

Таблица – Уравнения аппроксимаций зависимостей цветометрических функций и светлоты каналов RGB от начальной концентрации металла ($c_{нач}$) для исследуемых систем

	Параметры градуировочной зависимости вида $f = b \cdot c_{нач} + a$			Диапазон $c_{нач}$ в пробе, мкг/мл	r^2	Параметры градуировочных зависимостей вида: 1) $f_1 = b_1 \cdot c_{нач} + a_1$ 2) $f_2 = b_2 \cdot \exp^{nc \cdot x}$			Диапазон $c_{нач}$ в пробе, мкг/мл	r^2
	f	b	a			f_1	b_1	a_1		
Система I	ΔE	-1,88	14,77	0,43÷0,75	0,74	R_1	-146,27	193,18	0,43÷1,00	0,96
	ΔE	-11,58	21,69	0,75÷1,00	0,79	G_1	-34,027	29,06	0,43÷1,00	0,81
	ΔS	9,25	- 15,20	0,43÷0,75	0,80	B_1	-110,77	104,58	0,43÷1,00	0,88
	ΔS	5,17	- 12,35	0,75÷1,00	0,89	f_2	b_2	n		
	ΔT	13,62	- 0,48	0,43÷0,75	0,85	R_2	512,48	-4,76	0,43÷1,00	0,97
	ΔT	-16,77	24,15	0,75÷1,00	0,96					
	ΔL	-1,65	- 4,09	0,43÷0,75	0,88	B_2	274,07	-1,65	0,43÷1,00	0,99
	ΔL	0,26	- 5,48	0,75÷1,00	0,82					
Система II	ΔE	205,96	14,68	1÷40	0,95	f_1	b_1	a_1		
	ΔS	163,46	7,49	1÷40	0,95	R_1	-20,03	257,28	1÷40	0,95
	ΔT	33,76	5,41	1÷40	0,95	B_1	-19,03	203,72	1÷40	0,92
						G_1	-19,03	166,39	1÷40	0,84
	ΔL	-46,46	- 7,11	1÷40	0,96	f_2	b_2	n		
						R_2	261,25	-0,21	1÷40	0,98
	ΔG	-78,85	- 13,51	1÷40	0,96	B_2	248,93	-0,19	1÷40	0,94
						G_2	79,29	-0,12	1÷40	0,92

1. Шлифт Г.Ю. Цифровая обработка изображений. – М.: Эконом., 1997. – 339с.
2. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М. и др. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ // Журн. аналит. хим.–2004.–Т. 59, № 2.–С. 119–124.
3. Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М. Патент № 21397 Україна, МПК G 01 N 21/77. Спосіб комп'ютерної побудови колірної шкали для визначення концентрації хрому (VI) у воді; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u200610109; заяв. 15.03.2007; надр. 15.03.2007. Бюл. № 3.
4. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С Патент № 45307 Україна, МПК G01N 21/77. Спосіб експресного визначення концентрації ртуті (II) у воді; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова. заяв. 10.03.2009; надр. 10.11.2009. Бюл. № 21.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ

С. А. Куманев, М. П. Сухой, В. В. Булычев,
Украина, Днепропетровск,

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Оптимизация параметров горения природного газа является важной экологической задачей, так как эти процессы используются практически во всех отраслях промышленности и являются одними из главных загрязнителей окружающей среды. Одним из возможных методов снижения вредных выбросов является наложение электрических полей на газовый факел [3], но данные эксперименты невозможны без детального изучения кинетики процесса горения и протекающих при этом процессов ионообразования.

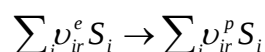
Одним из главных методов изучения процессов горения является детальное рассмотрение механизма горения топлива, причем немаловажную роль играют процессы

ионообразования, которые могут сопровождать процесс горения [3].

Нами разработана математическая модель расчета процесса горения природного газа, включающая 415 реакций и 72 химических элемента. Механизм включает реакции горения топлива [1], реакции образования азотосодержащих соединений [2] и реакции ионообразования [3].

Химические процессы в пламени моделируются с помощью набора элементарных реакций. Эти реакции – в отличие от глобальных реакций – характеризуют протекания в газовой фазе на молекулярном уровне. Все реакции считаются обратимыми. Интенсивность всех обратных реакций вычисляется из прямых интенсивностей с помощью термодинамических равновесных констант.

Согласно основной химической реакции, где S_i – символы вида, ν_{ir}^e и ν_{ir}^p стехиометрии продуктов извлечения и продуктов для реакции r соответственно:



Общая интенсивность получения или поглощения вида r_i получается в результате суммирования всех интенсивностей всех реакций включая обратные:

$$r_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem} = \sum_r (\nu_{ir}^p - \nu_{ir}^e) k_r(T) \prod_j c_j^{\nu_{jr}^e}$$

C_i означает концентрацию вида. При расчете применяется измененный закон Аррениуса для термозависимых коэффициентов реакции k_r :

$$k_r(T) = A_r T^{n_r} \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{RT}\right)$$

Три параметра A_r , n_r , и энергия активации $E_{a,r}$ предусматриваются во всех прямых реакциях в базе данных.

Коэффициенты интенсивности для обратных реакций k_r^{-1} вычисляются из термодинамических равновесных констант $K_{c,r}$:

$$k_r^{-1}(T) = \frac{1}{K_{c,r}(T)} k_r(T)$$

Эти константы могут быть получены из стандартной молярной свободной реакции энтальпий $\Delta_r \bar{G}^0$ и стандартного давления p_0 в один бар:

$$K_{c,r}(T) = \left(\frac{p_0}{RT} \right)^{\sum_i \nu_{ir}^p - \nu_{ir}^e} \exp\left(-\frac{\Delta_r \bar{G}^0(T)}{RT}\right)$$

Энтальпии свободных реакций могут быть вычислены из стандартных значений молярных энтальпий реакции $\Delta_r \bar{H}^0$ и энтропий $\Delta_r \bar{S}^0$:

$$\Delta_r \bar{G}^0(T) = \Delta_r \bar{H}^0(T) - T \Delta_r \bar{S}^0(T)$$

Эти значения могут быть получены из молярных энтальпий $\bar{H}^0$ и энтропий $\bar{S}^0$ вида участвующих в реакции при стандартном давлении.

Теплоемкости заданы как полиномы четвертого порядка вместе с двумя константами интеграции в стандартном состоянии $\bar{H}_0$ и $\bar{S}_0$, следуя стандартной формулировке NASA [GM71]. Эти семь параметров $a_1, a_2, \dots, a_7$ заданы для двух температурных интервалов для лучшего соответствия точным данным. Из этих коэффициентов, теплоемкости, энтальпии и

ентропии для всех видов можно вычислить следующим способом:

$$\begin{aligned}\frac{c_p}{R} &= a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4; \\ \frac{H}{R} &= a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6; \\ \frac{S}{R} &= a_1 \ln T + a_2 T^2 + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7.\end{aligned}$$

Получив эти значения («с этой информацией») мы можем вычислить теплоемкость газовой смеси как среднюю массу фракций Y_i ,

$$c_p = \sum_i Y_i \frac{\bar{c}_{p,i}}{M_i}$$

Основная сложность при расчете кинетики, заключается в том, что некоторые реакции, особенно реакции ионизации, требуют очень маленького шага по времени, иногда доходящего до $1 \cdot 10^{-19}$ - $1 \cdot 10^{-21}$ сек. Иначе в процессе расчета возникают скачки концентраций и возможно получение отрицательных значений концентраций.

Учитывая большое количество элементов и реакций, суммарное время расчета занимает очень значительное время. Поэтому нами разработана методика динамического изменения шага по времени. Она заключается в том, что шаг по времени не является постоянным, а рассчитывается в зависимости от текущих требований расчета. Это позволяет ускорить процесс расчета на несколько порядков без изменения точности получения конечного результата.

Использование данного подхода находит применение, когда знание концентраций всех химических соединений (молекул, атомов, радикалов и ионов) играет решающее значение: например при изучении проводимости факела или рассмотрении влияния наложения магнитных полей.

1. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г. Л. Агафонова. Под ред. П. А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.
2. Burcat, A., and McBride, B. 1997 Ideal Thermodynamics Data for Combustion and Air-Pollution Use., Technion Aerospace Report TAE804 (June 1997).
3. S. Selle. Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Strömungen. PhD thesis, Universit.at Heidelberg, 2002.

ПРОСТОРОВА БУДОВА ТА ЕНЕРГІЇ УТВОРЕННЯ ІЗОМЕРНИХ ФОРМ КОМПЛЕКСІВ Со(III) З β -АМІНОЕТАНОЛОМ ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ

¹Качоровська О.П., ²Трачевський В.В., ³Гребенюк А.Г.

¹Національний технічний університет України «КПІ», o_mur@ukr.net,

²Технічний Центр НАН України, trachev@imp.kiev.ua,

³Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, grebenyuk_ag@ukr.net

Ізомерні *fac*- і *mer*-трис-(β -аміноетилати) кобальту(III) $[\text{Co}(\text{Etm})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Etm - $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), просторова будова яких доведена методами ІЧ, ЕСП і ЯМР-спектроскопії [1,2] і підтверджена даними РСтА [3], використані як вихідні реагенти для синтезу різнолігандних сполук кобальту(III) з β -аміноетанолом та α -амінокарбоновими кислотами.

Експериментально встановлено, що взаємодія $[\text{Co}(\text{Etm})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з лейцинами $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ (n-Hleu: R = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, Hleu: R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, i-Hleu: R = $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$) при еквімолярному співвідношенні між зазначеними реагентами