} \frac{(x+y)^n}{n!} \left[\frac{x+y}{n+1} + 2 \right] \leq \\ &\leq 3HM^n K^{n-1} \frac{(x+y)^n}{n!}. \end{aligned}$$

Отже, і друга оцінка вірна. Доведення третьої оцінки абсолютно аналогічне доведенню другої, тому опускається.

Тепер доведемо рівномірну збіжність послідовностей u_n, v_n, w_n . Очевидно, що кожен член цих послідовностей можна представити як часткову суму ряду:

$$u_n(x, y) = \sum_{m=1}^n (u_m(x, y) - u_{m-1}(x, y));$$

$$v_n(x, y) = \sum_{m=1}^n (v_m(x, y) - v_{m-1}(x, y));$$

$$w_n(x, y) = \sum_{m=1}^n (w_m(x, y) - w_{m-1}(x, y)).$$

Використовуючи наведені вище оцінки, маємо:

$$|u_n(x, y) - u_{n-1}(x, y)| \leq 3HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(x+y)^n}{n!} \leq 3HM^{n-1}K^{n-2} \frac{(l_1+l_2)^n}{n!} = C \frac{a^n}{n!},$$

де C, a - сталі. Оскільки числовий ряд $\sum_{n=1}^{\infty} C \frac{a^n}{n!}$ збігається, то за ознакою Вейерштрасса маємо рівномірну збіжність послідовності u_n , а з неперервності доданків слідує неперервність граничної функції, тобто:

$$u_n(x, y) \rightarrow u(x, y) \in C\{[0; l_1] \times [0; l_2]\}.$$

Аналогічно для двох інших послідовностей:

$$v_n(x, y) \rightarrow v(x, y) \in C\{[0; l_1] \times [0; l_2]\};$$

$$w_n(x, y) \rightarrow w(x, y) \in C\{[0; l_1] \times [0; l_2]\}.$$

Тепер ми маємо право перейти до границі при $n \rightarrow \infty$. При цьому отримаємо в точності рівняння (2.11)-(2.12), а це і означає існування функцій u, v, w , які є розв'язком цієї системи рівнянь. Із еквівалентності цієї системи рівнянь вихідній задачі Гурса (2.8) маємо, що теорема повністю доведена.

Отже, існування розв'язку задачі (2.8) доведено. Тепер доведемо його єдиність (це еквівалентно єдиності розв'язку системи інтегральних рівнянь (2.11)-(2.12)).

Теорема. Нехай існує дві системи функцій:

$$\{u_1(x, y), v_1(x, y), w_1(x, y)\}, \{u_2(x, y), v_2(x, y), w_2(x, y)\},$$

які є розв'язками системи інтегральних рівнянь (2.11)-(2.12), причому виконані умови попередньої теореми (існування розв'язку задачі (2.8)). Тоді функції

$$U(x, y) = u_1(x, y) - u_2(x, y),$$

$$V(x, y) = v_1(x, y) - v_2(x, y),$$

$$W(x, y) = w_1(x, y) - w_2(x, y),$$

тотожно дорівнюють нулю в прямокутнику $\Pi_{l_1, l_2} = [0, l_1] \times [0, l_2]$ (тобто ці дві системи функції тотожно рівні в прямокутнику Π_{l_1, l_2} .)

Доведення. Отже, u_1, u_2 - розв'язки інтегрального рівняння (2.10):

$$u_1(x, y) = \psi(y) + \phi(x) - \phi(0) + \int_0^x \int_0^y [a(\xi, \eta)v_1(\xi, \eta) + b(\xi, \eta)w_1(\xi, \eta)] d\eta d\xi +$$

$$+ \int_0^x \int_0^y f(\xi, \eta, u_1(\xi, \eta)) d\eta d\xi,$$

$$u_2(x, y) = \psi(y) + \phi(x) - \phi(0) + \int_0^x \int_0^y [a(\xi, \eta)v_2(\xi, \eta) + b(\xi, \eta)w_2(\xi, \eta)] d\eta d\xi +$$

$$+ \int_0^x \int_0^y f(\xi, \eta, u_2(\xi, \eta)) d\eta d\xi.$$

Віднявши одне від іншого і застосовуючи умову Ліпшиця для функції $f(x, y, p)$, отримаємо:

$$|u_2 - u_1| \leq M \int_0^x \int_0^y [|v_2(\xi, \eta) - v_1(\xi, \eta)| + |w_2(\xi, \eta) - w_1(\xi, \eta)| + |u_2(\xi, \eta) - u_1(\xi, \eta)|] d\eta d\xi,$$

$$|U(x, y)| \leq M \int_0^x \int_0^y [|V(\xi, \eta)| + |W(\xi, \eta)| + |U(\xi, \eta)|] d\eta d\xi. \quad (2.16)$$

Аналогічна оцінка вірна для $V(x, y), W(x, y)$:

$$|V(x, y)| \leq M \int_0^y [|V(x, \eta)| + |W(x, \eta)| + |U(x, \eta)|] d\eta;$$

$$|W(x, y)| \leq M \int_0^x [|V(\xi, y)| + |W(\xi, y)| + |U(\xi, y)|] d\xi.$$

Доведемо, що з цих оцінок слідує рівність нулю функцій U, V, W в Π_{l_1, l_2} .

Для початку покажемо, що вони рівні нулю в прямокутнику $\Pi_{x_0, y_0} = [0, x_0] \times [0, y_0]$, де x_0, y_0 задовольняють наступним умовам: $3x_0y_0M < 1$; $3x_0M < 1$; $3y_0M < 1$. Покладемо

$$\bar{U} = \max_{\Pi_{x_0, y_0}} |U(x, y)|; \quad \bar{V} = \max_{\Pi_{x_0, y_0}} |V(x, y)|; \quad \bar{W} = \max_{\Pi_{x_0, y_0}} |W(x, y)|.$$

Припустимо, не обмежуючи загальності, що $\bar{U} \geq \max\{\bar{V}, \bar{W}\}$. Тоді із нерівності (2.16) випливає, що для $(x, y) \in \Pi_{x_0, y_0}$ має місце нерівність

$$|U(x, y)| \leq M \int_0^x \int_0^y [\bar{U} + \bar{U} + \bar{U}] dy dx \leq 3Mx_0y_0\bar{U},$$

тобто, $\bar{U} \leq 3Mx_0y_0\bar{U}$. Так як $3x_0y_0M < 1$, то остання нерівність виконується тільки при $\bar{U} = 0$. Але тоді, очевидно, що функції $U(x, y)$, $V(x, y)$, $W(x, y)$ тотожно дорівнюють нулю в прямокутнику Π_{x_0, y_0} .

Далі, беремо таке x_1 , щоб $3(x_1 - x_0)y_0M < 1$, $3(x_1 - x_0)M < 1$, $3y_0M < 1$, і розглядаємо прямокутник Π_{x_1, y_0} . Тоді нерівність (2.16) запишеться так:

$$|U(x, y)| \leq M \int_{x_0}^x \int_0^y [\bar{U} + \bar{U} + \bar{U}] dy dx, \quad (x, y) \in \Pi_{x_1, y_0}.$$

Тому, аналогічно викладеному вище, маємо, що функції $U(x, y)$, $V(x, y)$, $W(x, y)$ тотожно дорівнюють нулю в прямокутнику Π_{x_1, y_0} . Продовжуючи подібні розширення прямокутника Π_{x_1, y_0} , можна за скінчене число кроків довести рівність нулю цих функцій в прямокутнику Π_{l_1, y_0} , і, далі, в прямокутнику Π_{l_1, l_2} . Теорема доведена[34].

У даному розділі розглянуто характеристика експериментальної установки для проведення фотокаталітичної реакції окислення води, хімічний механізм окислення води, що описується нелінійною системою звичайних диференціальних рівнянь для темної та світлової реакцій. Розглянута та доведена коректність математичної моделі, а саме обґрунтована теорема про існування розв'язку задачі Гурса.

РОЗДІЛ 3

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ (2.3)-(2.5) ЗА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ

3.1. Обчислювальний метод розв'язання систем рівнянь (2.3), (2.4)-(2.5)

Для чисельного розв'язання системи звичайних диференціальних рівнянь (2.3) темної реакції будемо використовувати двошарову неявну різницеву схему[30]:

$$\begin{aligned} \frac{c_1^{n+1} - c_1^n}{\Delta t} = & - \left[k_{1,1} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_3^{n+1} + c_3^n)}{2} - k_{2,1} \frac{c_2^{n+1} + c_2^n}{2} \right] - k_{1,11} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_9^{n+1} + c_9^n)}{2} + \\ & + \left[k_{1,12} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_{10}^{n+1} + c_{10}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_{11}^{n+1} + c_{11}^n)}{2} \right] + k_{1,14} \frac{c_4^{n+1} + c_4^n}{2} + \\ & + k_{1,4} \frac{c_{13}^{n+1} + c_{13}^n}{2} - k_{1,7} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_6^{n+1} + c_6^n)}{2} + \left[k_{1,9} \frac{c_7^{n+1} + c_7^n}{2} + k_{1,10} \frac{c_8^{n+1} + c_8^n}{2} \right] \frac{c_4^{n+1} + c_4^n}{2}, \end{aligned}$$

$$\frac{c_2^{n+1} - c_2^n}{\Delta t} = \left[k_{1,1} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_3^{n+1} + c_3^n)}{2} - k_{2,1} \frac{c_2^{n+1} + c_2^n}{2} \right] + k_{1,5} \frac{c_{14}^{n+1} + c_{14}^n}{2}$$

$$\frac{c_3^{n+1} - c_3^n}{\Delta t} = - \left[k_{1,1} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_3^{n+1} + c_3^n)}{2} - k_{2,1} \frac{c_2^{n+1} + c_2^n}{2} \right] - k_{1,8} \frac{(c_3^{n+1} + c_3^n)(c_{13}^{n+1} + c_{13}^n)}{2},$$

$$\begin{aligned} \frac{c_4^{n+1} - c_4^n}{\Delta t} = & - k_{1,11} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_9^{n+1} + c_9^n)}{2} - k_{1,14} \frac{c_4^{n+1} + c_4^n}{2} - \\ & - \left[k_{1,12} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_{10}^{n+1} + c_{10}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_{11}^{n+1} + c_{11}^n)}{2} \right] + \\ & + k_{1,6} \frac{c_{14}^{n+1} + c_{14}^n}{2} + k_{1,7} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_6^{n+1} + c_6^n)}{2} + k_{1,8} \frac{(c_3^{n+1} + c_3^n)(c_{13}^{n+1} + c_{13}^n)}{2} - \\ & - \left[k_{1,9} \frac{c_7^{n+1} + c_7^n}{2} + k_{1,10} \frac{c_8^{n+1} + c_8^n}{2} \right] \frac{c_4^{n+1} + c_4^n}{2}, \end{aligned}$$

$$\frac{c_5^{n+1} - c_5^n}{\Delta t} = k_{1,6} \frac{c_{14}^{n+1} + c_{14}^n}{2} + k_{1,7} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_6^{n+1} + c_6^n)}{2} + k_{1,8} \frac{(c_3^{n+1} + c_3^n)(c_{13}^{n+1} + c_{13}^n)}{2},$$

$$\begin{aligned}\frac{c_6^{n+1} - c_6^n}{\Delta t} &= k_{1,6} \frac{c_{14}^{n+1} + c_{14}^n}{2} - k_{1,7} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_6^{n+1} + c_6^n)}{2} + k_{1,8} \frac{(c_3^{n+1} + c_3^n)(c_{13}^{n+1} + c_{13}^n)}{2}, \\ \frac{c_7^{n+1} - c_7^n}{\Delta t} &= k_{1,13} \frac{c_{11}^{n+1} + c_{11}^n}{2} - k_{1,9} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_7^{n+1} + c_7^n)}{2},\end{aligned}\tag{3.1}$$

$$\frac{c_8^{n+1} - c_8^n}{\Delta t} = \left[k_{1,9} \frac{c_7^{n+1} + c_7^n}{2} - k_{1,10} \frac{c_8^{n+1} + c_8^n}{2} \right] \frac{c_4^{n+1} + c_4^n}{2},$$

$$\frac{c_9^{n+1} - c_9^n}{\Delta t} = \left[k_{1,10} \frac{c_8^{n+1} + c_8^n}{2} - k_{1,11} \frac{c_9^{n+1} + c_9^n}{2} \right] \frac{c_4^{n+1} + c_4^n}{2},$$

$$\begin{aligned}\frac{c_{10}^{n+1} - c_{10}^n}{\Delta t} &= k_{1,11} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_9^{n+1} + c_9^n)}{2} - \\ &- \left[k_{1,12} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_{10}^{n+1} + c_{10}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_{11}^{n+1} + c_{11}^n)}{2} \right],\end{aligned}$$

$$\frac{c_{11}^{n+1} - c_{11}^n}{\Delta t} = \left[k_{1,12} \frac{(c_4^{n+1} + c_4^n)(c_{10}^{n+1} + c_{10}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_1^{n+1} + c_1^n)(c_{11}^{n+1} + c_{11}^n)}{2} \right] + k_{1,13} \frac{c_{11}^{n+1} + c_{11}^n}{2},$$

$$\frac{c_{12}^{n+1} - c_{12}^n}{\Delta t} = k_{1,13} \frac{c_{11}^{n+1} + c_{11}^n}{2},$$

$$\frac{c_{13}^{n+1} - c_{13}^n}{\Delta t} = - \left[k_{1,4} + k_{1,8} \frac{c_3^{n+1} + c_3^n}{2} \right] \frac{c_{13}^{n+1} + c_{13}^n}{2},$$

$$\frac{c_{14}^{n+1} - c_{14}^n}{\Delta t} = - \left[k_{1,5} + k_{1,6} \right] \frac{c_{14}^{n+1} + c_{14}^n}{2},$$

Для чисельного розв'язання задачі Гурса (2.4)-(2.5) світлових реакцій побудуємо різницеву схему:

$$\begin{aligned} \frac{c_{1i}^{n+1} - c_{1i}^n}{\Delta t} = & - \left[k_{1,1} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)}{2} - k_{2,1} \frac{c_{2i}^{n+1} + c_{2i}^n}{2} \right] - k_{1,11} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{9i}^{n+1} + c_{9i}^n)}{2} + \\ & + \left[k_{1,12} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{10i}^{n+1} + c_{10i}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n)}{2} \right] + k_{1,14} \frac{c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n}{2} + k_{1,4} \frac{c_{13i}^{n+1} + c_{13i}^n}{2} - \\ & - k_{1,7} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{6i}^{n+1} + c_{6i}^n)}{2} + \left[k_{1,9} \frac{c_{7i}^{n+1} + c_{7i}^n}{2} + k_{1,10} \frac{c_{8i}^{n+1} + c_{8i}^n}{2} \right] \frac{c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n}{2} - \varepsilon_1 \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(I_i^{n+1} + I_i^n)}{2}, \end{aligned}$$

$$\frac{c_{2i}^{n+1} - c_{2i}^n}{\Delta t} = \left[k_{1,1} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)}{2} - k_{2,1} \frac{c_{2i}^{n+1} + c_{2i}^n}{2} \right] + k_{1,5} \frac{c_{14i}^{n+1} + c_{14i}^n}{2} - \varepsilon_2 \frac{(c_{2i}^{n+1} + c_{2i}^n)(I_i^{n+1} + I_i^n)}{2},$$

$$\frac{c_{3i}^{n+1} - c_{3i}^n}{\Delta t} = - \left[k_{1,1} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)}{2} - k_{2,1} \frac{c_{2i}^{n+1} + c_{2i}^n}{2} \right] - k_{1,8} \frac{(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)(c_{13i}^{n+1} + c_{13i}^n)}{2},$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{4i}^{n+1} - c_{4i}^n}{\Delta t} = & - k_{1,11} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{9i}^{n+1} + c_{9i}^n)}{2} - k_{1,14} \frac{c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n}{2} - \\ & - \left[k_{1,12} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{10i}^{n+1} + c_{10i}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n)}{2} \right] + \\ & + k_{1,6} \frac{c_{14i}^{n+1} + c_{14i}^n}{2} + k_{1,7} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{6i}^{n+1} + c_{6i}^n)}{2} + k_{1,8} \frac{(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)(c_{13i}^{n+1} + c_{13i}^n)}{2} - \\ & - \left[k_{1,9} \frac{c_{7i}^{n+1} + c_{7i}^n}{2} + k_{1,10} \frac{c_{8i}^{n+1} + c_{8i}^n}{2} \right] \frac{c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n}{2}, \end{aligned}$$

$$\frac{c_{5i}^{n+1} - c_{5i}^n}{\Delta t} = k_{1,6} \frac{c_{14i}^{n+1} + c_{14i}^n}{2} + k_{1,7} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{6i}^{n+1} + c_{6i}^n)}{2} + k_{1,8} \frac{(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)(c_{13i}^{n+1} + c_{13i}^n)}{2},$$

$$\frac{c_{6i}^{n+1} - c_{6i}^n}{\Delta t} = k_{1,6} \frac{c_{14i}^{n+1} + c_{14i}^n}{2} - k_{1,7} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{6i}^{n+1} + c_{6i}^n)}{2} + k_{1,8} \frac{(c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n)(c_{13i}^{n+1} + c_{13i}^n)}{2},$$

$$\frac{c_{7i}^{n+1} - c_{7i}^n}{\Delta t} = k_{1,13} \frac{c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n}{2} - k_{1,9} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{7i}^{n+1} + c_{7i}^n)}{2}, \quad (3.2)$$

$$\frac{c_{8i}^{n+1} - c_{8i}^n}{\Delta t} = \left[k_{1,9} \frac{c_{7i}^{n+1} + c_{7i}^n}{2} - k_{1,10} \frac{c_{8i}^{n+1} + c_{8i}^n}{2} \right] \frac{c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n}{2},$$

$$\frac{c_{9i}^{n+1} - c_{9i}^n}{\Delta t} = \left[k_{1,10} \frac{c_{8i}^{n+1} + c_{8i}^n}{2} - k_{1,11} \frac{c_{9i}^{n+1} + c_{9i}^n}{2} \right] \frac{c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n}{2},$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{10i}^{n+1} - c_{10i}^n}{\Delta t} &= k_{1,11} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{9i}^{n+1} + c_{9i}^n)}{2} - \\ &- \left[k_{1,12} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{10i}^{n+1} + c_{10i}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n)}{2} \right], \end{aligned}$$

$$\frac{c_{11i}^{n+1} - c_{11i}^n}{\Delta t} = \left[k_{1,12} \frac{(c_{4i}^{n+1} + c_{4i}^n)(c_{10i}^{n+1} + c_{10i}^n)}{2} - k_{2,12} \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n)}{2} \right] + k_{1,13} \frac{c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n}{2},$$

$$\frac{c_{12i}^{n+1} - c_{12i}^n}{\Delta t} = k_{1,13} \frac{c_{11i}^{n+1} + c_{11i}^n}{2},$$

$$\frac{c_{13i}^{n+1} - c_{13i}^n}{\Delta t} = - \left[k_{1,4} + k_{1,8} \frac{c_{3i}^{n+1} + c_{3i}^n}{2} \right] \frac{c_{13i}^{n+1} + c_{13i}^n}{2} - \varepsilon_1 \frac{(c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n)(I_i^{n+1} + I_i^n)}{2},$$

$$\frac{c_{14i}^{n+1} - c_{14i}^n}{\Delta t} = - \left[k_{1,5} + k_{1,6} \right] \frac{c_{14i}^{n+1} + c_{14i}^n}{2} - \varepsilon_2 \frac{(c_{2i}^{n+1} + c_{2i}^n)(I_i^{n+1} + I_i^n)}{2},$$

$$\frac{I_{i+1}^{n+1} + I_{i+1}^n - I_i^{n+1} - I_i^n}{2\Delta x} = - \left(\varepsilon_1 \frac{c_{1i}^{n+1} + c_{1i}^n}{2} + \varepsilon_2 \frac{c_{2i}^{n+1} + c_{2i}^n}{2} \right) \frac{I_{i+1}^{n+1} + I_{i+1}^n + I_i^{n+1} + I_i^n}{4}.$$

3.2. Алгоритм ідентифікації параметрів математичної моделі за методом найменших квадратів.

Для експериментальних випробувань будуються складні математичні моделі (що, як правило, задаються системами диференціальних рівнянь). Такі моделі на практиці дуже складні і містять багато параметрів і параметр управління, за допомогою зміни якого можливо тестування моделі при різних умовах.

Ясно, що найважливіше завдання такого моделювання полягає в тому, щоб якомога точніше описати модель. У такому випадку нашу цільову функцію потрібно описати таким чином, щоб її значення досягало мінімальної межі. Для цього було обрано функції-критерій, що базується на знаходженні середньо квадратичного відхилення – метод найменших квадратів[31].

$$f(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f(x_{i(t)}) - f(x_{i(e)}))^2 \rightarrow \min \quad (3.3)$$

Отже, завдання полягає в тому, щоб за експериментальними даними наблизити математичну модель до реальної за допомогою критерію. Кожен з існуючих алгоритмів багатовимірної оптимізації має свої переваги і недоліки. Тому при вирішенні задачі мінімізації функції був використаний розроблений комплекс алгоритмів, що ґрунтуються на мінімізації. Оскільки задача достатньо складна для пошуку часткових похідних, використовувались методи прямого пошуку, що часто застосовується до нелінійних задач оптимізації[25].

Як видно, завдання ідентифікації приведена до задачі мінімізації, що є само по собі досить складним завданням.

Побудована на основі фізичних уявлень математична модель повинна вірно якісно і кількісно описувати властивості модельованого процесу. Таким чином, для досягнення цілей, поставлених в даній роботі, потрібно здійснити ідентифікацію невідомих параметрів і перевірку адекватності математичної моделі.

Метою рішення задачі параметричної ідентифікації є визначення таких чисельних значень невідомих параметрів моделі, при яких рішення задачі відповідало

б, в деякому сенсі, експериментальними даними. При цьому знайдені значення параметрів не повинні суперечити фізичному сенсу[19].

3.2.1. Параметрична ідентифікація методом Нелдера – Міда.

Метод Нелдера — Міда (метод симплексного спуску, метод амеби, або політопний метод) є популярним чисельним методом, що використовується для пошуку мінімуму цільової функції в багатовимірному просторі. Це метод прямого пошуку і часто застосовується до нелінійних задач оптимізації, для яких похідні можуть не бути відомі.

У методі використовується поняття симплексу, який є спеціальним політопом $n + 1$ вершин в n вимірах. Метод апроксимує локальний оптимум задачі з n змінними, коли цільова функція змінюється плавно і є унімодальною.

Типові реалізації мінімізують функції, максимум можна знайти за допомогою мінімізації. Метод у n вимірах зберігає набір $n+1$ тестових точок, розташованих як симплекс. Потім він екстраполює поведінку цільової функції, виміряної в кожній тестовій точці, щоб знайти нову тестову точку і замінити одну зі старих тестових точок на нову, це складає основний цикл методу. Найпростіший підхід полягає в тому, щоб замінити найгіршу точку точкою, відбитою через центроїд решти n точок. Якщо ця точка краща, ніж краща поточна точка, то ми можемо спробувати розтягнути експоненціально по цій лінії. З іншого боку, якщо ця нова точка не є набагато кращою, ніж попередня величина, то ми переходимо до наступного значення, тому ми стягуємо симплекс у кращу точку[20].

На відміну від сучасних методів оптимізації, евристика Нелдера — Міда може сходиться до нестационарної точки, якщо задача не задовольняє сильнішим умовам, ніж це необхідно для сучасних методів.

Надалі приведемо покроковий опис алгоритму.

В основі алгоритму лежить мета мінімізації цільової функції $f(x)$, де $x \in R^n$. Поточні контрольні точки є x_0, \dots, x_n .

1) *Ініціалізація*. Порядок значень сортовано відповідно до значень у вершинах:

$$f(x_0) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_n)$$

2) Розрахування \bar{x} , центроїд всіх точок, окрім x_n .

$$\bar{x} = (x_0 + x_1 + \dots + x_{n-1})/n$$

3) *Відбиття*. Обчислення симетрично відзеркаленої або відбитої точки

$$x_r = x_0 + \alpha(x_0 - x_{n+1}), \alpha > 0.$$

Якщо відбита краща, ніж друга найгірша, але не краща, ніж найкраща, тобто якщо

$$f(x_1) \leq f(x_r) < f(x_n),$$

тоді отримуємо новий симплекс, замінивши найгіршу точку x_n симетрично відзеркаленою точкою x_r , та переходимо до початкового кроку. У супротивному випадку, виконуємо наступний крок.

4) *Розширення*. Якщо відбита точка є найкращою досі точкою, а $f(x_r) < f(x_0)$, далі обчислюємо розширену точку

$$x_e = x_0 + \gamma(x_r - x_0), \gamma > 1.$$

Якщо розширена точка краще відбитої точки, $f(x_e) > f(x_r)$, отримуємо новий симплекс, замінюючи найгіршу точку x_n розширеною точкою x_e , і переходимо до початкового кроку; у іншому випадку, отримуємо новий симплекс, замінюючи найгіршу точку x_n відбитою точкою x_r , і переходимо до наступного кроку.

5) *Зовнішнє скорочення*. Обчислюємо зовнішню контрактну точку

$$x_{oc} = \bar{x} + \gamma(x_r - \bar{x}), \gamma > 1.$$

Якщо $f(x_{n-1}) \leq f(x_r) < f(x_n)$ та $f(x_{oc}) < f(x_n)$, тоді замінюємо найгіршу точку x_n на щойно отриману x_{oc} і переходимо до початкового кроку. У супротивному випадку, виконуємо наступний крок.

6) *Внутрішнє скорочення*. Обчислюємо внутрішню контрактну точку

$$x_{ic} = \bar{x} + \gamma(x_n - \bar{x}), \gamma > 1.$$

Якщо $f(x_n) \leq f(x_r)$ та $f(x_{ic}) < f(x_{n-1})$, тоді замінюємо найгіршу точку x_n на щойно отриману x_{ic} і переходимо до початкового кроку. У супротивному випадку, виконуємо наступний крок.

7) *Стягування*. Замінюємо x_i на $x_i + \sigma(x_0 - x_i)$, де $i = 1, \dots, n$. Зауважимо, що найкраща точка x_0 не бере участь в переобрахунку.

Примітка: α, γ, ρ і σ відповідно коефіцієнти відбиття, розширення, скорочення і стягування. Стандартними значеннями $\alpha = 1$, $\gamma = 2$, $\rho = 0,5$ і $\sigma = 0,5$.

Для відбиття, оскільки x_n це вершина з вищою асоційованою величиною серед вершин, можливо буде меншим значенням при відбитті x_n у бік протилежній стороні, утвореній всіма вершинами x_i , крім x_n .

Для розширення, якщо точка відбиття x_r і є новим мінімумом уздовж вершин, можна розраховувати та знайти шукані значення вздовж напрямку від x_0 до x_r .

Що стосується скорочення, якщо $f(x_r) > f(x_n)$, то можна очікувати, що краще значення буде всередині симплекса, утвореного всіма вершинами x_i .

Нарешті, стягування обробляє рідкісний випадок, коли скорочення від найбільшої точки збільшує f , що не може трапитись досить близько до несингулярного мінімуму. У цьому випадку ми скорочуємо у бік найкращої точки в очікуванні знайти простішу відповідь. Проте, Неш зазначає, що арифметика зі скінченною точністю іноді не може фактично стягнути симплекс, і виконати перевірку того, що розмір насправді зменшився[21].

Критерії необхідні для розриву ітераційного циклу. Нелдер і Мід використовували стандартне відхилення значень функцій конкретного симплекса. Якщо вони знаходились нижче ніж певні обмеження, то цикл зупиняється і найнижча точка в симплексі видається як запропонований оптимум. Можемо сказати, що надто «плоска» функція може мати майже однакові значення функцій над великим доменом, так що рішення буде чутливим до обмежень

Даний алгоритм завершує свою роботу, коли кількість ітерації досягне своєї кількості, або, коли абсолютна різниця між найкращим та найгіршим значенням функції досягне граничного толерантного рівня.

Блок-схема алгоритму Нелдера — Міда (рис. 3.1).

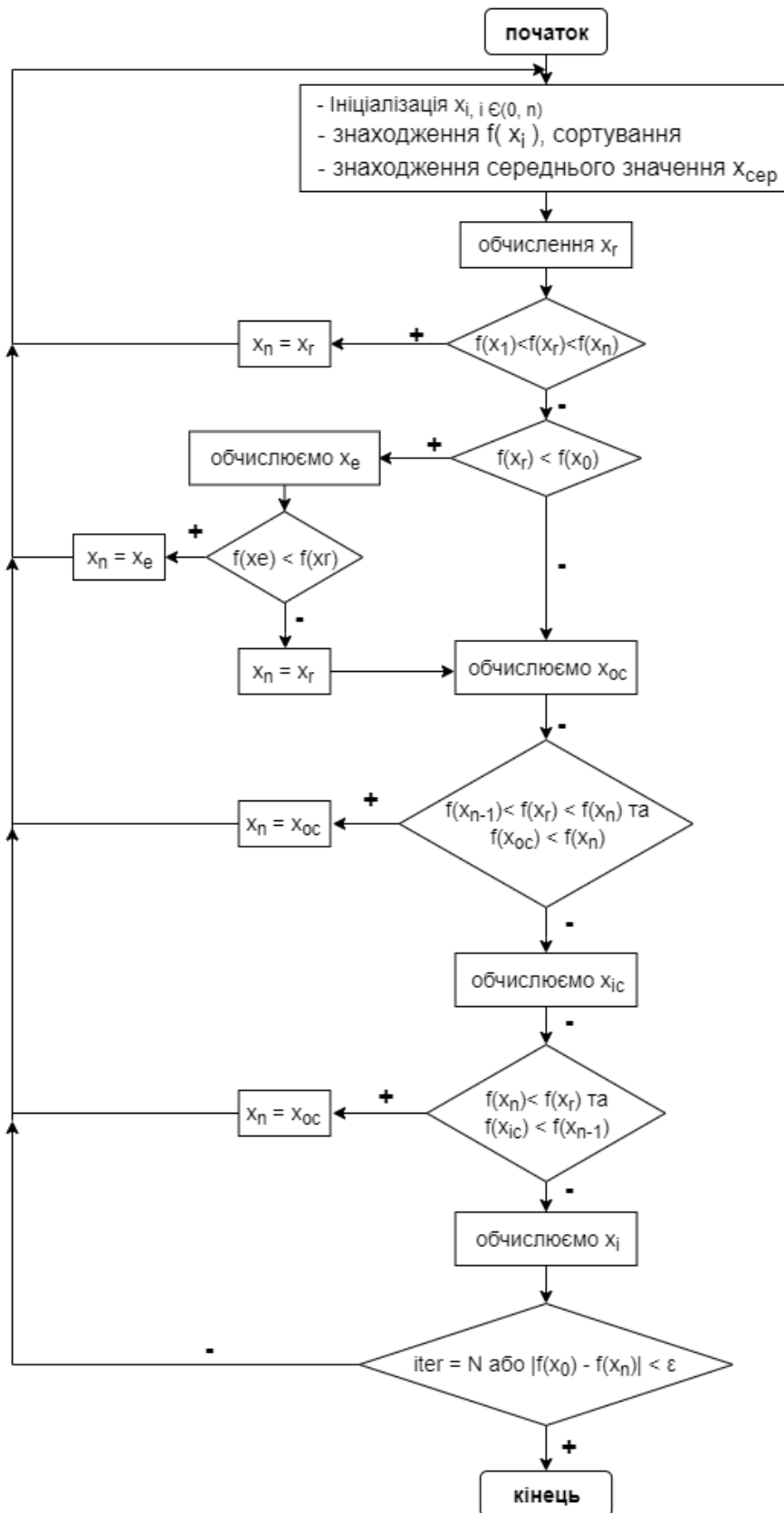


Рис. 3.1 Блок-схема методу Нелдера — Міда

3.2.2. Параметрична ідентифікація методом покоординатної ідентифікації

У загальному випадку параметрична ідентифікація полягає в порівнянні характеристики $y(t)$, отриманої при активному експерименті на виході об'єкта, і перехідної характеристики $y^*(t)$, отриманої на виході моделі об'єкта аналітично (теоретично), з метою отримання надалі чисельних значень параметрів моделі.

Якщо всі розглянуті характеристики нормалізовані (тобто поділені на максимальне значення), то, застосовуючи різні методи статистичної обробки й апроксимації, за результатами порівняння можна визначити конкретні числові значення постійних параметрів, що входять до математичної моделі об'єкта.

Логічним розвитком методики одновимірного пошуку є зміна кожного проектного параметра доти, поки не буде досягнуто мінімум цільової функції. По завершенню цієї процедури для всіх змінних можна повернутися до першої й подивитися, чи неможливо ще більше удосконалити рішення[20].

Оскільки метод Нелдера — Міда виконує ідентифікацію параметрів по векторно, тобто підбирається N векторів параметрів, що на різних етапах алгоритму уточнюються, якщо було знайдено оптимальний набір параметрів, алгоритм завершує свою дію. У кінцевому результаті обирається найкращий, що з великою точністю і мінімальною похибкою описує модель, але отримати одразу такий результат не завжди вдається, тому було розроблено удосконалений алгоритм.

Порівнюючи з методом Нелдера — Міда, даний метод базується на знаходженні та уточненні параметрів незалежно один від одного, що вимагає обчислювання середньо квадратичного відхилення на кожному етапі уточнення параметра. Оскільки набір параметрів являє собою двадцять шість коефіцієнтів математичної моделі реактора, це у свою чергу забирає більше часу при загальному обчисленні для уточнення кожного із них.

Головною перевагою даного методу являється абсолютний підбір параметрів, що з першого разу здатен точно описати задану математичну модель.

Блок-схема методу параметричної ідентифікації (рис. 3.2).

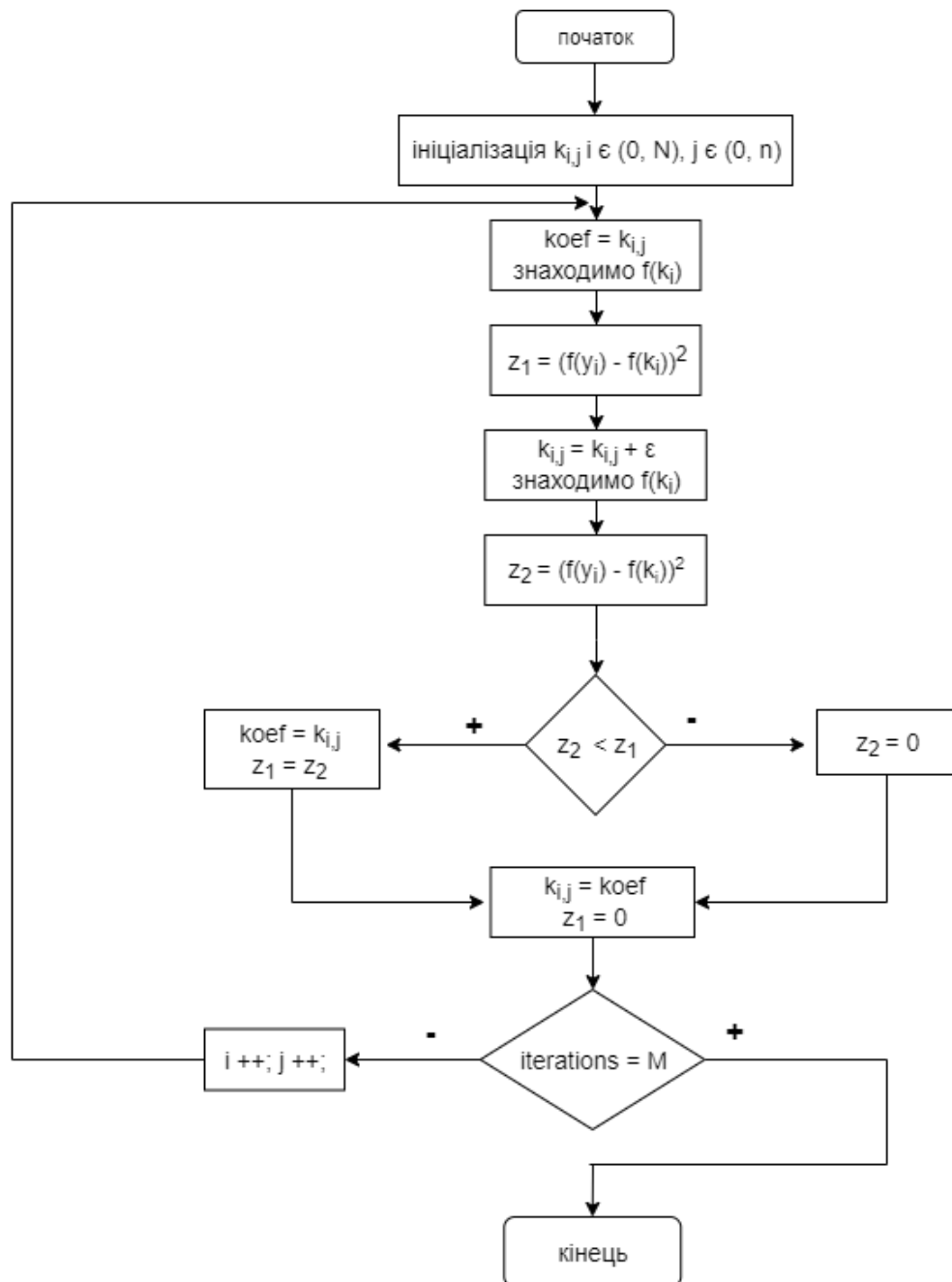


Рис.3.2 Блок-схема методу покоординатної ідентифікації

3.3. Мова та програмне середовище програмування

До питання вибору мови програмування потрібно підходити зважаючи на можливості даної мови, її перспективи, реалізацію різних сфер науки та техніки, поєднання з різними середовищами розробки. Такою мовою була вибрана мова програмування – С#.

C# - це багатфункціональна мова програмування, що включає в себе сильні типи, імперативні, декларативні, функціональні, загальні, об'єктно-орієнтовані (класи) та компонентні дисципліни програмування. Вона була розроблена компанією Microsoft в рамках своєї ініціативи .NET. C# - це одна з мов програмування, призначена для інфраструктури загальної мови. Вона схожа на Java у його синтаксисі. Мета C # - точно визначити низку операцій, які комп'ютер може виконати для виконання завдання.

Більшість операцій C # передбачають маніпулювання числами та текстом, але все, що комп'ютер може фізично зробити, можна запрограмувати в C #. Комп'ютери не мають інтелекту - їм потрібно точно сказати, що робити, і їх дії визначаються мовою програмування, яку ви використовуєте. Щойно програмуються, вони можуть повторити кроки стільки разів, скільки потрібно на високій швидкості. Сучасні ПК настільки швидко, що вони можуть розраховувати до мільярда в секундах.

Типовими завданнями програмування є надсилання даних у базу даних або їх витягування, відображення високошвидкісної графіки в грі або відео, контроль електронних пристроїв, що підключаються до ПК, та відтворення музики та звукових ефектів. Ви навіть можете використовувати його для написання програмного забезпечення для створення музики або для створення композиції.

C # - це висококласна мова програми. Багато комп'ютерних мов написано для певної мети, але C # - це загальнономовна мова з функціями, які роблять програми більш надійними.

Не так багато, як у Java, C або C ++, але він починає стати популярним. На відміну від комерційних програм, де вихідний код належить бізнесу і ніколи не доступний, відкритий вихідний код може переглядатись і використовувати будь-хто. Це відмінний спосіб вивчити методи кодування.

Головним середовищем розробки було вибрано Microsoft Visual Studio. Він являється інтегрованим середовищем розробки Microsoft (IDE). Використовується для розробки комп'ютерних програм, а також веб-сайтів, веб-програм, веб-сервісів та

мобільних додатків. Visual Studio використовує платформу розробки програмного забезпечення Microsoft, таку як Windows API, Windows Forms, Windows Presentation Foundation, Windows Store і Microsoft Silverlight. Він може створювати як власний код, так і керований код.

Visual Studio вміщує в себе редактор коду, що підтримує IntelliSense (код завершення компонентів), та рефакторинг коду. Вбудований відладчик працює на рівні вихідного рівня та налагоджувача на рівні машини. Інші вбудовані інструменти включають програму для кодування, конструктор форм для побудови графічних інтерфейсів, веб-дизайнер, конструктор класів і дизайнер схем для баз даних. Він приймає всі функції системи розробки, включаючи Subversion та Git, а також додавання нових інструментів. життєвий цикл (наприклад, клієнт Team Foundation Server: Team Explorer).

3.4. Програмна реалізація алгоритму ідентифікації параметрів математичної моделі (3.2.1)-(3.2.2)



Рис.3.3 Схема програмного забезпечення та потоки даних

Запустивши програмний продукт, користувачу відкривається головне вікно програми (рис. 3.4).

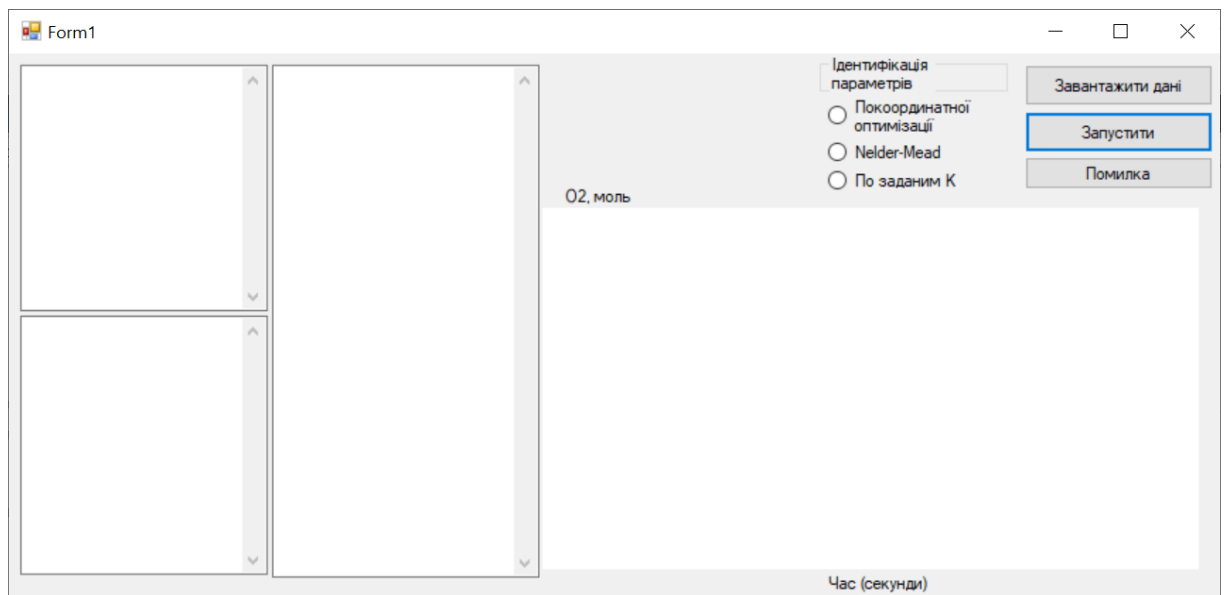


Рис.3.4 Головне вікно програми

Користувачу пропонується такі опції, як “Завантажити дані”. Під цим розуміється, що потрібно обрати експериментальні дані для яких будемо шукати відповідні параметри моделі (рис. 3.5).

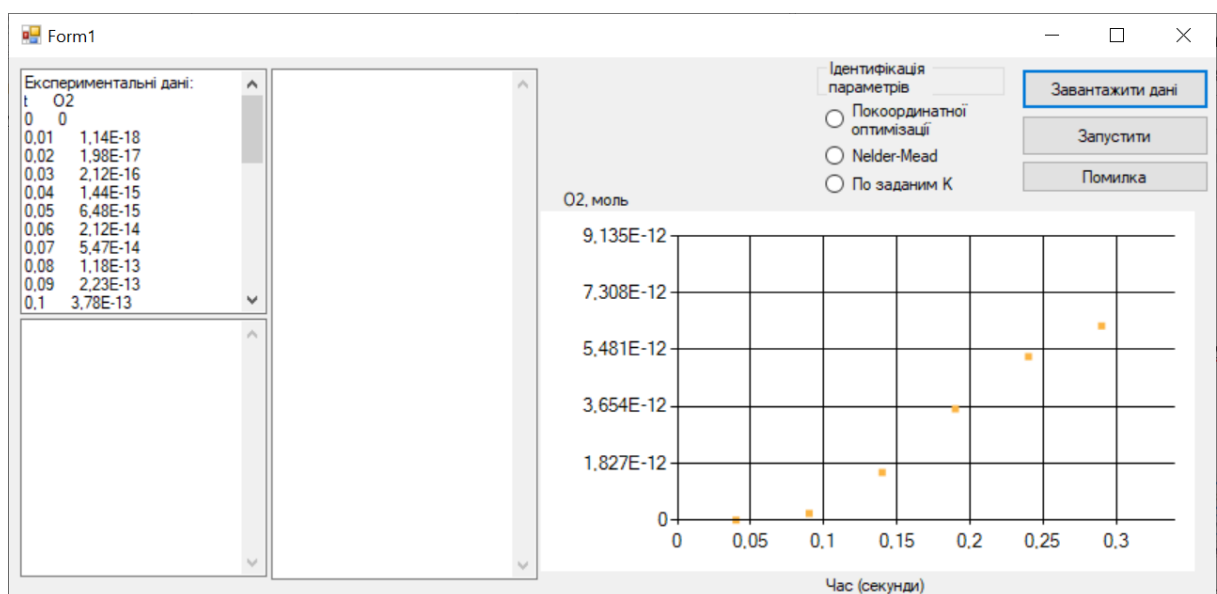


Рис.3.5 Головне вікно програми після завантаження даних

Оразу надається інформація про експериментальні дані та будується їхнє відображення на графіку.

Надалі потрібно обрати один із методів ідентифікації параметрів: метод Нелдера — Міда або метод покоординатної ідентифікації – та перейти до опції “Запустити” (рис .3.6).

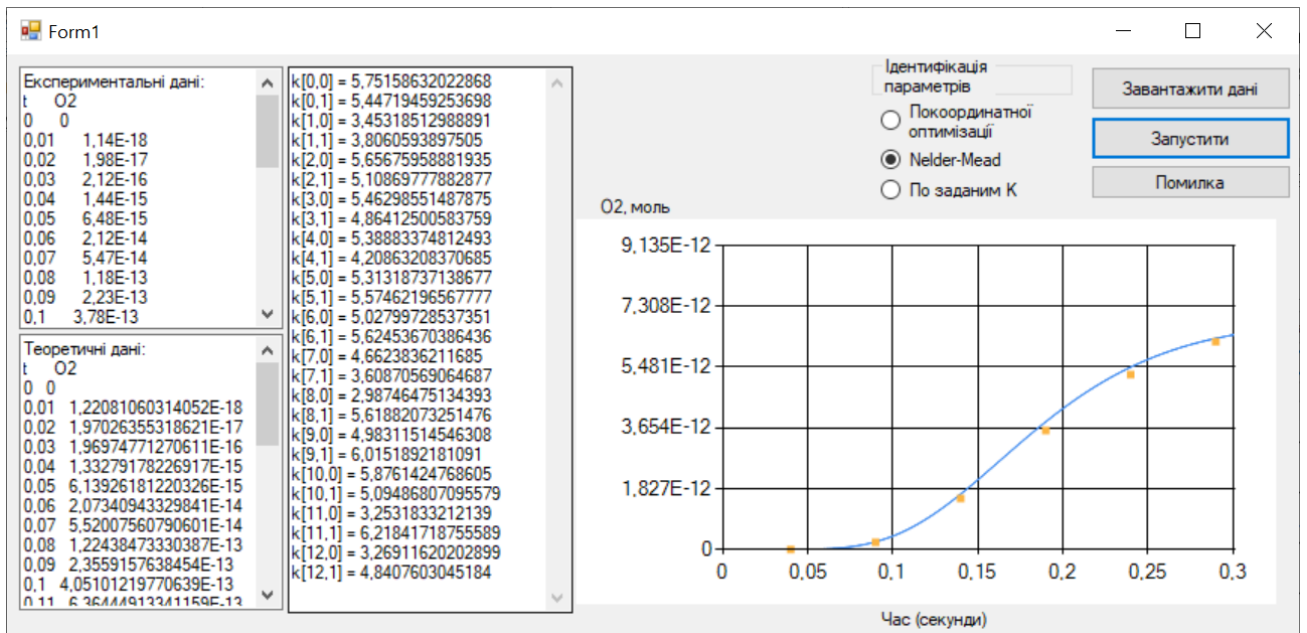


Рис.3.6 Головне вікно програми після ідентифікації параметрів

Також можна вивести помилку наближення до екстремальних даних (рис. 3.7).

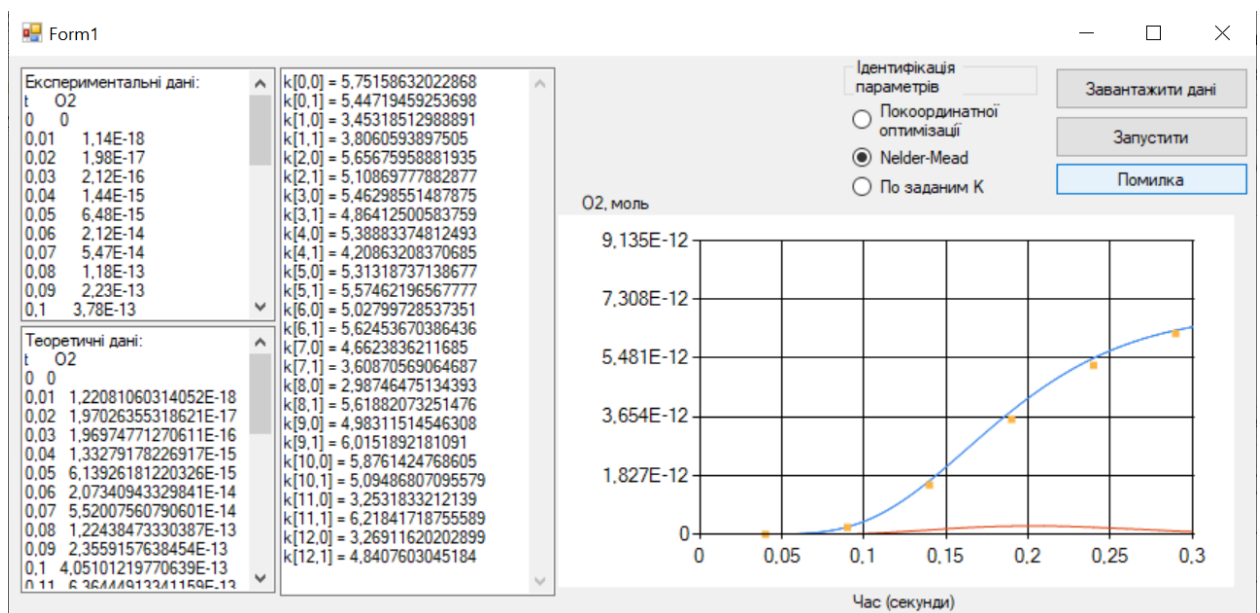


Рис.3.7 Вивід помилки

Користувачу дається можливість порівняти експериментальні дані з теоретичними, що виводяться в окремому вікні (рис. 3.8).

Експериментальні дані:		Теоретичні дані:	
t	O2	t	O2
0	0	0	0
0,01	1,46E-18	0,01	1,63017435129911E-18
0,02	3,34E-18	0,02	3,39257933608599E-18
0,03	4,04E-18	0,03	4,04014271834226E-18
0,04	4,17E-18	0,04	4,16811778364818E-18
0,05	4,19E-18	0,05	4,18646962737827E-18
0,06	4,19E-18	0,06	4,18863724510724E-18
0,07	4,19E-18	0,07	4,18886179426021E-18
0,08	4,19E-18	0,08	4,18888293769993E-18

Рис.3.8 Порівняння результатів з вхідними даними

В окремому вікні виводяться шукані ідентифіковані значення параметрів моделі. Пошук здійснюється за всіма параметрами ($N = 26$) одночасно, що і ускладнює обчислювальну процедуру задачі (рис. 3.9).

```

k[0,0] = 2,57625927537506
k[0,1] = 20,3944013623495
k[1,0] = 20,5453146493739
k[1,1] = 0,6430427490934
k[2,0] = 20,4009339368907
k[2,1] = 0,00259969337033094
k[3,0] = 0,599485284462332
k[3,1] = 0,420456288578201
k[4,0] = 0,898355122002938
k[4,1] = 0,0653275926901622
k[5,0] = 20,2653163672729
k[5,1] = 0,044696414864015
k[6,0] = 20,3488275182195
k[6,1] = 0,119848513100226
k[7,0] = 9,73022246860442
k[7,1] = 0,968930194139914
k[8,0] = 0,819273579315875
k[8,1] = 0,88676713448333
k[9,0] = 0,4970894933199
k[9,1] = 0,686085133201482
k[10,0] = 0,670696061882515
k[10,1] = 0,357276014684362
k[11,0] = 0,836542129906147
k[11,1] = 0,792017661869534
k[12,0] = 0,539010768075944
k[12,1] = 0,598318509570471

```

Рис.3.9 Ідентифіковані параметри моделі

Виявилось, що використовуючи повну математичну модель нам вдалось описати експериментальні дані для невеликих проміжків часу, система жорстка і крок потрібно було обирати малим тривалістю до 60с. У нашому розпорядку більшість експериментальних даних тривалістю понад 700с. Ці дані за допомогою розробленої програми описати можна, але розрахунки будуть тривати декілька днів.

Обидва методи: метод Нелдера — Міда або метод покоординатної ідентифікації – показують достатній результат ідентифікації параметрів математичної моделі фотокаталітичного окиснення води на експериментальних даних тривалістю до 60 секунд.

З отриманих результатів можемо відмітити, що поставлена задача була виконана, наближена теоретична крива у більшості випадків співпадає з експериментальною кривою. Похибка такого наближення сягає мінімального значення, а це свідчить про адекватність моделі. Ідентифікація параметрів проводиться з достатньою точністю відносно кожного з параметрів окремо, що задовольняє усі коефіцієнти моделі (рис. 3.10).

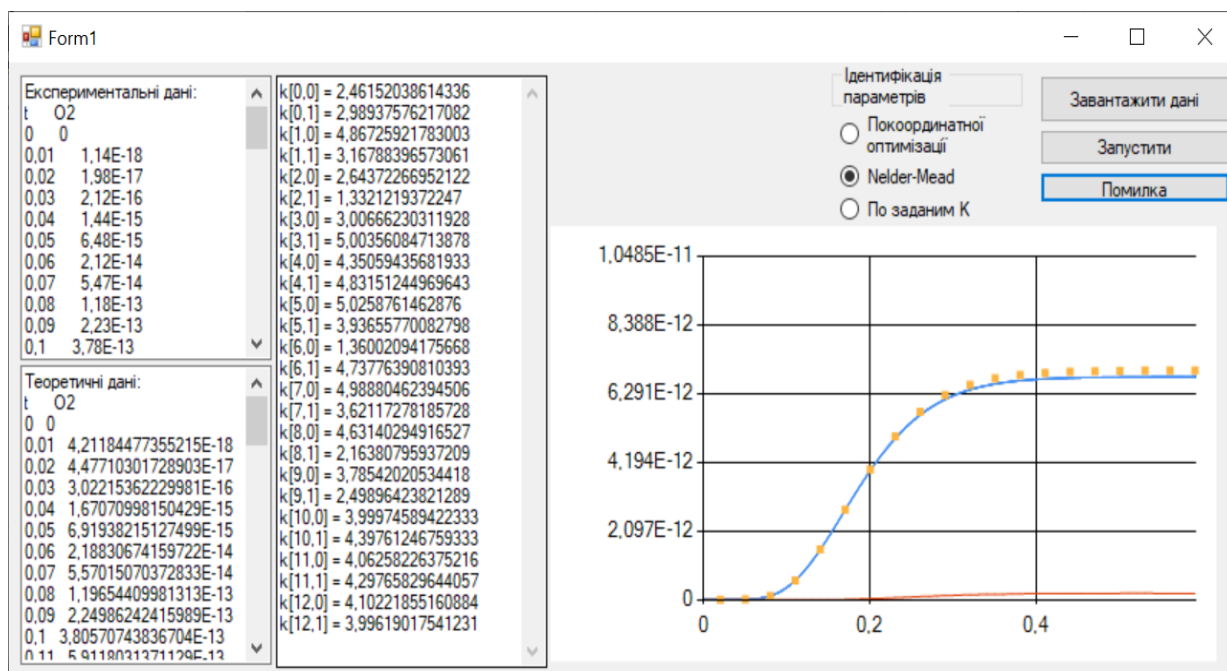


Рис.3.10 Параметрична ідентифікація моделі

3.5. Технологія побудови експериментальних даних

Для відображення даних у середовищі Visual Studio було обрано не базові методи, а додано математичну технологію, для точнішої побудови та чіткого розуміння результату поставленої задачі. Дана технологія базується на двовимірному сплайні, близького до інтерполяційного у середньому.

Нехай при деякому $h > 0$ задано рівномірне розбиття Δ_h дійсної вісі точками ih , $i \in Z$.

Множину сплайнів порядку r мінімального дефекту, визначену на Δ_h позначають $S_r(\Delta_h)$. Якщо

$$B_{0,h}(t) = \begin{cases} 0, & t \notin [-h/2; h/2], \\ 1, & t \in [-h/2; h/2], \end{cases} \quad (3.4)$$

то B -сплайн $B_{r,h}(t) \in S_r(\Delta_h)$ порядку r ($r \geq 1$) визначається рекурентно із співвідношення

$$B_{r,h}(t) = \frac{1}{h} \int_{t-h/2}^{t+h/2} B_{r-1,h}(\tau) d\tau. \quad (3.5)$$

Можна стверджувати: якщо $S_r(\Delta_h)$ – множина всіх сплайнів мінімального дефекту за розбиттям Δ_h і $B_{r,h}(t) \in S_r(\Delta_h)$, $r \geq 1$, то лінійна комбінація $S_r(t)$ сплайнів $B_{r,h}(t)$ також буде належати множині $S_r(\Delta_h)$: $S_r(t) = \sum_{i \in Z} c_i B_{r,h}(t) \in S_r(\Delta_h)$. Отже, лінійна комбінація $S_r(t)$, $r \geq 1$ – є сплайн мінімального дефекту.

Будемо вважати, що інформація про функцію $p(t)$, яка підлягає відтворенню, задано у вузлах розбиття Δ_h у вигляді інтеграла

$$\bar{p}_i = \frac{1}{h} \int_{(i-0,5)h}^{(i+0,5)h} p(t) dt, \quad (3.6)$$

при цьому, істинні значення функції $p(t)$ у вузлах будемо визначати $p_i = \bar{p}_i + \varepsilon_i$, $i \in Z$, де ε_i – похибка.

Для апроксимації функції $p(t)$ за значеннями типу p_i , $i \in Z$ у вузлах розбиття Δ_h , за аналогією зі сплайнами, близькими до інтерполяційних, вводяться такі лінійні комбінації B -сплайнів (не зменшуючи загальності подано тільки для $r = 2$):

$$S_{2,0}(p, t) = \sum_{i \in Z} p_i B_{2,h}(t - (i + 0,5)h), \quad (3.7)$$

$$S_{2,1}(p, t) = \sum_{i \in Z} \left(p_i - \Delta^2 p_i / 6 \right) B_{2,h}(t - (i + 0,5)h), \quad (3.8)$$

$$S_{2,2}(p, t) = \sum_{i \in Z} \left(p_i - \Delta^2 p_i / 6 + \Delta^4 p_i / 36 \right) B_{2,h}(t - (i + 0,5)h), \quad (3.9)$$

$$\text{де } \Delta^{2u} p_i = \Delta^{2u-2} p_{i+1} - 2\Delta^{2u-2} p_i + \Delta^{2u-2} p_{i-1}, \quad u = 1, 2, \dots$$

Якщо ввести заміну $x = 2(t - (i + 0,5)h)/h$, $|x| \leq 1$, при $r = 2, 4$ та $x = 2(t - ih)/h$, $|x| \leq 1$, при $r = 3$, то сплайни $S_{r,u}(p, t)$, $r = 2, 3, 4$, $u = 0, 1, 2$ можна навести в розгорнутому представленні, наприклад

$$S_{2,0}(p, t) = 0,125(p_{i-1} - 2p_i + p_{i+1})x^2 + 0,25(-p_{i-1} + p_{i+1})x + 0,125(p_{i-1} + 6p_i + p_{i+1}) \quad (3.10)$$

$$S_{2,1}(p, t) = \frac{1}{48} \left(-(1-x)^2 p_{i-2} + (2-16x+10x^2)p_{i-1} + (46-18x^2)p_i + (2+16x+10x^2)p_{i+1} - (1+x)^2 p_{i+2} \right). \quad (3.11)$$

$$S_{2,2}(p, t) = \frac{1}{288} \left(-(1-x)^2 p_{i-3} + (-4-20x+12x^2)p_{i-2} + (-5-106x+75x^2)p_{i-1} + (304-128x^2)p_i + (-5+106x+75x^2)p_{i+1} + (-4-20x-12x^2)p_{i+2} + (1+x)^2 p_{i+3} \right). \quad (3.12)$$

3.6. Характеристика експериментальних даних

Експерименти з фотокаталітичним окисненням води з різними каталізаторами проводилися в лабораторії проф. Крейга Л. Хилла (Craig L. Hill, Emory University, Department of Chemistry, USA, <https://scholarblogs.emory.edu/hill/>).

Для вимірювання залежності концентрації речовини за часом використовувалися величини поглинання світла речовиною на відповідній частоті лазерного опромінення за допомогою спектрофотометра Agilent 8453, оснащеного діод-матричним детектором і регулятором температури Agilent 89090A (див. рис. 2.1).

Стійкий стан гасіння люмінесценції вивчали за допомогою Spex Fluorolog III, самодостатнього і повністю автоматизованого спектрофлуорометра. Аналіз молекулярного кисню в газовій фазі проводився з використанням Agilent 7890A, газового хроматографа, оснащеного детектором теплопровідності і HP-MOLESIEVE капілярним стовпчиком (30мм x 0,535мм x 25,00мкм). Аргон був використаний як газовий носій. Hamamatsu Хе-лампа (модель C2577) була використана як джерело світла. Бажаний діапазон довжини хвиль регулювався за допомогою 420-520 нм смуги пропускання фільтра.

Одним з основних елементів будь-якої хіміко-технологічної системи є хімічний реактор. Хімічний реактор - це апарат, в якому здійснюються хімічні процеси, що складаються з реакцій масо- і теплопереносу. Для проведення фотокаталітичної реакції окислення води використовувалася експериментальна установка, представлена на рис. 2.2.

На основі проведених експериментів було отримано вихідні дані концентрації кисню в залежності від часу при фіксованих параметрах системи реактора. Надалі сформуємо отримані дані в таблиці та опишемо результати експериментів.

У наступній таблиці (див. табл. 3.1) зібрано дані залежності викиду кисню під дією світла з різною інтенсивністю фотонів сформованих на різних коротких часових відділках (приблизно до 60 секунд) при сталому значенні каталізатора Co_4 ($2,00\text{E}-06$ моль).

Таблиця 3.1

Виділення кисню при інтенсивності джерела світла 1,5 мВт

Час (секунди)	O ₂ , мікро моль	1,5 мВт	Co ₄ , моль (каталізатор)
0	0	7,64E-06	2,00E-06
5	6,48E-9	7,64E-06	2,00E-06
10	3,78E-7	7,64E-06	2,00E-06
15	1,92E-6	7,64E-06	2,00E-06
20	3,97E-6	7,64E-06	2,00E-06
25	5,51E-6	7,64E-06	2,00E-06
30	6,36E-6	7,64E-06	2,00E-06

У наступних таблицях (табл. 3.2 – 3.4) зібрано дані залежності викиду кисню під дією світла з різною інтенсивністю фотонів сформованих на різних часових відділках (приблизно до 1200 секунд) при сталому значенні каталізатора Co₄ (2,00E-06 моль). Розглянемо, як змінюється концентрація кисню відносно зміни інтенсивності джерела світла 2 – 40 мВт.

Даний експеримент проводився при сталому значенні каталізатора Co₄, (2 моль) протягом 1200 секунд при інтенсивності фотонів 2 мВт.

Таблиця 3.2

Виділення кисню при інтенсивності джерела світла 2 мВт

Час (секунди)	O ₂ , моль	2 мВт	Co ₄ , моль (каталізатор)
0	0	7,64E-06	2,00E-06
60	5,01E-05	7,64E-06	2,00E-06
180	0,000176	7,64E-06	2,00E-06
300	0,000336	7,64E-06	2,00E-06
420	0,000484	7,64E-06	2,00E-06
540	0,000647	7,64E-06	2,00E-06

1	2	3	4
660	0,000753	7,64E-06	2,00E-06
780	0,000868	7,64E-06	2,00E-06
900	0,000965	7,64E-06	2,00E-06
1020	0,001035	7,64E-06	2,00E-06
1200	0,001138	7,64E-06	2,00E-06

Даний експеримент проводився присталому значенні каталізатора Co_4 , ($2,00\text{E}-06$ моль) протягом 900 секунд при інтенсивності фотонів 5 мВт та інтенсивністю 10 мВт.

Можемо виділити, що при меншій інтенсивності фотонів, порівнюючи дві дані потужності, виділення кисню відбувається інтенсивніше при меншому випромінюванні фотонів, хоч і продовжують свою дію у часі, тобто не стають стаціонарними (табл. 3.3 – 3.4).

Таблиця 3.3

Виділення кисню при інтенсивності джерела світла 5 мВт

Час (секунди)	O_2 , моль	5 мВт	Co_4 , моль (каталізатор)
0	0	1,91E-05	2,00E-06
60	0,000102	1,91E-05	2,00E-06
180	0,000349	1,91E-05	2,00E-06
300	0,000651	1,91E-05	2,00E-06
420	0,000935	1,91E-05	2,00E-06
540	0,00116	1,91E-05	2,00E-06
660	0,001281	1,91E-05	2,00E-06
780	0,00134	1,91E-05	2,00E-06
900	0,001363	1,91E-05	2,00E-06

Таблиця 3.4

Виділення кисню при інтенсивності джерела світла 10 мВт

Час (секунди)	O ₂ , моль	10 мВт	Co ₄ , моль (каталізатор)
0	0	3,82E-05	2,00E-06
60	0,000167	3,82E-05	2,00E-06
180	0,000589	3,82E-05	2,00E-06
300	0,000865	3,82E-05	2,00E-06
420	0,001021	3,82E-05	2,00E-06
540	0,001173	3,82E-05	2,00E-06
660	0,0012	3,82E-05	2,00E-06
780	0,001203	3,82E-05	2,00E-06
900	0,001209	3,82E-05	2,00E-06

Даний експеримент проводився присталому значенні каталізатора Co₄, (2,00E-06 моль) протягом 660 секунд при інтенсивності фотонів 20 мВт.

Таблиця 3.5

Виділення кисню при інтенсивності джерела світла 20 мВт

Час (секунди)	O ₂ , моль	20 мВт	Co ₄ , моль (каталізатор)
0	0	7,65E-05	2,00E-06
60	0,000265	7,65E-05	2,00E-06
180	0,000789	7,65E-05	2,00E-06
300	0,000921	7,65E-05	2,00E-06
420	0,00093	7,65E-05	2,00E-06
540	0,000928	7,65E-05	2,00E-06
660	0,00094	7,65E-05	2,00E-06

Даний експеримент проводився при сталому значенні каталізатора Co_4 , ($2,00\text{E-}06$ моль) протягом 660 секунд при інтенсивності фотонів 40 мВт.

Таблиця. 3.6

Виділення кисню при інтенсивності джерела світла 40 мВт

Час (секунди)	O_2 , моль	40 мВт	Co_4 , моль (каталізатор)
0	0	1,53E-04	2,00E-06
60	0,000212	1,53E-04	2,00E-06
180	0,000579	1,53E-04	2,00E-06
300	0,000609	1,53E-04	2,00E-06
420	0,000596	1,53E-04	2,00E-06
540	0,000595	1,53E-04	2,00E-06
660	0,000594	1,53E-04	2,00E-06

Можемо виділити, що при меншій інтенсивності фотонів, порівнюючи дві дані потужності (20 мВт та 40 мВт), виділення кисню відбувається інтенсивніше при меншому випромінюванні фотонів, але вже не продовжують свою дію у часі, тобто стають стаціонарними (див. табл. 3.5 – 3.6).

З результатів експериментів можемо відмітити, що при сталому значенні каталізатора Co_4 ($2,00\text{E-}06$ моль), виділення кисню залежить від інтенсивності світла, що діє у зоні. При збільшенні інтенсивності світла, процес виділення кисню зменшується у часі та реакції. Якщо при потужностях від 2 – 10 мВт, поведінка виділення кисню характеризувалась як нестационарна і продовжувала рости протягом часу, до 1200 секунд, хоч не так інтенсивно на великих потужностях, то при високих значеннях інтенсивності фотонів, виділення кисню досягає свого піку набагато швидше, вже при 660 секунд і характеризувалось стаціонарною поведінкою, не досягаючи високих показників (рис. 3.11).

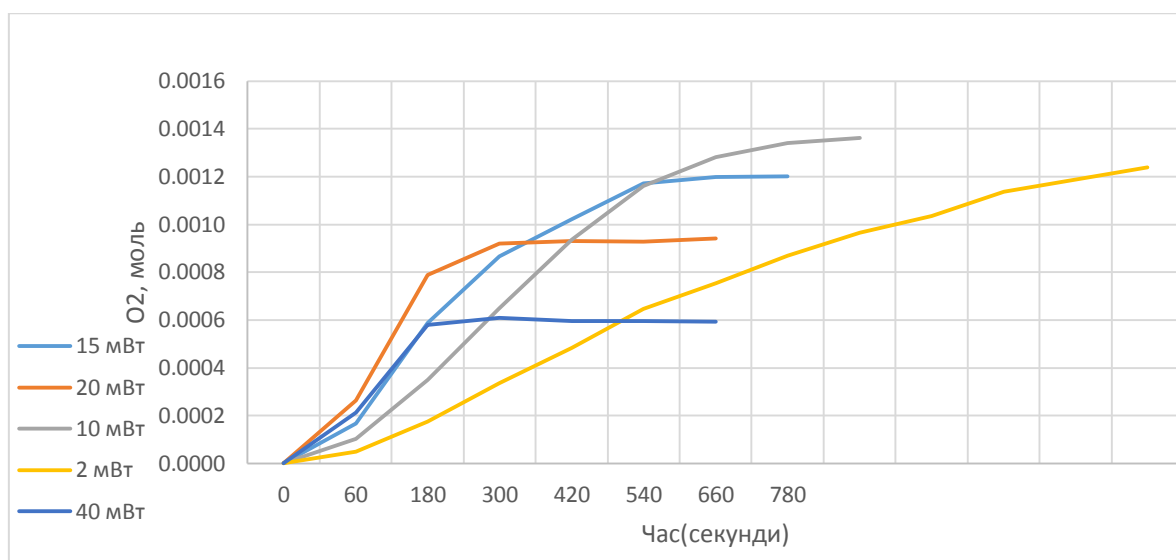


Рис. 3.11 Діаграма залежності концентрації кисню O_2 від часу при різних потужностях джерела світла (2 – 40 мВт)

У наступних таблицях (див. табл. 3.7 – 3.9) показано результати експериментів, що описують залежності викиду кисню та водню у двох різних зонах дії (звичайній та скорегованій), за наявності різної інтенсивності світла (10 – 20 мВт) та при сталому значенні каталізатора Co_4V_2 (2 мікро моль). Тривалість експериментів тримає до 12 хвилин.

Таблиця 3.7

Перший експеримент

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 10 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,8	4,4	0,04	0,00068	0	0
1	31,4	4,6	29,56	0,50102	29,564	0,50108
3	103,8	7,9	100,64	1,70576	103,6	1,75593
5	151,6	8,6	148,16	2,51119	161,184	2,73193
7	159	7,7	155,92	2,64271	183,76	3,11458
9	151,9	7,8	148,78	2,52169	192,212	3,25783
11	140,3	7,8	137,18	2,32508	195,49	3,31339

Даний експеримент проводився присталому значенні каталізатора Co_4V_2 (2 мікро моль) протягом 11 хвилин при інтенсивності фотонів 17 мВт. Спостерігаємо виділення кисню та водню у різних скорегованих зонах (табл. 3.8).

Таблиця. 3.8

Другий експеримент

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 17 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,1	2,5	0,1	0,00169	0	0
1	41,2	4,2	39,52	0,66983	39,53	0,67
3	117,8	6,6	115,16	1,95186	119,122	2,01902
5	136,7	7,3	133,78	2,26746	149,258	2,5298
7	126,5	8,1	123,26	2,08915	152,116	2,57824
9	116,2	8,8	112,68	1,90983	153,862	2,60783
11	104,5	7,8	101,38	1,71831	153,83	2,60729

Даний експеримент проводився присталому значенні каталізатора Co_4V_2 (2 мікро моль) протягом 11 хвилин при інтенсивності фотонів 20 мВт. Спостерігаємо виділення кисню та водню у різних скорегованих зонах (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Третій експеримент

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 20 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	0,91	1,8	0,19	0,00322	0	0
1	23,2	4,7	21,32	0,36136	21,339	0,36168
3	55,5	5,6	53,26	0,90271	55,411	0,93917

1	2	3	4	5	6	7
5	74,4	7,9	71,24	1,20746	78,717	1,33419
7	75,1	8,1	71,86	1,21797	86,461	1,46544
9	70,1	9,6	66,26	1,12305	88,047	1,49232
11	64	9,8	60,08	1,01831	88,493	1,49988

З результатів експериментів можемо відмітити, що при сталому значенні каталізатора Co_4V_2 , виділення кисню залежить від інтенсивності світла, що діє у зоні. При збільшенні інтенсивності світла, процес виділення кисню зменшується у часі та реакції в обох зонах дії експерименту. Як видно, поведінка водню схожа, він швидше досягає свого піку при меншій інтенсивності світла (рис. 3.12)

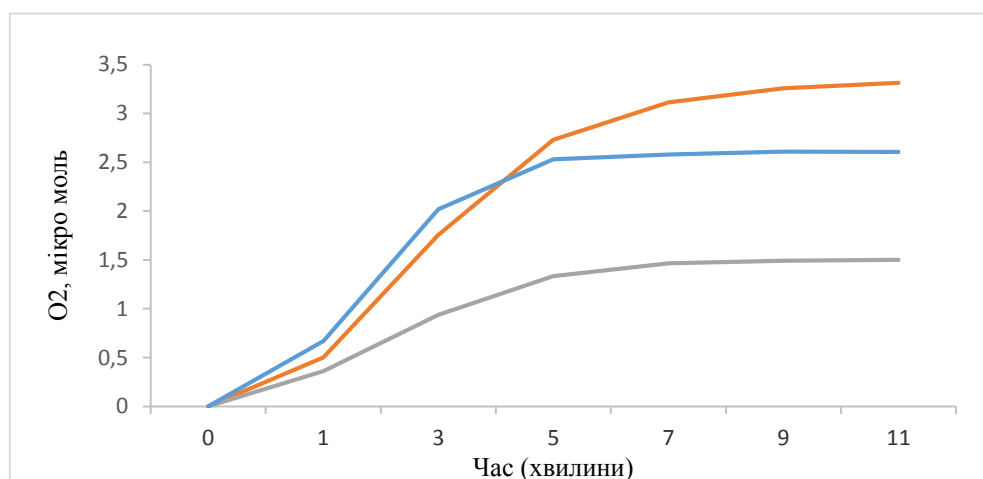


Рис. 3.12 Графік залежності концентрації кисню O_2 від часу при різних потужностях джерела світла (10 – 20 мВт)

На графіку зображені такі позначення: червоним - виділення кисню при сталій потужності 10 мВт, синім - виділення кисню при сталій потужності 17 мВт, сірим - виділення кисню при сталій потужності 20 мВт.

Як можна споглядати по результатам даного та попереднього експериментів, при збільшенні інтенсивності потоку фотонів, виділення кисню вже на малому інтервалі часу стає стаціонарним і не досягає великих значень, при чому на малих значеннях інтенсивності світла – виділення кисню продовжує збільшуватись протягом усього часу.

Надалі наведемо ряд вихідних експериментальних даних (див. табл. 3.10 - 3.11) процесу виділення кисню та водню у різних зонах дії (звичайній та скорегованій), що відбувався протягом одинадцяти хвилин по часу при збільшенні швидкості перемішування мішалки до 6500 об / хв під дією каталізатора Co_4P_2 (2 мікро моль), сталою інтенсивністю світла 40 мВт та порівняємо отримані результати.

Усі отримані результати сформовані у вигляді таблиці, що описує момент часу дії експерименту, концентрацію кисню, концентрацію водню та стан кисню вже у різних зонах дії, а саме звичайній, при природніх умовах, та скорегованій, при штучно створених умовах.

Таблиця 3.10

Виділення кисню при інтенсивності світла 40 мВт при 4000 об / хв

Co_4P_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 40 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,2	3,6	-0,24	-0,0041	0	0
1	26,5	3,7	25,02	0,42407	24,996	0,42366
3	67,9	5,2	65,82	1,11559	68,298	1,15759
5	65,1	5,6	62,86	1,06542	71,92	1,21898
7	57	4,9	55,04	0,93288	70,386	1,19298
9	51,3	4,9	49,34	0,83627	70,19	1,18966
11	44,3	4,9	44,3	0,75085	70,084	1,18786

Виділення кисню при інтенсивності світла 40 мВт при 6500 об / хв

Co ₄ P ₂ (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 40 мВт		
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ , (м.моль)
0	1,2	3,6	-0,24	-0,0041	0	0
1	69,6	3,7	68,12	1,15458	68,096	1,15417
3	91,4	5,2	89,32	1,5139	96,108	1,62895
5	84	5,6	81,76	1,38576	97,48	1,6522
7	75,6	4,9	73,64	1,24814	97,536	1,65315
9	68,2	4,9	66,24	1,12271	97,5	1,65254
11	60,3	4,9	60,3	1,02203	98,184	1,66414

З результатів експериментів можемо відмітити, що при сталому значенні каталізатора Co₄P₂ (2 мікро моль) та сталій інтенсивності джерела світла 40 мВт, виділення кисню залежить швидкості обертання мішалки. При збільшенні швидкості обертання мішалки від 4000 об / хв до 6500 об / хв, процес виділення кисню збільшується у реакції в обох зонах дії експерименту. Як видно, на поведінку водню даних фактор не впливає, адже в обох експериментах було отримано однакові значення виділеного водню на однаковому проміжку часу.

Надалі наведемо ряд вихідних експериментальних даних (див. табл. 3.12) процесу виділення кисню та водню у різних зонах дії (звичайній та скорегованій) протягом одинадцяти хвилин при збільшенні швидкості перемішування мішалки до 6500 об / хв під дією каталізатора Co₄ (2 мікро моль) та сталою інтенсивністю світла 20 мВ та порівняємо отримані результати. Усі отримані результати сформовані у вигляді таблиці, що описує момент часу дії експерименту, концентрацію кисню, концентрацію водню та стан кисню вже у різних зонах дії, а саме звичайній, при природніх умовах, та скорегованій, при штучно створених умовах.

Виділення кисню при інтенсивності світла 20 мВт при 6500 об / хв

Co ₄ (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 20 мВт		
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ , (м.моль)
0	1,1	2,5	0,1	0,00169	0	0
1	32,9	4,2	31,22	0,52915	31,23	0,52932
3	92,6	6,6	89,96	1,52475	93,092	1,57783
5	99,5	7,3	96,58	1,63695	108,708	1,84251
7	91,2	8,1	87,96	1,49085	109,746	1,8601
9	82,5	8,8	78,98	1,33864	109,562	1,85698
11	75,6	7,8	72,48	1,22847	110,96	1,88068

Як бачимо при меншій інтенсивності потоку фотонів 20 мВт при збільшенні швидкості перемішування мішалки до 6500 об / хв під дією каталізатора Co₄ (2 мікро моль) поведінка викиду кисню відрізняється від попередніх експериментів, вона сягає більших значень, при чому поведінка водню теж має місце, вона нестационарна і змінюється протягом усього часу.

Надалі наведемо ряд вихідних експериментальних даних процесу виділення кисню та водню у різних зонах дії (звичайній та скорегованій) протягом 11 хвилин при звичайній швидкості перемішування мішалки під дією каталізатора Co₄P (2 мікро моль) та сталою інтенсивністю світла 10 мВт та порівняємо отримані результати.

З даного експерименту можемо зазначити, що викид кисню досягнув досить великих значень за той самий час, що й інші експерименти. Інтенсивність потоку було зменшено до 10 мВт, швидкість перемішування мішалки залишалась стандартною, а каталізатор було змінено на Co₄P (2 мікро моль). Можна зробити висновок, що при таких параметрах ми отримаємо набагато кращі результати (табл. 3.13).

Таблиця 3.13

Виділення кисню при інтенсивності світла 10 мВт, Co_4P (2 мікро моль)

Co_4P (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 10 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,8	4,4	0,04	0,00068	0	0
1	21,6	4,6	19,76	0,33492	19,764	0,33498
3	70,7	7,9	67,54	1,14475	69,52	1,17831
5	96,8	8,6	93,36	1,58237	102,094	1,73041
7	105,5	7,7	102,42	1,73593	120,49	2,0422
9	113,2	7,8	110,08	1,86576	138,392	2,34563
11	105,4	7,8	102,28	1,73356	141,6	2,4

Надалі наведемо ряд вихідних експериментальних даних процесу виділення кисню та водню у різних зонах дії (звичайній та скорегованій) протягом п'ятнадцяти хвилин при звичайній швидкості перемішування мішалки під дією каталізатора Co_4P_2 (2 мікро моль) та сталою інтенсивністю світла 2 мВт і 5 мВт та порівняємо отримані результати (табл. 3.14 – 3.15).

Таблиця 3.14

Виділення кисню при інтенсивності світла 2 мВт, Co_4P_2 (2 мікро моль)

Co_4P_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 2 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,1		1,1	0,01864	0	0
1	5,8		5,8	0,09831	5,91	0,10017
3	20,1		20,1	0,34068	20,79	0,35237
5	37		37	0,62712	39,7	0,67288

1	2	3	4	5	6	7
7	50,7		50,7	0,85932	57,1	0,9678
9	64,9		64,9	1,1	76,37	1,29441
11	70,9		70,9	1,20169	88,86	1,5061
13	77,5		77,5	1,31356	102,44	1,73627
15	81,2		81,2	1,37627	113,89	1,93034
17	81,3		81,3	1,37797	122,11	2,06966
20	85,4		85,4	1,44746	134,34	2,27695
22	82,7		82,7	1,40169	140,18	2,37593
25	80,4		80,4	1,36271	146,15	2,47712

Результати експерименту при тих же початкових даних зі зміною в інтенсивності потоку фотонів до 5 мВт (табл. 3.15).

Таблиця 3.15

Виділення кисню при інтенсивності світла 5 мВт, Co_4P_2 (2 мікро моль)

Co_4P_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 5 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,1		1,1	0,01864	0	0
1	11,9		11,9	0,20169	12,01	0,20356
3	39,9		39,9	0,67627	41,2	0,69831
5	71,5		71,5	1,21186	76,79	1,30153
7	97,9		97,9	1,65932	110,34	1,87017
9	114,7		114,7	1,94407	136,93	2,32085
11	117,4		117,4	1,98983	151,1	2,56102
13	112,8		112,8	1,91186	158,13	2,68017
15	104,2		104,2	1,7661	160,81	2,72559

Можемо зазначити, що при однаковому значенні каталізатора Co_4P_2 (2 мікро моль) та звичайній швидкості перемішування мішалки, поведінка кисню більш прогресивна у варіанті експерименту з інтенсивністю потоку фотонів 5 мВт. Як бачимо вже на п'ятнадцятій хвилині дії експерименту кількість кисню сягає 104,2 мікро моль при спідставлених 81,2 мікро моль одиниць кисню.

Надалі наведемо ряд вихідних експериментальних даних процесу виділення кисню та водню у різних зонах дії (звичайній та скорегованій) до 20 хвилин часу дії експерименту при збільшеній швидкості перемішування мішалки до 4000 - 6500 об / хв під дією каталізатора Co_4V_2 (2 мікро моль) та різною інтенсивністю джерела світла 2 – 40 мВт (табл. 3.16 – 3.21).

Таблиця 3.16

Виділення кисню при інтенсивності світла 2 мВт, Co_4V_2 (2 мікро моль)

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 2 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,1		1,1	0,01864	0	0
1	8,4		8,4	0,14237	8,51	0,14424
3	28,4		28,4	0,48136	29,35	0,49746
5	50,9		50,9	0,86271	54,69	0,92695
7	69,6		69,6	1,17966	78,48	1,33017
9	82,2		82,2	1,39322	98,04	1,66169
11	95,5	11,2	91,02	1,54271	115,08	1,95051
13	107,5	17,8	100,38	1,70136	133,432	2,26156
15	112,6	25,3	102,48	1,73695	145,57	2,46729
17	118,1	34,5	104,3	1,7678	157,638	2,67183
20	120,6	31	108,2	1,8339	171,968	2,91471

З даного експерименту можемо зазначити, що викид кисню досягнув досить великих значень при збільшенні тривалості експерименту до 20 хвилин. Інтенсивність потоку було зменшено до 2 мВт, швидкість перемішування мішалки залишалась стандартною, а каталізатор було змінено на Co_4V_2 (2 мікро моль). Поглянемо, які результати ми отримаємо при збільшенні потоку фотонів до 5 мВт (табл. 3.17).

Таблиця 3.17

Виділення кисню при інтенсивності світла 5 мВт, Co_4V_2 (2 мікро моль)

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 5 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,1		1,1	0,01864	0	0
1	17		17	0,28814	17,11	0,29
3	52,2		52,2	0,88475	54,01	0,91542
5	85,8		85,8	1,45424	92,83	1,57339
7	109,7		109,7	1,85932	125,31	2,1239
9	127,9		127,9	2,1678	154,48	2,61831
11	129,8		129,8	2,2	169,17	2,86729
13	127,5		127,5	2,16102	179,74	3,04644

З даного експерименту можемо зазначити, що викид кисню досягнув такого ж значення, близько 120 мікро моль, але вже за тринадцять хвилин дії експерименту, порівняно з попереднім. Інтенсивність потоку збільшено до 5 мВт.

Усі отримані результати сформовані у вигляді таблиці, що описує момент часу дії експерименту, концентрацію кисню, концентрацію водню та стан кисню вже у різних зонах дії, а саме звичайній, при природніх умовах, та скорегованій, при штучно створених умовах.

Виділення кисню при інтенсивності світла 10 мВт, Co_4V_2 (2 мікро моль)

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 10 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,8	4,4	0,04	0,00068	0	0
1	31,4	4,6	29,56	0,50102	29,564	0,50108
3	103,8	7,9	100,64	1,70576	103,6	1,75593
5	151,6	8,6	148,16	2,51119	161,184	2,73193
7	159	7,7	155,92	2,64271	183,76	3,11458
9	151,9	7,8	148,78	2,52169	192,212	3,25783
11	140,3	7,8	137,18	2,32508	195,49	3,31339

З даного експерименту можемо зазначити, що викид кисню досягнув досить високого значення, близько 140 мікро моль, але вже за одинадцятій хвилин дії експерименту, порівняно з попередніми експериментами. Інтенсивність потоку фотонів збільшено до 10 мВт. Можемо зазначити, що пік відбувся на сьомій хвилині дії експерименту при значення кисню 159 мікро моль. Це може свідчити про те, що при продовженні експерименту, поведінка виділення кисню буде набувати стаціонарності. Можна зробити висновок, що при таких параметрах ми отримаємо набагато кращі результати.

Надалі розглянемо експеримент з таким ж набором початкових даних, при чому інтенсивність потоку фотонів збільшено до 20 мВт (див. табл. 3.19).

Усі отримані результати сформовані у вигляді таблиці, що описує момент часу дії експерименту, концентрацію кисню, концентрацію водню та стан кисню вже у різних зонах дії, а саме звичайній, при природніх умовах, та скорегованій, при штучно створених умовах.

Виділення кисню при інтенсивності світла 20 мВт, Co_4V_2 (2 мікро моль)

Co_4V_2 (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 20 мВт		
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	1,1	2,5	0,1	0,00169	0	0
1	41,2	4,2	39,52	0,66983	39,53	0,67
3	117,8	6,6	115,16	1,95186	119,122	2,01902
5	136,7	7,3	133,78	2,26746	149,258	2,5298
7	126,5	8,1	123,26	2,08915	152,116	2,57824
9	116,2	8,8	112,68	1,90983	153,862	2,60783
11	104,5	7,8	101,38	1,71831	153,83	2,60729

З даного експерименту можемо зазначити, що викид кисню, при збільшенні інтенсивності потоку фотонів збільшено до 20 мВт, вже не надає таких високих результатів. Свого піку експеримент набуває на п'ятій хвилині дії зі значенням 136,7 мікро моль та зменшується до 104,5 мікро моль до одинадцятої хвилини. Цей експеримент є менш успішним при таких параметрах, але він показує, що при досить високих значеннях інтенсивності потоку, викид кисню швидше набуває стаціонарності.

Надалі розглянемо два експерименти зі сталою інтенсивності джерела світла 40 мВт та сталому значенні каталізатора Co_4V_2 (2 мікро моль) при різних швидкостях мішалки та дії експерименту до одинадцяти хвилин. Дослідимо, як такий фактор, як швидкість мішалки, впливає на викид кисню при досить високій інтенсивності джерела світла (див. табл. 3.20 – 3.21). Усі отримані результати сформовані у вигляді таблиці, що описує момент часу дії експерименту, концентрацію кисню, концентрацію водню та стан кисню вже у різних зонах дії, а саме звичайній, при природніх умовах, та скорегованій, при штучно створених умовах.

Таблиця 3.20

Виділення кисню при інтенсивності світла 40 мВт, 4000 об / хв

Co ₄ V ₂ (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 40 мВт		
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ ,(м.моль)
0	1,2	3,6	-0,24	-0,0041	0	0
1	63,5	3,7	62,02	1,05119	61,996	1,05078
3	110,1	5,2	108,02	1,83085	114,198	1,93556
5	104,8	5,6	102,56	1,73831	119,54	2,0261
7	94,7	4,9	92,74	1,57186	119,976	2,03349
9	85,2	4,9	83,24	1,41085	119,75	2,02966
11	74,4	4,9	74,4	1,26102	119,234	2,02092

Результати експерименту при тих же початкових даних зі зміною в швидкості роботи мішалки з 4000 об/хв до 6500 об/хв (табл. 3.21).

Таблиця 3.21

Виділення кисню при інтенсивності світла 40 мВт, 6500 об / хв

Co ₄ V ₂ (2 мікро моль)				Інтенсивність світла 40 мВт		
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ ,(м.моль)
0	1,2	3,6	-0,24	-0,0041	0	0
1	98,3	3,7	96,82	1,64102	96,796	1,64061
3	122	5,2	119,92	2,03254	129,578	2,19624
5	110,5	5,6	108,26	1,83492	129,91	2,20186
7	102	4,9	100,04	1,69559	132,516	2,24603
9	92,6	4,9	90,64	1,53627	133,12	2,25627
11	84,2	4,9	84,2	1,42712	135,744	2,30075

Розглянувши два останніх експерименти, де інтенсивність джерела світла становить 40 мВт, виділення кисню різко змінюється при зміні швидкості перемішування мішалки. Так процес, у якому швидкість перемішування мішалки становить близько 4000 об / хв, поступається у кількості виділеного кисню процесу, у якому швидкість перемішування мішалки становить 6500 об / хв, при однакових показниках часу. Водень, на відмінну від кисню, свої показники не змінює, що свідчить про незалежність його від параметрів роботи мішалки.

Результати експерименту ми можемо споглядати нижче (рис.3.13).

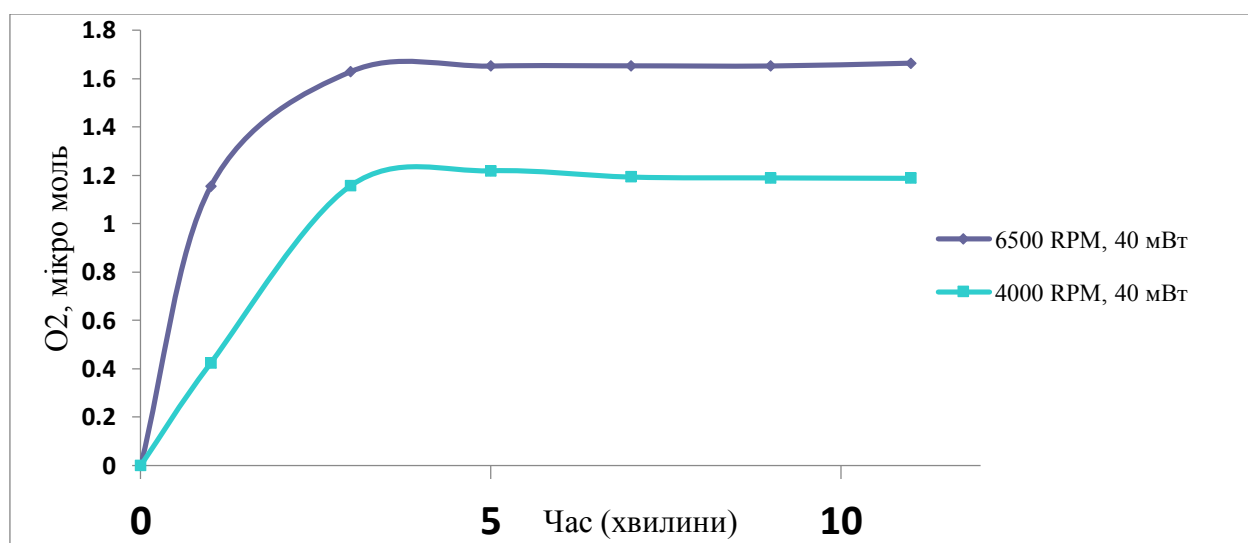


Рис. 3.13 Графік залежності концентрації кисню O_2 від часу при різних швидкостях мішалки

З результатів п'яти експериментів можемо відмітити, що при сталому значенні каталізатора Co_4V_2 (2 мікро моль), виділення кисню залежить від інтенсивності світла, що діє у зоні. При збільшенні інтенсивності світла, процес виділення кисню зменшується у часі та реакції в обох зонах дії експерименту (звичайній та скорегованій). Як видно, поведінка водню протилежна, він швидше досягає свого піку при меншій інтенсивності світла.

При різних значеннях інтенсивності джерела світла, можемо споглядати, як змінюється поведінка викиду кисню. При інтенсивності 2 мВт процес виділення кисню сягає майже 20 хвилин при якому пік викиду досягається наприкінці реакції, але продовжує рости при збільшенні часу реакції. Зі збільшенням інтенсивності

джерела світла до 5 мВт сам процес реакції скорочується у часі, тому пік викиду відбувається набагато швидше. Кількість викиду теж зростає. Так продовжується і на 10 мВт інтенсивності світла. Можна зазначити, що третій експеримент являється найкращим, оскільки займає середню тривалість у часі, але досягає найвищих показників серед усіх експериментів.

Порівнюючи четвертий та п'ятий експерименти, де інтенсивності джерел світла становить 20 мВт та 40 мВт відповідно, можна зазначити, що свого найвищих показників реакція досягає найшвидше серед усіх, при чому після половини часу, викид становить стаціонарним і не продовжує свій ріст. Кількість кисню при досить високій інтенсивності світла хоч і відбувається швидше, але поступається у кількості іншим реакціям (рис. 3.14).

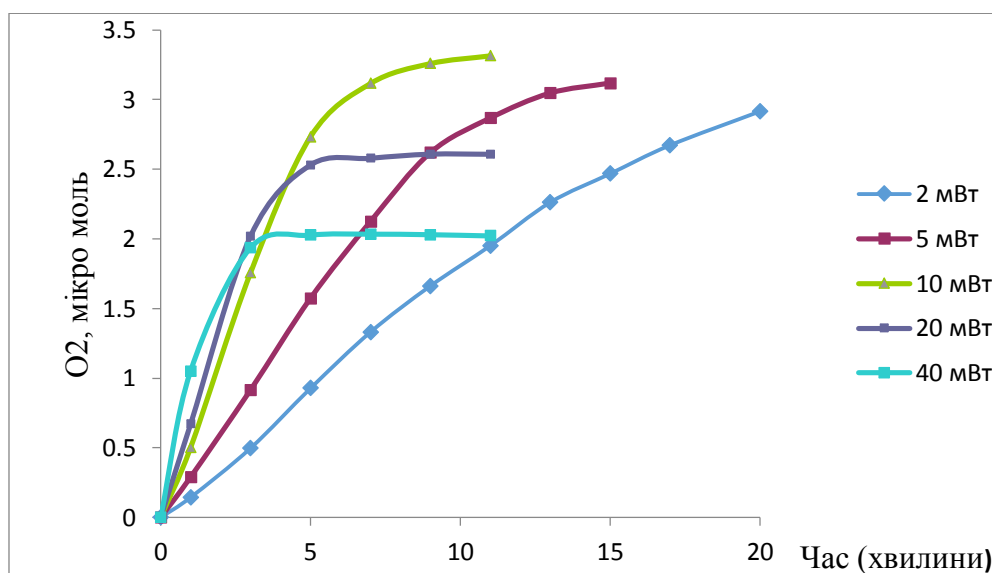


Рис. 3.14 Графік залежності концентрації кисню O₂ від часу при різних інтенсивності джерела світла

Розглянемо наступні експерименти (див. табл. 3.22 – 3.23) за участі сталої концентрації каталізатора Co₄ (2 мікро моль), різних буферів та дослідимо їхній вплив на результати реакції. У даних експериментах беруть участі такі види буферів: Na-Pi (натрій-фосфат) та боратний. Реакції відбуваються у різних областях, що дає нам можливість краще дослідити поведінку кисню та водню при різних умовах та обрати вдале середовище, яке б задовольняло наші результати.

Розчин був зневоднений і піддавався дії світлодіодної лампи з довжиною хвилі 455 нм; 17мВт.

Фінали: буфер Na-Pi, початковий рН = 8, кінцевий 100 мікро моль, 1,0 мікро моль Ru₂ + (bpy) 3 у воді (2 мікро моль), 5 мікро моль NaS₂O₈ у воді (10 мікро моль), каталізатор Co₄.

Таблиця 3.22

Натрій-фосфатний буфер

Co ₄ (2 мікро моль), Na-Pi буфер, рН=8,8						
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ , (м.моль)
0	1,8	4,4	0,04	0,00068	0	0
1	6,3	4,6	4,46	0,07559	4,464	0,07566
3	12,6	7,9	9,44	0,16	9,89	0,16763
5	12,8	8,6	9,36	0,15864	10,754	0,18227
7	11,5	7,7	8,42	0,14271	10,75	0,1822
9	10,8	7,8	7,68	0,13017	10,852	0,18393

Розчин зневоднювали та піддавали впливу світлодіодної лампи з довжиною хвилі 455 нм, 17мВт.

Фінали: боратний буфер початковий рН = 8, 80 мікро моль, 1,0 мікро моль Ru₂ + (bpy) 3 у воді (2 мікро моль), 5 мікро моль NaS₂O₈ у воді (10 мікро моль), каталізатор Co₄-POM.

Таблиця 3.23

Боратний буфер

Co ₄ (2 мікро моль), боратний буфер, рН=8,8						
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ , (м.моль)
0	1,145	3,8	-0,375	-0,0064	0	0
1	19,45	7,1	16,61	0,28153	16,5725	0,28089

1	2	3	4	5	6	7
3	46,8	8,5	43,4	0,73559	45,0235	0,76311
5	59,95	10,3	55,83	0,94627	61,7935	1,04735
7	61,1	10,7	56,82	0,96305	68,3665	1,15875
9	59,05	12,5	54,05	0,9161	71,2785	1,20811
11	54,2	13,4	48,84	0,8278	71,4735	1,21142

З результатів експерименту можемо сказати, що кращі результати було отримало шляхом окиснення у боратному буфері початковий рН = 8, 80 мікро моль, 1,0 мікро моль $\text{Ru}_2 + (\text{bpy})_3$ у воді (2 мікро моль), 5 мікро моль NaS_2O_8 у воді (10 мікро моль), каталізатор Co_4 . При таких параметрах викид кисню буде найбільшим. (рис. 3.15)

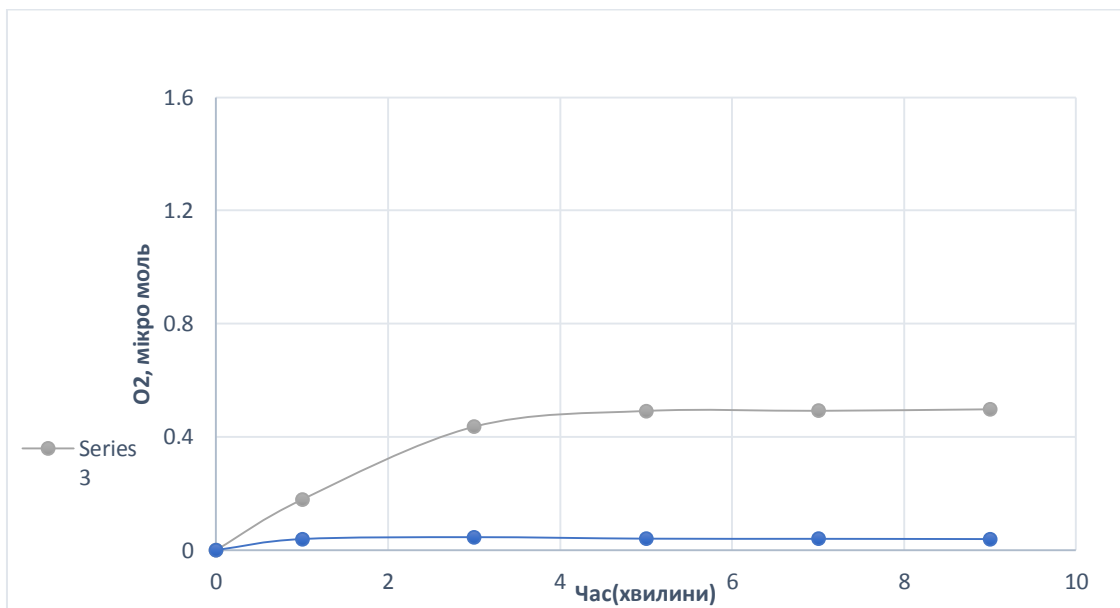


Рис. 3.15 Графік залежності концентрації кисню O_2 від часу у різних буферах

Ряд3 – виділення кисню у боратному буфері, Ряд5 – виділення кисню у натрій-фосфатному буфері.

Розглянемо наступні експерименти за участі концентрації різних каталізатора Co_4 (2 мікро моль), у боратному буферів з різною початковою концентрацією рН = 8, 80 мікро моль та рН = 9 мікро моль та дослідимо їхній вплив на результати реакції.

У даних експериментах беруть участі такі види каталізаторів: Co_4 і Co_2^+ (кобальт). Реакції відбуваються у різних областях, що дає нам можливість краще дослідити поведінку кисню та водню при різних умовах та обрати вдале середовище, яке б задовольняло наші результати.

Досліджуючи результати експериментів у боратному буфері при різних значеннях концентрації середовища з сталим каталізатором Co_4 (2 мікро моль) та протягом однакового відліку часу (одинадцяти хвилин), можемо зазначити, що поведінка викиду кисню відрізняється. При більшій концентрації кількість викиду кисню збільшується та досягає свого піку набагато швидше, хоч не так інтенсивно продовжує рости, як при малій концентрації середовища. Поведінка водню протилежна, вищі показники отримуємо у менш концентрованому середовищі (табл. 3.24 -3.25).

Отже можна зробити висновок про набір параметрів, що бере участь у другому експерименті більш краще описує результати дослідження. Ми отримуємо покращений результат, а саме концентрація виділення кисню збільшується в рази у певний момент часу.

Таблиця 3.24

Виділення кисню у боратному буфері, Co_4 , pH=8,8

Co ₄ (2 мікро моль), боратний буфер, pH=8,8						
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ , (м.моль)
0	1,145	3,8	-0,375	-0,0064	0	0
1	19,45	7,1	16,61	0,28153	16,5725	0,28089
3	46,8	8,5	43,4	0,73559	45,0235	0,76311
5	59,95	10,3	55,83	0,94627	61,7935	1,04735
7	61,1	10,7	56,82	0,96305	68,3665	1,15875
9	59,05	12,5	54,05	0,9161	71,2785	1,20811
11	54,2	13,4	48,84	0,8278	71,4735	1,21142

Виділення кисню у боратному буфері, Co_4 , $\text{pH}=9,9$

Co ₄ (2 мікро моль), боратний буфер, pH=9,9						
Час (хв)	O ₂ (м.моль)	N ₂	O ₂ corrected	O ₂ (м.моль)	Corrected O ₂ area	Corrected O ₂ , (м.моль)
0	1,095	2,5	0,095	0,00161	0	0
1	28,6	4,8	26,68	0,4522	26,6895	0,45236
3	67,55	6,1	65,11	1,10356	67,7875	1,14894
5	80,45	6,3	77,93	1,32085	87,1185	1,47658
7	79,75	6,7	77,07	1,30627	94,0515	1,59409
9	74,15	6,6	71,51	1,21203	96,1985	1,63048
11	68,6	6,9	65,84	1,11593	97,6795	1,65558

Досліджуючи результати експериментів у боратному буфері при різних значеннях концентрації середовища з сталим каталізатором Co_2^+ (2 мікро моль) та протягом однакового відліку часу (одинадцяти хвилин), можемо зазначити, що поведінка викиду кисню не настільки відрізняється, але має вагоме значення.

При більшій концентрації кількість викиду кисню збільшується та досягає свого піку набагато швидше. Так при концентрації $\text{pH}=8$ пік викиду настає на сьомій хвилині тривалості експерименту з показниками 107,8 мікро моль, а при концентрації $\text{pH}=9$ на тій ж хвилині, показник сягає 113,5 мікро моль (див. табл. 3.26 -3.27).

Отже, можна зробити висновок про набір параметрів, що бере участь у другому експерименті, більш краще описує результати дослідження.

Усі отримані результати сформовані у вигляді таблиці, що описує момент часу дії експерименту, концентрацію кисню, концентрацію водню та стан кисню вже у різних зонах дії, а саме звичайній, при природніх умовах, та скорегованій, при штучно створених умовах. Експеримент відбувається у боратному буфері.

Таблиця 3.26

Виділення кисню у боратному буфері, Co_2^+ , $\text{pH}=8,8$

Co_2^+ (2 мікро моль), боратний буфер, $\text{pH}=8,8$						
Час (хв)	O_2 (м.моль)	N_2	O_2 corrected	O_2 (м.моль)	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , (м.моль)
0	0,39	0,82	0,062	0,00105	0	0
1	15,7	3	14,5	0,24576	14,5062	0,24587
3	64	3,7	62,52	1,05966	63,9762	1,08434
5	93,7	4,2	92,02	1,55966	99,7282	1,69031
7	107,8	4,8	105,88	1,79458	122,7902	2,08119
9	104,8	5,1	102,76	1,74169	130,2582	2,20777
11	101,2	5,6	98,96	1,67729	136,7342	2,31753

Таблиця 3.27

Виділення кисню у боратному буфері, Co_2^+ , $\text{pH}=9,9$

Co_2^+ (2 мікро моль), боратний буфер, $\text{pH}=9,9$						
Час (хв)	O_2	N_2	O_2 corrected	O_2 , м.моль	Corrected O_2 area	Corrected O_2 , м.моль
0	0,79	1,9	0,03	0,00051	0	0
1	23	3	21,8	0,36949	21,803	0,36954
3	80,3	5	78,3	1,32712	80,483	1,36412
5	110,1	6,1	107,66	1,82475	117,673	1,99446
7	113,5	5,3	111,38	1,8878	132,159	2,23998
9	110,4	7,9	107,24	1,81763	139,157	2,35859
11	104,4	9,5	100,6	1,70508	143,241	2,42781

З результатів експерименту можемо сказати, що кращі результати було отримало шляхом окиснення у боратному буфері початковий $\text{pH} = 9$, 90 мМ, 1,0 мМ Ru_2^+ (вру) 3 у воді (2 мкмоль), 5 мМ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у воді (10 мкмоль), за участі каталізатор Co_2^+ . При таких параметрах викид кисню буде найбільшим (рис. 3.16).

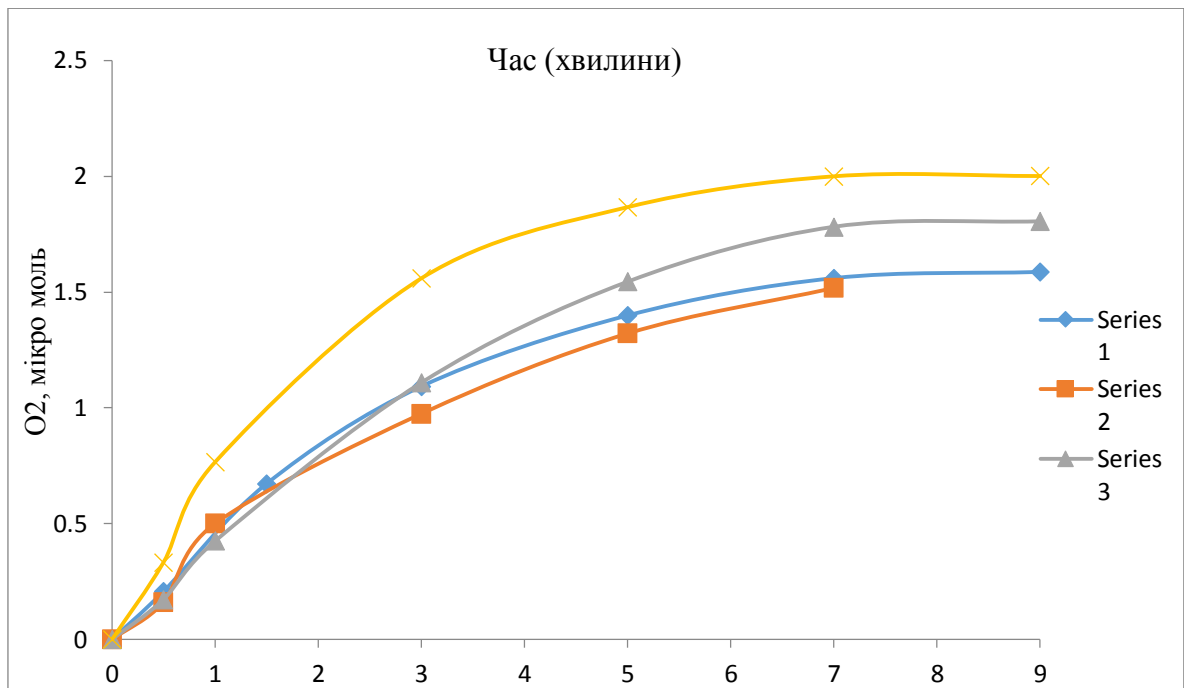


Рис. 3.16 Графік залежності концентрації кисню O₂ від часу у різних буферах

- Ряд1 – виділення кисню у боратному буфері, Co₄, рН=8,8;
- Ряд2 – виділення кисню у боратному буфері, Co₄, рН=9,9;
- Ряд3 – виділення кисню у боратному буфері, Co₂⁺, рН=8,8;
- Ряд4 – виділення кисню у боратному буфері, Co₂⁺, рН=9,9.

3.7. Обчислення параметрів математичної моделі (2.3)-(2.5) за експериментальними даними та оцінка її адекватності.

У ході експериментів з фотокаталітичним окисненням води з різними каталізаторами проводилися в лабораторії проф. Крейга Л. Хилла (Craig L. Hill, Emory University, Department of Chemistry, USA), було отримано достатньо даних для вирішення конкретної задачі – ідентифікація параметрів математичної моделі.

У ході роботи було розроблене програмне забезпечення на мові програмування C# у середовищі розробки Visual Studio 2017.

Обчислення параметрів математичної моделі фотокаталітичного реактора окиснення води досить складана з обчислювальної точки зору. Оскільки характеристика експериментальних даних така, що потребує оптимальної моделі та

тривалого часу, дослідження проводилась на основі двох програмних забезпечень: власного та додаткового, що залежало від тривалості проведення самих експериментів.

Ідентифікація параметрів моделі та знаходження теоретичної кривої на малих проміжках часу до 60 секунд.

Основними алгоритмами для знаходження параметрів було обрано метод Нелда-Міда (3.2.1) та методом покоординатної оптимізації (3.2.2).

Це метод Нелда-Міда – метод прямого пошуку і часто застосовується до нелінійних задач оптимізації. Саме тому він швидко та якісно справляється з поставленою задачею (рис. 3.17).

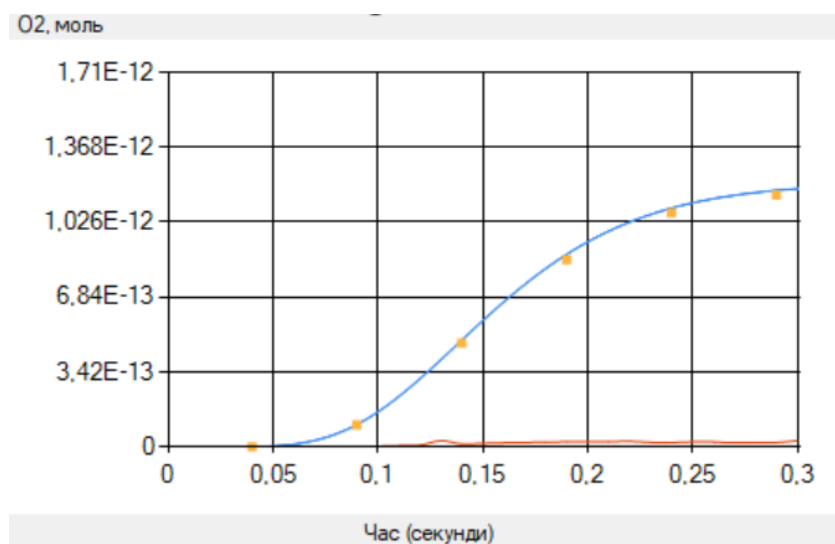


Рис.3.17 Графік найкращого наближення експериментальних даних експерименту №1 теоретичною кривою на проміжку до 30 секунд

З рис.3.17 можемо стверджувати, що отримані теоретичні дані майже повністю співпадають з експериментальними. Ідентифікація відбувається на експериментальних даних тривалістю 30 секунд. Похибка такого наближення сягає мінімального толерантного значення. Ідентифіковані дані були знайдені успішно.

Розглянемо результат роботи методом покоординатної оптимізації (рис.3.18).

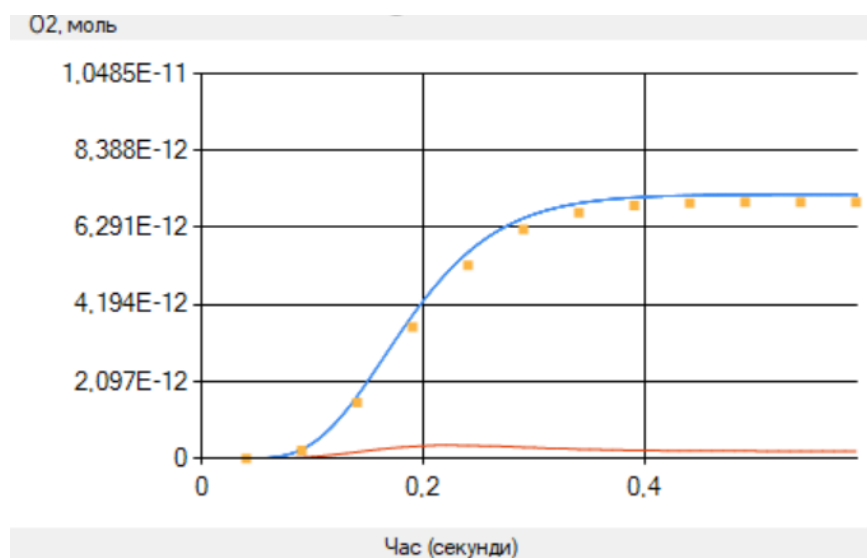


Рис.3.18 Графік найкращого наближення експериментальних даних експерименту №2 теоретичною кривою на проміжку до 60 секунд

З рис.3.18 можемо стверджувати, що отримані теоретичні дані майже повністю співпадають з експериментальними. Ідентифікація відбувається на експериментальних даних тривалістю 60 секунд. Похибка такого наближення сягає мінімального толерантного значення.

Обидва методи чудово справляються з поставленою задачею, повністю задовольняють вимоги параметрів на коротких часових проміжках, у протилежному випадку обчислення б зайняли достатньо багато часу. Оскільки при збільшенні часового проміжку для обчислень потрібна більша обчислювальна сила, вони не завжди можуть видати точний результат, тому для ідентифікації параметрів та знаходження теоретичної кривої на великих даних було проведено додаткові експерименти з використанням математичного пакету компанії “Copasi”.

Оскільки експериментальних даних достатньо багато бажано було лише одним набором параметрів описати їх усі. Але є ймовірність, що деякі експерименти помилкові, що можуть виходити за рамки коректності параметрів. У даному випадку один набір параметрів буде некоректний. Тому шляхом розподілу даних і комбінації один з одним, один набір може краще описуватись за інший.

Спершу дослідимо як поведуть себе криві поодинокі та проаналізуємо оптимізаційну роботу.

На рис. 3.19 зображено графік досягнутого наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №1-2 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 700 секунд.

Можемо зазначити, що теоретична крива досить добре наближається до експериментальної кривої. Це може свідчити про добре підібрану математичну модель фотокаталітичного реактора та коректні дані, здобуті у результаті експерименту. Коефіцієнти, параметри моделі були підібрані достатньо добре, що можуть задовольняти не лише один експеримент, а як ми бачимо з рис. 3.19 одразу декілька експериментів.

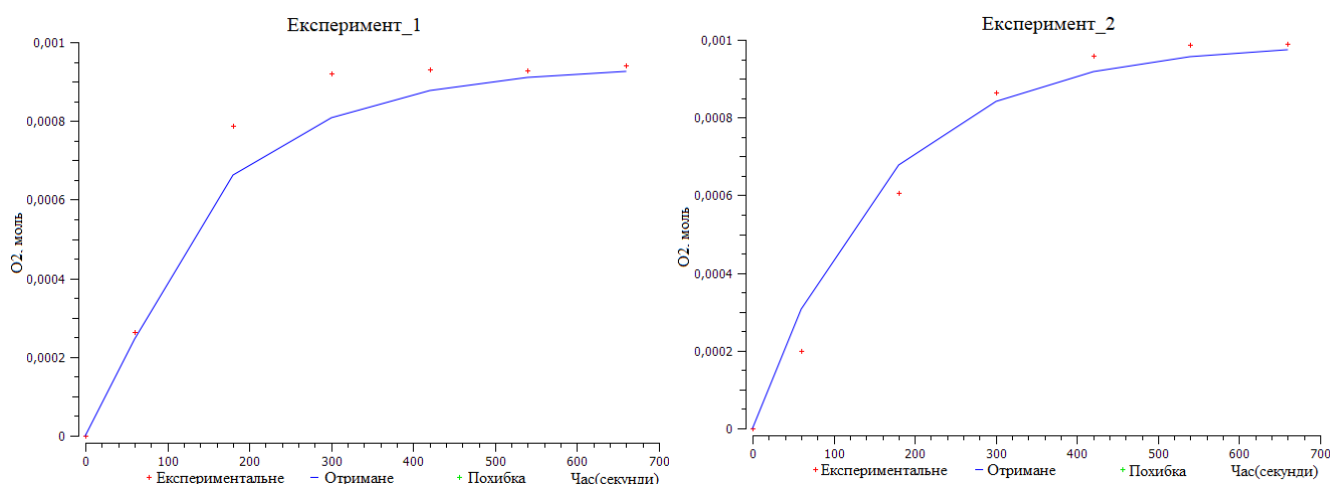


Рис.3.19 Графік досягнутого наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №1-2 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 700 секунд.

Хоча не завжди ми отримуємо втішений результат. На рис. 3.20 зображено графік функції теоретичної кривої, знайденої шляхом ідентифікації параметрів моделі на основі експериментальних даних, де експеримент проводився 700 секунд.

Порівняно з попереднім експериментом, можемо зазначити, що теоретична крива не завжди наближається до експериментальної, похибка такої ідентифікації параметрів значна. Це може свідчити про не надто коректні дані, про присутність помилки.

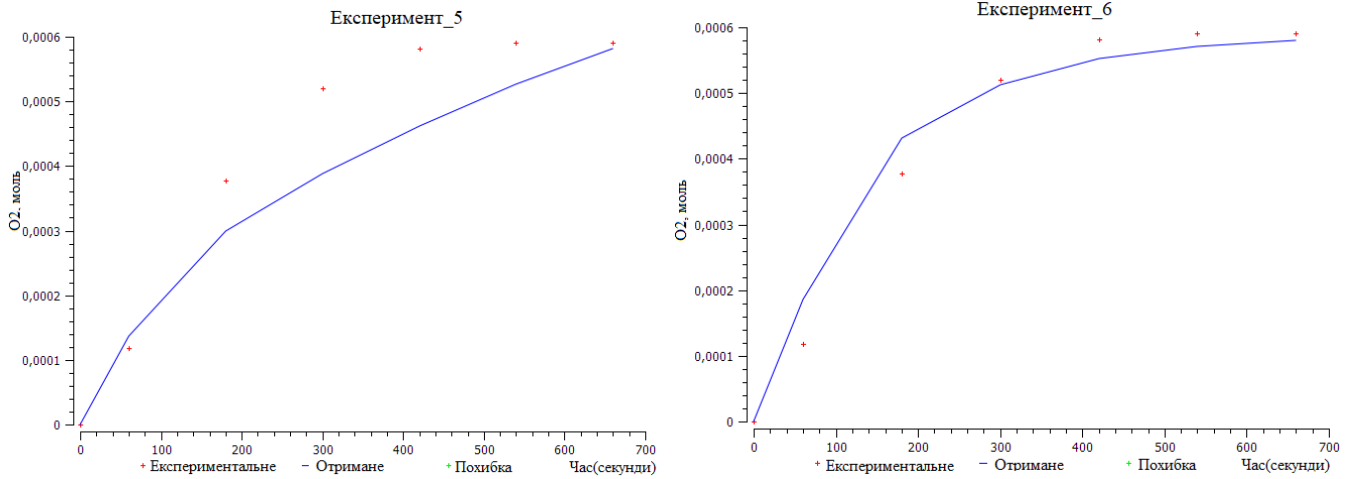


Рис.3.20 Графік досягнутого наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №5-6 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 700 секунд

Досліджуючи поведінку ідентифікації параметрів, знаходження теоретичної кривої та наближення її до експериментальної кривої, можемо зазначити, що досить вагому роль відіграє тривалість експерименту.

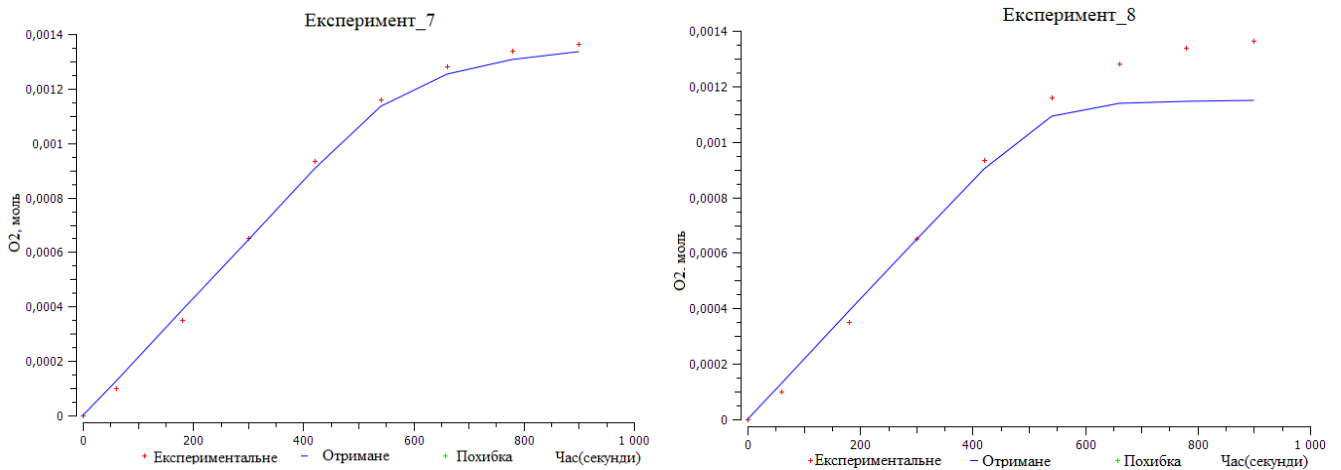


Рис.3.21 Графік досягнутого наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №7-8 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 1000 секунд.

На рис. 3.21 зображено графік функції теоретичної кривої протягом 1000 секунд. Як бачимо похибка такого наближення сягає толерантних меж.

Розглянувши дані з тривалістю експерименту у 1600 секунд, можемо відзначити, що ідентифікація параметрів проходить досить добре. Теоретична крива майже співпадає з експериментальною. Похибка такого наближення мінімальна, що задовольняє результати (рис. 3.22).

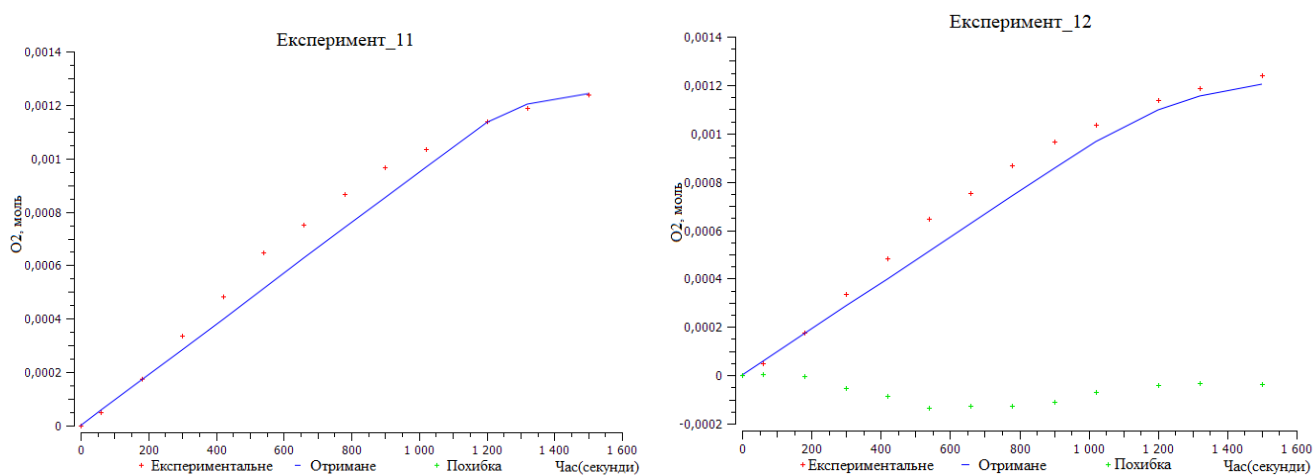


Рис. 3.22 Графік досягнутого наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №11-12 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 1600 секунд

Також ідентифікація проводиться не лише для одного набору даних, а для безлічі одразу, що описується одним набором шуканих параметрів. Така задача вимагає набагато більше затрати ресурсів та часу.

Надалі наведено результати ідентифікації параметрів та знаходження теоретичної кривої викиду кисню для комбінованого набору даних.

З отриманих результатів можемо відмітити, що при великій кількості даних, беручи до уваги декілька експериментів одночасно, параметри моделі були успішно підібрані таким чином, що задовільняють усі вище зазначені експерименти. Похибка такого наближення заходиться на толерантному допустимому рівні. Адекватність моделі підтвердилась. Усі теоретичні криві максимально точно збігаються з експериментальними даними (рис. 3.23).

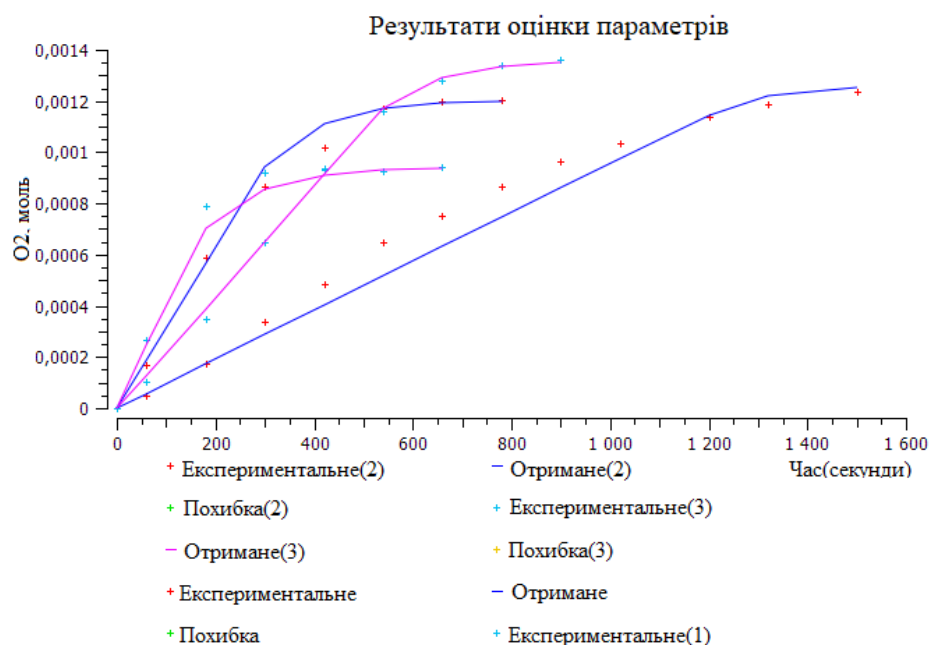


Рис. 3.23 Графік наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №5 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 1600 секунд

Результатами такого знаходження теоретичних кривих та їхнє наближення до експериментальних даних є підбір параметрів моделі. У наступній таблиці (див. табл. 3.28 – 3.29) наведено список ідентифікованих параметрів моделі та статистику до них.

Таблиця 3.28

Статистика ідентифікованих параметрів

Параметр	Значення	Середнє відхилення	Коефіцієнт варіації [%]	Градiєнт
(reaction_1).k2	3.26381e+007	1.33926e+007	41.0337	-6.59893e-017
(reaction_12).k1	211951	4.39511e+006	2073.64	4.032e-014
(reaction_13).k1	165.43	3331.01	2013.55	5.1329e-011
(reaction_12).k2	1.44728e+008	1.83001e+009	1264.45	-4.63074e-017
[Ru2per]_0	0.000308593	0.00701999	2274.84	-9.19723e-007
(reaction_14).k	0.00387876	0.000171549	4.42277	inf
Values[I0].	3.66505e-005	8.63255e-007	2.35537	inf

Статистика ідентифікованих параметрів

Об'єктивне значення	Середньоквадратичне
3.39903e-008	3.48416e-005
Оцінки функцій	Час процесора [секунди]
1785	35.25

Надалі наведено результати ідентифікації параметрів та знаходження теоретичної кривої викиду кисню для іншого комбінованого набору даних.

Порівняно з попереднім експериментом, ідентифіковані параметри для даного експерименту не для всіх даних достатньо підходить. Це може свідчити про наявності ймовірність, що деякі експериментальні дані помилкові, що можуть виходити за рамки коректності параметрів.

На її коректність може впливати також за якою кількістю параметрів відбувається наближення, чим більше параметрів, тим важче підібрати оптимальний набір коефіцієнтів.

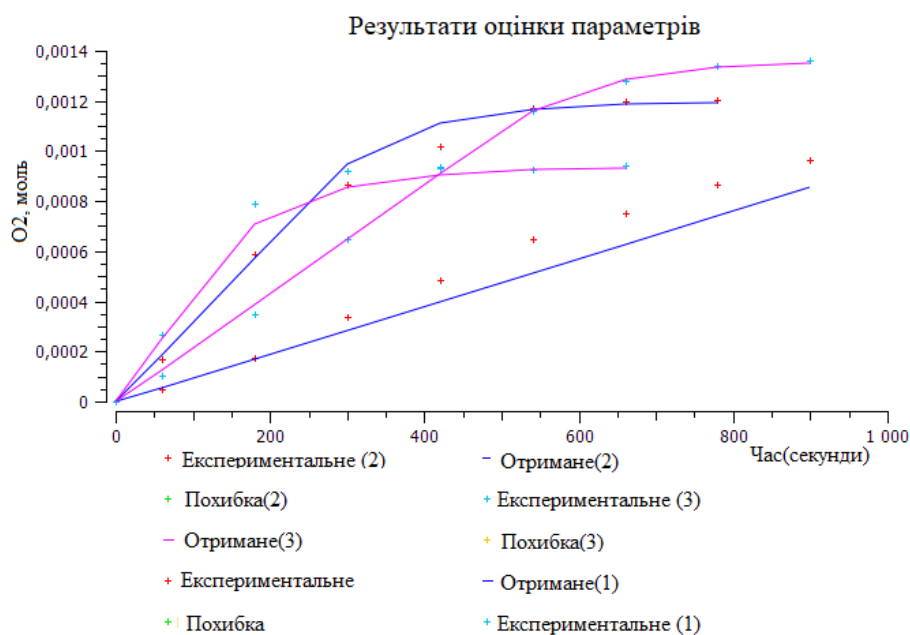


Рис.3.24 Графік наближення теоретичної кривої до експериментальних даних експерименту №6 при інтенсивності потоку фотонів 10 мВт та значенні каталізатора Co_4 (2 мікро моль) на проміжку до 1000 секунд

Результатами такого знаходження теоретичних кривих та їхнє наближення до експериментальних даних є підбір коректних параметрів моделі. У наступних таблицях (див. табл. 3.30 – 3.31) наведено список ідентифікованих параметрів моделі та статистикою до них: значення параметра, його середнє відхилення, коефіцієнт варіації та градієнт.

З наведених даних можемо зазначити, що знайдені коефіцієнти досить добре показують себе та задовольняю умови їхнього існування.

Таблиця 3.30

Статистика ідентифікованих параметрів

Параметр	Значення	Середнє відхилення	Коефіцієнт варіації [%]	Градієнт
(reaction_1).k1	0.01	0.666476	6664.76	5.31606e-009
(reaction_4).k1	0.0648947	0.42983	662.35	8.30951e-009
(reaction_5).k1	0.000107884	0.008085	7494.17	6.33623e-007
(reaction_6).k1	8063.64	1.12522e+006	13954.2	7.98699e-015
(reaction_7).k1	2.13121e+007	1.60925e+009	7550.86	4.83097e-018
(reaction_8).k1	69.6213	541.636	777.974	3.2002e-012
(reaction_9).k1	662452	6.70114e+007	10115.7	1.18765e-016
(reaction_10).k1	114042	1.11961e+007	9817.53	6.61788e-016
(reaction_11).k1	3.55001e+006	2.57612e+008	7256.65	2.41497e-017
(reaction_12).k1	39294.3	1.61778e+006	4117.08	1.21651e-014
(reaction_13).k1	100	2733.8	2733.8	-1.08727e-012
Values[ke].	8.49255e+008	3.91027e+010	4604.36	4.05309e-020
Values[I0].	2.29235e-005	1.90991e-005	83.3164	4.81443e-005
[per]_0	0.00248982	0.000338542	13.5971	4.12654e-006
(reaction_14).k1	0.126524	0.584844	462.239	8.70234e-009

Статистика ідентифікованих параметрів

Об'єктивне значення	Середньоквадратичне
9.48059e-009	1.84009e-005
Оцінки функцій	Час процесора [секунди]
488	4.21875

У даному розділі розглянуто та проаналізовано експериментальні дані надані сформовані дослідницькою групою американського університету. Приведені результати роботи математичної моделі фотокаталітичного окиснення води та результати процедури ідентифікації параметрів даної моделі для одного та декількох експериментів одночасно.

Було проведено дванадцять експериментів на основі експериментальних даних. З отриманих результатів можемо відмітити, що поставлена задача була виконана, наближена теоретична крива у більшості випадків співпадає з експериментальною кривою. Оскільки експериментальних даних достатньо багато, потрібно було підібрати оптимальний набір параметрів, щоб описати їх усі. Це не завжди вдавалось, оскільки є ймовірність, що деякі експерименти помилкові, що можуть виходити за рамки коректності параметрів.

Похибка такого наближення сягає мінімального толерантного значення, а це свідчить про адекватність моделі. Ідентифікація параметрів проводиться з достатньою точністю, що задовольняє усі параметри моделі. Статистика ідентифікованих параметрів показує, що параметри підібрані у межах природніх характеристик. Дослід показав, що при малій кількості параметрів (семи) для ідентифікації, знаходження та наближення теоретичної кривої викиду кисню показує кращі результати ніж при ідентифікації великої кількості (п'ятнадцяти).

ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто задачу ідентифікації параметрів нелінійної моделі хімічного реактора. Завдання вирішене методом найменших квадратів, який зводить задачу до вирішення системи нелінійних рівнянь щодо ідентифікованих параметрів.

Виконано обчислювальні експерименти рішення задачі при різних шумових впливах на вимірювані змінні стану. В умовах відсутності шумів вимірювання завдання параметричної ідентифікації вирішується практично точно, зі збільшенням інтенсивності шумових впливів помилки рішення залишаються в межах, прийнятних для практичного використання. Показано значення шумів, при яких зміщення рішень досягають значних величин.

Було проведено роботу:

1. Побудована та досліджена математична модель генератора водневого палива з мішалкою на основі каталітичного окиснення води.

2. Показано, що при природних обмеженнях на параметри побудованої математичної моделі система диференціальних рівнянь, що її складає, має єдиний та стійкий розв'язок.

3. Розроблено чисельний алгоритм розв'язання системи рівнянь, що складають побудовану математичну модель генератора водневого палива з мішалкою.

4. Застосовано оптимізаційні моделі для ідентифікації параметрів математичної моделі та показано, що вихід кисню не завжди є монотонною функцією від параметрів генератора і досягає при певних значеннях максимуму.

5. Розроблено програмне забезпечення, у якому реалізовані наступні методи ідентифікації параметрів математичної моделі: метод Нелдера – Міда та метод покоординатної оптимізації ідентифікації параметрів. Пошук параметрів відбувається за усіма параметрами одночасно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ali Haider, Bassem S. Bassil, Joaquín Soriano-López, Hafiz M. Qasim, Cristina Sáenz de Pipaón, Masooma Ibrahim, Daipayan Dutta, Yong-Sun Koo, Jorge J. Carbó, Josep M. Poblet, José Ramón Galán-Mascarós, Ulrich Kortz. 9-Cobalt(II)-Containing 27-Tungsto-3-germanate(IV): Synthesis, Structure, Computational Modeling, and Heterogeneous Water Oxidation Catalysis. *Inorganic Chemistry* 2019, 58 (17) , 11308-11316. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01495.
2. Chandani Singh, Subhabrata Mukhopadhyay, Samar K. Das. Polyoxometalate-Supported Bis(2,2'-bipyridine)mono(aqua)nickel(II) Coordination Complex: an Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation. *Inorganic Chemistry* 2018, 57 (11) , 6479-6490. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00541.
3. Dasom Jeon, Hyunwoo Kim, Cheolmin Lee, Yujin Han, Minsu Gu, Byeong-Su Kim, and Jungki Ryu. Layer-by-Layer Assembly of Polyoxometalates for Photoelectrochemical (PEC) Water Splitting: Toward Modular PEC Devices. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9(46), 40151-40161. DOI: 10.1021/acsami.7b09416.
4. Dongying Shi, Rui Zheng, Chun-Sen Liu, Di-Ming Chen, Junwei Zhao, Miao Du. Dual-Functionalized Mixed Keggin- and Lindqvist-Type Cu₂₄-Based POM@MOF for Visible-Light-Driven H₂ and O₂ Evolution. *Inorganic Chemistry* 2019, 58 (11) , 7229-7235. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00206.
5. Hongjin Lv., Jie Song, Yurii V. Geletii, James W. Vickers, Jordan M. Sumliner, Djamaladdin G. Musaev, Paul Kögerler, Petro F. Zhuk, John Bacsá, Guibo Zhu, Craig L. Hill. An exceptionally fast homogeneous carbon-free cobalt-based water oxidation catalyst// *Journal of the American Chemical Society*, 2014, V. 136.26: P. 9268-9271.
6. Hongjin Lva, Jennifer A. Rudd, Petro F. Zhuk, Ji Young Lee, Edwin C. Constable, Catherine E. Housecroft, Craig L. Hill, Djamaladdin G. Musaev, Yurii V. Geletii. Bis (4'-(4-pyridyl)-2, 2': 6', 2''-terpyridine) ruthenium (ii) complexes and their N-alkylated derivatives in catalytic light-driven water oxidation. *RSC Advances*, 2013, V. 3(43), P. 20647-20654.

7. Geletii, Yurii V., et al. "An all- inorganic, stable, and highly active tetraruthenium homogeneous catalyst for water oxidation." *Angewandte Chemie International Edition* 47.21 (2008): 3896-3899.
8. Geletii, Yurii V., et al. Homogeneous light-driven water oxidation catalyzed by a tetraruthenium complex with all inorganic ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131.22: 7522-7523.
9. Geletii, Yurii V., et al. "Structural, physicochemical, and reactivity properties of an all-inorganic, highly active tetraruthenium homogeneous catalyst for water oxidation." *Journal of the American Chemical Society* 131.47 (2009): 17360-17370.
10. Kevin P. Sullivan, Marika Wieliczko, Mooeung Kim, Qiushi Yin, Daniel L. Collins-Wildman, Anil K. Mehta, John Bacsa, Xinlin Lu, Yurii V. Geletii, Craig L. Hill. Speciation and Dynamics in the [Co₄V₂W₁₈O₆₈]¹⁰⁻/Co(II)_{aq}/CoO_x Catalytic Water Oxidation System. *ACS Catalysis* 2018, 8 (12), 11952-11959. DOI: 10.1021/acscatal.7b01030.
11. Kosuke Suzuki, Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi. Polyoxometalate Photocatalysis for Liquid-Phase Selective Organic Functional Group Transformations. *ACS Catalysis* 2018, 8 (11) , 10809-10825. DOI: 10.1021/acscatal.8b03498.
12. Lv, H., Guo, W., Wu, K., Chen, Z., Bacsa, J., Musaev, D. G., ... & Hill, C. L. (2014). A noble-metal-free, tetra-nickel polyoxotungstate catalyst for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40), 14015-14018.
13. Sanghyun Bae, Hyunwoo Kim, Dasom Jeon, Jungki Ryu. Catalytic Multilayers for Efficient Solar Water Oxidation through Catalyst Loading and Surface-State Passivation of BiVO₄ Photoanodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, 11 (8) , 7990-7999. DOI: 10.1021/acsami.8b20785.
14. Scott J. Folkman, Joaquin Soriano-Lopez, José Ramón Galán-Mascarós, Richard G. Finke. Electrochemically Driven Water-Oxidation Catalysis Beginning with Six Exemplary Cobalt Polyoxometalates: Is It Molecular, Homogeneous Catalysis or Electrode-Bound, Heterogeneous CoO_x Catalysis?. *Journal of the American Chemical Society* 2018, 140 (38) , 12040-12055. DOI: 10.1021/jacs.8b06303.

15. Vickers, James W., et al. "Differentiating homogeneous and heterogeneous water oxidation catalysis: Confirmation that $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]_{10-}$ is a molecular water oxidation catalyst." *Journal of the American Chemical Society* 135.38 (2013): 14110-14118.
16. Vickers, J., Lv, H., Zhuk, P. F., Geletii, Y. V., Hill, C. L. Multi-Electron-Transfer Catalysts Needed for Artificial Photosynthesis. MRS Online Proceedings Library Archive, 2012, P. 1387.
17. Xiaofeng Yi, Natalya V. Izarova, Maria Stuckart, David Guérin, Louis Thomas, Stéphane Lenfant, Dominique Vuillaume, Jan van Leusen, Tomáš Duchoň, Slavomír Nemšák, Svenja D. M. Bourone, Sebastian Schmitz, and Paul Kögerler . Probing Frontier Orbital Energies of $\{\text{Co}_9(\text{P}_2\text{W}_{15})_3\}$ Polyoxometalate Clusters at Molecule–Metal and Molecule–Water Interfaces. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139 (41) , 14501-14510.
18. Xing Xin, Yuanyuan Ma, Lin Hou, Yali Wang, Xiaolong Xue, Jin Lin, Zhangang Han. Krebs-Type $\{\text{M}_2(\text{WO}_2)_2[\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33}]_2\}_n-$ (M = SbIII, (WO₃)) Tungstoantimonate Possessing Unique Pseudo-Seesaw Sb–O Structure. *Inorganic Chemistry* 2019, 58 (15) , 9567-9571. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01343.
19. Бейко І.В., Зінько П.М., Наконечний О.Г. Задачі, методи та алгоритми оптимізації. – К.: ВПЦ "Київський університет", 2012. – 799 с.
20. Гаврилюк І.П., Макаров В.Л. Методи обчислень. Частина 1. - К.: Вища шк., 1995. — 367 с.
21. Гаврилюк І.П., Макаров В.Л. Методи обчислень. Частина 2. - К.: Вища шк., 1995. — 431 с.
22. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. - Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2005. - 552 с.
23. Картель М., Лобанов В., Гороховатська М. Курс фізичної хімії (лекції, лабораторний практикум та задачі). - Київ: Академперіодика, 2011. - 382 с.
24. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 125 с.

25. Нестеров Ю.Е. Методы выпуклой оптимизации. М.: Издательство МЦНМО, 2010. - 281 с.
26. Плаван В.П., Ляшок І.О. Загальна хімічна технологія: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів денної і заочної форм навчання. - К.: КНУТД, 2017.- 38 с.
27. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. 2-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2002. –320 с.
28. Солтис М.М., Закордонський В.П. Теоретичні основи і процеси хімічної технології. - Львів: Видавничий центр ЛПУ ім. І.Франка, 2003. - 429 с.
29. Стоян В.А. Моделювання та ідентифікація динаміки систем з розподіленими параметрами. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2008.
30. Стоян В.А. Математичне моделювання лінійних, квазілінійних і нелінійних динамічних систем. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2011.
31. Сухарев А.Г., Тимохов А.В., Федоров В.В. Курс методов оптимизации. -М.: Физматлит, 2005. -368 с.
32. Фізична хімія / Чумак В. Л., Іванов С.В., - Підручник. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с.
33. Хімія. Хімічна кінетика та рівновага. Навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей // Укладачі: А.В Підгорний, Т.М. Назарова - К. НТУУ "КПІ ім.Ігоря Сікорського", 2017. - 68 с.
34. Хусаїнов Д.Я., Харченко І.І., Шатирко А.В. Основи моделювання динамічних систем. Навч. посібник. — К.: Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2010. — 130 с.