

Программа для математического моделирования
кинетики сложных химических реакций

KINET

(Версия 1.2.5)

Руководство пользователя

1. НАЗНАЧЕНИЕ ПРОГРАММЫ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Программа KINET предназначена для решения учебных и научных задач в области математического моделирования кинетики химических реакций. Она воспринимает описание механизма реакции на привычном для химика языке химических уравнений. После того, как пользователь сформулировал свои представления о механизме в виде набора элементарных стадий, программа автоматически составляет соответствующую систему дифференциальных уравнений и рассчитывает кинетические кривые для всех участвующих веществ. Результаты изображаются в виде графиков на экране; для более детального анализа их можно получить в форме таблицы.

Помимо расчета кинетических кривых при заданных константах скорости и начальных концентрациях, т.е. решения прямой задачи, программа KINET позволяет решать обратную кинетическую задачу, заключающуюся в определении констант скорости одной или нескольких элементарных стадий. Для этого необходимы экспериментальные данные по концентрациям отдельных веществ в различные моменты времени. Значения констант оптимизируются до достижения наилучшего согласия между рассчитанными и экспериментальными кинетическими кривыми.

В задачах химической кинетики часто встречаются так называемые *жесткие* системы дифференциальных уравнений. Это бывает, когда скорости рассматриваемых элементарных стадий различаются на несколько порядков. Для жестких уравнений практически невозможно получить решение с помощью обычных численных методов, таких, как метод Рунге–Кутты или Адамса. В программе KINET применен метод Гира, который специально предназначен для интегрирования жестких систем ОДУ и позволяет эффективно решать уравнения химической кинетики при любых значениях констант скорости.

Предельные размеры задач, решаемых программой KINET, определяются следующими параметрами:

Максимальное число элементарных стадий	— 20;
Максимальное число участвующих веществ	— 15;
Максимальное количество точек на одной экспериментальной кинетической кривой	— 20;
Суммарное количество точек на всех экспериментальных кинетических кривых (не более)	— 50.

Элементарные стадии могут быть моно-, би- и тримолекулярными; при этом в одной элементарной стадии могут участвовать до 8 веществ, что, очевидно, перекрывает все реальные потребности.

Данная версия программы предназначена для операционной системы MS DOS. Она может успешно работать в любых Windows-системах (в виде DOS-окна или консольной задачи). Однако при работе в среде Windows имеют место следующие ограничения: 1) Нельзя использовать длинные имена файлов (допускается лишь формат 8.3, т. е. максимальная длина имени — 8 символов, расширения — 3 символа). 2) Графический вывод происходит только в полноэкранном режиме, причем используется стандартная VGA-графика (разрешение 640×480 , 16 цветов). После того, как график построен, программу можно перевести в оконный режим (нажатием комбинации клавиш **Alt-Enter**), однако взаимодействие с пользователем в этом режиме становится невозможным, поскольку система «замораживает» задачу.

2. ПОРЯДОК РАБОТЫ С ПРОГРАММОЙ

В состав программы входят два файла — KINET.EXE и KINET.BAN, которые обязательно должны находиться в одном и том же каталоге на диске. Во время работы создается временный рабочий файл размером около 60 Кбайт, поэтому необходимо позаботиться, чтобы текущий диск был доступен для записи.

Для запуска программы KINET достаточно ввести командную строку `kinet`

В системе Windows можно также создать обычным образом ярлык и запускать программу с его помощью.

В командной строке можно сразу указать название файла исходных данных, например:

```
kinet mydata.txt
```

Эти данные будут прочитаны, после чего программа перейдет к меню возможных действий.

Если программа запущена без указания данных, то на экране появляется начальная заставка «KINET». Нужно нажать любую клавишу, чтобы программа перешла к меню.

Меню состоит из следующих пунктов:

1. Первоначальный ввод данных
2. Просмотр и редактирование данных
3. Загрузка данных из файла
4. Сохранение данных в файле
5. Изображение кинетических кривых
6. Расчет концентраций в заданный момент
7. Определение констант скорости (обратная задача)

Выбор пункта производится нажатием клавиши с соответствующей цифрой. Для выхода из программы KINET следует нажать клавишу Esc.

Обычно после запуска KINET выполняется ввод исходных данных с клавиатуры (пункт меню 1) либо загрузка из файла (пункт 3), если данные были подготовлены заранее с помощью текстового редактора или сохранялись в предыдущих сеансах работы с программой.

В старой версии программы данные хранились в файле в двоичном формате и не могли редактироваться с помощью обычных текстовых редакторов. Настоящая версия KINET «понимает» как прежний двоичный формат данных (файлы с расширением .KIN), так и текстовый формат (.TXT). Для ознакомления с синтаксисом текстового описания данных достаточно просмотреть прилагаемые файлы демонстрационных задач.

Данные после ввода можно сохранить в файле (пункт меню 4), если в дальнейшем предполагается их повторное использование. Загруженные из файла данные можно просмотреть и частично отредактировать, воспользовавшись пунктом меню 2 (то же можно сделать и с данными, только что введенными с клавиатуры).

После того, как тем или иным способом определены исходные данные, можно решать прямую или обратную кинетическую задачу. Решение прямой задачи (расчет кинетических кривых) производится при выборе пунктов меню 5 или 6. Эти пункты являются независимыми; разница между ними заключается в том, что пункт 5 предусматривает расчет и *графическое представление* кинетических кривых до заданного конечного момента времени, тогда как в пункте 6 вычисляются концентрации всех веществ в отдельные моменты времени, а результаты записываются *в форме таблицы* в файл. Пункт 5 следует выбирать в тех случаях, когда нужно получить наглядное представление о кинетике процесса в целом. Пункт 6 позволяет получить концентрации веществ в числовом виде. Таблицу зависимости концентраций от времени можно напечатать; кроме того, файл с результатами расчета по пункту 6 можно впоследствии импортировать в различные стандартные пакеты (например, MS Excel или Origin) и провести дополнительную обработку данных, построить более качественные графики кинетических кривых, получить фазовые портреты реакций и т. п.

Чтобы решить обратную задачу (оптимизировать значения констант скорости по критерию наилучшего согласия кинетических кривых, рассчитанных в рамках данного механизма, с экспериментальными данными), следует выбрать пункт меню 7. Разумеется, для решения обратной задачи в набор исходных данных должны входить экспериментальные кинетические кривые для одного или нескольких веществ.

3. ВВОД И РЕДАКТИРОВАНИЕ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Исходные данные состоят из трех разделов:

- Механизм реакции (набор элементарных стадий и значения соответствующих констант скорости);
- Начальные концентрации веществ;
- Экспериментальные данные (значения концентраций одного или нескольких веществ в различные моменты времени).

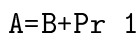
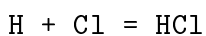
Последний раздел является обязательным лишь в случае решения обратной задачи; если требуется только расчет кинетических кривых (прямая задача), то экспериментальные данные можно не задавать.

Для программы неважно, в каких единицах измеряются время и концентрация, важно лишь, чтобы все вводимые численные значения (константы скорости, начальные концентрации, моменты времени) были взаимно согласованы по размерности. В тех же единицах получаются и результаты расчета. Например, можно измерять время в минутах, а концентрации в моль/см³, тогда константы скорости первого, второго и третьего порядков должны быть заданы в мин⁻¹, см³/(моль·мин) и см⁶/(моль²·мин), соответственно.

3.1. Первоначальный ввод данных

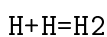
Ввод данных (пункт меню 1) начинается с определения механизма реакции. Каждая элементарная стадия задается в виде обычного химического уравнения. Вещества обозначаются произвольными названиями длиной до 8 символов, которые могут состоять из букв (латинских или русских) и цифр, причем первым символом обязательно должна быть буква. Буквы верхнего и нижнего регистров (т. е. заглавные и строчные) в названиях веществ различаются. Например, `PRODUCT1` и `product1` будут восприняты как названия двух разных веществ. Знак подчеркивания (`_`) может использоваться на правах буквы.

Правая и левая части уравнения разделяются знаком равенства (=); названия веществ отделяются друг от друга знаком плюс (+), например:



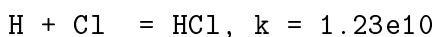
Как видно из второго примера, пробелы между элементами уравнения не обязательны (игнорируются). Однако, *внутри названий веществ* пробелы не допускаются.

Перед названием вещества может стоять стехиометрический коэффициент (отделять его пробелом не обязательно). Например, следующие уравнения эквивалентны:



Фактически, стехиометрическими коэффициентами могут быть лишь цифры 1, 2 и 3, так как допустимы только моно-, би- и тримолекулярные элементарные реакции (в одном элементарном акте не может участвовать более трех молекул). Тем более не допускаются дробные стехиометрические коэффициенты.

В уравнении элементарной стадии может быть указано значение константы скорости. Для этого в конце правой части уравнения ставится запятая (,) или точка с запятой (;), а затем k = значение, например:



В первом примере использована стандартная форма записи числа с порядком (указано значение $1.23 \cdot 10^{10}$). Буква e в обозначении порядка может быть не только строчной, но и заглавной. Как видно из приведенных примеров, константу скорости тоже можно обозначать заглавной или строчной буквой k .

Примечание. При записи элементарных реакций в файле данных константу скорости можно отделять от уравнения только символом «запятая», но не «точка с запятой». Это связано с тем, что при вводе из файла точка с запятой считается признаком комментария.

Ввод элементарной стадии завершается нажатием клавиши **Enter** (на некоторых клавиатурах эта клавиша обозначена **Return**). Если во введенном уравнении константа скорости не указана, то после нажатия **Enter** курсор переходит в правую часть экрана и программа сама запрашивает значение константы скорости.

При обнаружении синтаксических ошибок во введенном уравнении программа выделяет на экране место ошибки; в нижней строке экрана появляется диагностическое сообщение, сопровождаемое звуковым сигналом. После этого необходимо нажать любую клавишу и повторить ввод уравнения или значения константы.

Чтобы закончить определение механизма, нужно нажать **Enter** сразу же после запроса очередной элементарной стадии, т. е. вместо уравнения ввести пустую строку. (Если введено 20 элементарных стадий, ввод заканчивается автоматически).

После того, как задан механизм реакции, программа переходит к вводу начальных концентраций. Для каждого из веществ выдается подсказка:

[*вещество*] =

В ответ нужно ввести численное значение концентрации. Если нажать **Enter**, не вводя число, то будет принято нулевое значение концентрации. Это позволяет ускорить ввод, поскольку чаще всего начальному моменту времени соответствуют нулевые концентрации промежуточных и конечных продуктов. Ошибки при вводе концентраций обрабатываются программой точно так же, как описано выше.

После ввода начальных концентраций программа спрашивает, будут ли вводиться экспериментальные данные. Ответ по умолчанию — «Нет» (**N**), т. е. для отказа от ввода третьего раздела достаточно просто нажать клавишу **Enter**.

Если пользователь подтвердил необходимость ввода экспериментальных данных (ответ **Y**), то программа запрашивает название вещества, для которого задается кинетическая кривая, затем число экспериментальных точек на кривой и, наконец, пары значений «время — концентрация» для каждой из точек. Значения времени и концентрации разделяются пробелом или запятой. После того, как введены данные для указанного числа точек, программа показывает принятые значения и предлагает внести исправления, если они необходимы. В дальнейшем редактирование введенных экспериментальных данных средствами программы уже невозможно. При необходимости внести впоследствии какие-либо изменения или добавления следует сохранить данные в файле (пункт меню 4) и после выхода из программы отредактировать этот файл любым текстовым (ASCII) редактором.

По окончании ввода экспериментальной кинетической кривой для одного вещества программа вновь запрашивает название вещества, число точек и т. д. до тех пор, пока не получит пустую строку (**Enter**) вместо названия.

При вводе экспериментальных данных не налагается никаких ограничений на порядок следования точек (моменты времени не обязаны следовать в порядке возрастания). Не требуется также соответствия моментов времени для точек на разных кинетических кривых.

3.2. Редактирование исходных данных

Пункт меню 2 позволяет просмотреть и модифицировать исходные данные. К сожалению, средства редактирования данных в настоящей версии программы KINET сводятся лишь к возможности изменения численных значений констант скорости и начальных концентраций веществ. Если же требуется изменить механизм реакции (добавить или исключить какие-либо элементарные стадии), то придется сохранить данные в файле, выйти из программы KINET, отредактировать файл данных любым текстовым редактором, вновь вызвать KINET и загрузить набор данных из файла. Недоступен для редактирования и третий раздел данных (экспериментальные кинетические кривые), о чем уже было сказано выше. В следующих версиях программы KINET возможности непосредственного редактирования данных предполагается расширить.

При выборе пункта меню 2 (Просмотр и редактирование данных) на экран выводятся определенные в настоящий момент данные по разделам. После первых двух разделов программа спрашивает, нужно ли внести изменения. Ответ по умолчанию — N («Нет»), т. е. для просмотра данных без редактирования достаточно нажимать клавишу **Enter** после каждого раздела. В случае ответа Y («Да») после первого раздела программа запрашивает номер элементарной стадии, где меняется константа скорости, а затем курсор переходит в указанную строку для ввода нового значения константы. Запросы повторяются до тех пор, пока на запрос номера реакции не будет дан «пустой» ответ (клавиша **Enter**). Аналогично производится редактирование начальных концентраций во втором разделе данных с той лишь разницей, что вместо номера запрашивается название вещества.

4. ХРАНЕНИЕ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ В ФАЙЛАХ

После того, как исходные данные введены, их можно сохранить в файле. В дальнейшем эти данные можно редактировать, загружать из файла и использовать для счета.

Запись текущих данных в файл производится при выборе в меню пункта 4. При этом программа спрашивает название файла. В названии допустимы латинские буквы и цифры, а также символы `_` и `~`. Заглавные и строчные буквы не различаются. Расширение имени файла указывать не обязательно; по умолчанию принимается расширение `.TXT`. Название файла должно отвечать формату DOS (не более 8 символов в имени и 3 символов в расширении), т.е. длинные имена и пробелы в названиях файлов не допускаются. В случае «пустого» названия берется имя файла по умолчанию `NONAME.TXT`. Файл всегда создается в текущем рабочем каталоге.

Для загрузки данных из файла (пункт меню 3) также требуется указать его название. В одном сеансе работы можно многократно записывать данные, задавая разные названия файлов, либо загружать данные из разных файлов. При каждом обращении к пунктам меню 1 или 3 (первоначальный ввод или загрузка данных из файла) текущий набор данных теряется, если он не был записан в файл.

Последнее базовое имя файла (т.е. имя без расширения), которое было указано при записи в файл или загрузке данных из файла, считается именем текущего набора данных. Это имя будет использовано по умолчанию вместо `NONAME` в случае «пустого» ответа на очередной запрос названия файла. Таким образом, если исходные данные были загружены из файла, а затем отредактированы, то измененный вариант можно записать в тот же файл, просто нажав `Enter` в ответ на запрос в пункте меню 4.

Имя текущего набора данных используется также при создании файла результатов, когда выполняется пункт меню 6 (см. ниже). В этом случае название файла получается путем добавления расширения `.DAT` к имени набора данных.

Как уже упоминалось, прежняя версия программы KINET записывала данные в файл с расширением .KIN во внутреннем (двоичном) представлении. Редактировать такой файл с помощью обычных редакторов текста было невозможно. Современная версия KINET хранит данные в текстовой форме. Однако ради совместимости с ранее накопленными данными она допускает использование прежнего двоичного формата. Логика поиска файла при этом такова. Если пользователь не указал расширение явным образом, то программа вначале пытается открыть файл с указанным именем и расширением .TXT. Если это удалось сделать, то данные будут прочитаны именно из этого файла. Если же файл .TXT не найден, то программа пытается открыть файл с тем же базовым именем, но с расширением .KIN. В случае успеха данные будут прочитаны из него, в противном случае программа сообщает, что искомые данные отсутствуют.

Таким образом, если в текущем каталоге одновременно присутствуют файлы с расширениями .TXT и .KIN, то данные будут прочитаны из .TXT-файла. Запись (сохранение) данных в данной версии программы производится только в текстовом формате. Поэтому для преобразования данных из старого (двоичного) формата в новый (текстовый) достаточно загрузить данные из файла .KIN и тут же выполнить команду сохранения (пункт меню 4). При этом название файла для сохранения данных можно не указывать.

5. РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Решение прямой задачи может происходить либо в режиме автоматического построения кинетических кривых с графическим представлением результатов на экране, либо в режиме расчета концентраций веществ в отдельные моменты времени с записью результатов в виде таблицы в файл. Этим двум режимам соответствуют пункты меню 5 и 6.

5.1. Графический режим

При выборе пункта 5 программа KINET запрашивает конечный момент времени, до которого нужно построить кинетические кривые. Начальному моменту всегда отвечает нулевое значение времени. После ввода времени программа переходит в графический режим, и на экране изображаются координатные оси. Масштаб горизонтальной оси определяется заданным промежутком времени, а масштаб вертикальной оси (оси концентраций) выбирается по максимальной начальной концентрации.

Кинетические кривые отображаются на графике непосредственно в процессе счета. Помимо кинетических кривых, на график наносятся точки, соответствующие экспериментальным данным (если они были заданы). По окончании счета дается звуковой сигнал. После этого, пользуясь функциональными клавишами F1, F2 и F3, можно получить расшифровку цветовых обозначений на графике, а также изменить масштаб по оси времени или концентраций. Необходимая подсказка по использованию функциональных клавиш находится в нижней строке экрана.

Счет можно прервать в любой момент¹, не дожидаясь его завершения, нажатием клавиши Esc. Продолжить прерванный счет нельзя, но с уже построенными частями кинетических кривых могут выполняться обычные действия по изменению масштаба. Возможность прерывания

¹На современных моделях компьютеров скорость счета настолько высока, что в его прерывании обычно нет необходимости.

счета позволяет сэкономить время, когда по начальным участкам кривых становится ясно, что параметры модели и/или конечный момент выбраны неудачно.

На экране каждая кривая изображается своим цветом. Чтобы узнать, какому веществу соответствует тот или иной цвет, следует нажать клавишу F1, и в правом верхнем углу экрана появится таблица обозначений.

Поскольку концентрации разных веществ могут различаться на несколько порядков, то некоторые кинетические кривые при первоначально выбранном масштабе сливаются с горизонтальной осью, тогда как другие кривые уходят за верхнюю границу графика. Задавая различный вертикальный масштаб с помощью клавиши F3, можно более подробно рассмотреть отдельные группы кривых. Следует иметь в виду, что в процессе интегрирования кинетических уравнений результаты запоминаются в рабочем файле, так что изменение вертикального масштаба не требует повторного счета и выполняется достаточно быстро (желательно, чтобы рабочий файл находился на жестком диске либо на виртуальном диске в памяти компьютера — см. [раздел 2](#) настоящего описания).

Клавиша F2 позволяет менять горизонтальный масштаб, задавая другое значение конечного момента времени. Как правило, при изменении интервала времени кинетические кривые рассчитываются заново; исключением является лишь ситуация, когда вновь заданный конечный момент меньше прежнего значения и отличается от него не более чем на 25% (в последнем случае можно построить кривые по прежним результатам, практически не ухудшая разрешающую способность).

При нажатии клавиши Esc происходит выход из графического режима и возврат к меню программы KINET (предполагается, что нажатие Esc произошло после завершения расчета кривых, в противном случае результатом будет лишь прерывание счета).

5.2. Расчет таблицы концентраций

При выборе пункта 6 начинается расчет концентраций в заданные моменты времени. Программа запрашивает очередное значение времени, после чего выдаются соответствующие значения концентраций всех веществ. Результаты выводятся на экран и параллельно записываются в виде таблицы в текстовый файл. Название файла образуется из имени текущего набора данных путем добавления расширения .DAT (см. [раздел 4](#)). Если файл с таким именем уже существует, то его содержимое сохраняется, а новые результаты дописываются в конец файла. Это позволяет формировать таблицу концентраций в несколько приемов.

Чтобы облегчить построение таблицы концентраций с постоянным шагом по времени, программа запоминает интервал между двумя последними моментами, для которых проводился расчет (сюда включается и начальный момент). Если просто нажать клавишу **Enter** вместо ввода очередного значения времени, то будет сделан шаг, равный предыдущему. Например, чтобы рассчитать изменение концентраций веществ в течение 10 секунд реакции с шагом 0.25 с, достаточно первый раз ввести значение времени 0.25, а затем 39 раз нажимать только клавишу **Enter**.

Моменты времени, для которых рассчитываются концентрации веществ, не обязательно задавать в хронологическом порядке; однако, всякий раз, когда новое значение времени оказывается меньше уже достигнутого, программа начинает интегрирование от нуля. Поэтому последовательно возрастающие значения более выгодны с точки зрения суммарной продолжительности счета.

Чтобы прекратить интегрирование и вернуться к меню, необходимо нажать клавишу **Esc**, когда программа запрашивает очередное значение времени. Выход происходит также в тех случаях, когда «пустой» ответ (**Enter**) дается после отрицательного или нулевого шага.

6. РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

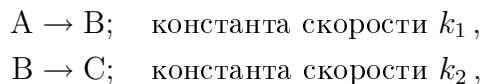
При выборе пункта меню 7 на экран выводятся уравнения элементарных стадий реакции с соответствующими значениями констант скорости, и программа требует указать номера констант, которые предполагается оптимизировать. Список номеров задается в одной строке; номера разделяются пробелами или запятыми. Для указанных констант значения, введенные при определении механизма реакции, рассматриваются как *начальные приближения*. Эти константы будут варьироваться до достижения минимума суммы квадратов отклонений рассчитанных концентраций веществ от заданных экспериментальных значений.

Для минимизации суммы квадратов отклонений применяется метод Пауэлла. Чтобы можно было следить за ходом оптимизации констант, программа предусматривает возможность вывода промежуточных результатов. При этом после каждой итерации на экран выводятся текущие значения варьируемых констант и сумма квадратов разностей рассчитанных и экспериментальных концентраций. При отказе от вывода промежуточных результатов на экране появятся только конечные (оптимальные) значения констант (следует иметь в виду, что время счета может оказаться весьма продолжительным).

После того, как оптимизация констант закончена, KINET предлагает показать кинетические кривые. В случае согласия будет выполнено решение прямой задачи с графическим представлением результатов аналогично тому, как это делается при выборе пункта меню 5 (см. [раздел 5.1](#) выше). Найденные значения констант заменяют первоначальные величины в наборе исходных данных, и их можно посмотреть с помощью пункта меню 2 или сохранить, записав данные в файл с помощью пункта меню 4.

При постановке обратной кинетической задачи необходимо учитывать, что успешность определения констант скорости зависит от того, какие кинетические кривые представлены в экспериментальных данных. Например, в случае простой схемы, состоящей из двух последовательных

реакций



кинетика расходования исходного вещества А определяется только константой k_1 и не зависит от k_2 , тогда как кинетика накопления конечного продукта С зависит от обеих констант скорости. Если экспериментальные концентрации известны только для вещества А, то из таких данных вполне можно определить k_1 , но не k_2 , поскольку при разных значениях k_2 получаются одинаковые кинетические кривые вещества А (в предположении, что значение k_1 фиксировано). Однако, имея экспериментальную кинетическую кривую только продукта С, можно определить из нее обе константы — как k_1 , так и k_2 .

Программа автоматически обнаруживает ситуации, подобные рассмотренной выше, и при попытке оптимизировать значения констант, не влияющих на заданные кинетические кривые, выдает соответствующее предупреждение. В этом случае следует повторить решение обратной задачи, убрав указанную константу из списка варьируемых. Необходимо, однако, иметь в виду, что встречаются случаи плохой обусловленности (низкой чувствительности), когда значение константы скорости слабо влияет на некоторые кинетические кривые. Такие ситуации программа не фиксирует, поскольку формально данную константу можно оптимизировать; тем не менее, найденное значение может оказаться ненадежным. Вообще говоря, решению обратной кинетической задачи должен предшествовать анализ чувствительности кинетических кривых к параметрам модели (константам скорости и начальным концентрациям). Существует экспериментальная версия программы KINET, обеспечивающая вычисление коэффициентов чувствительности первого порядка (так называемый локальный анализ чувствительности). Однако выполнение соответствующих расчетов требует значительно большего времени по сравнению с обычным решением прямой задачи. Кроме того, вопросы анализа чувствительности кинетических моделей к параметрам выходят за рамки стандартного курса химической кинетики.

7. ДЕМОНСТРАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ

В состав пакета KINET входят 9 файлов с демонстрационными задачами:

- CONSECUT.TXT — простая последовательная реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$. Есть данные для решения обратной задачи.
- MM.TXT — кинетическая схема Михаэлиса — Ментен (ферментативная кинетика).
- OZONE.TXT — термическое разложение озона (пример механизма с участием молекул инертного газа).
- NO.TXT — высокотемпературный синтез NO в смеси азота и кислорода (1 : 1). Пример обратимой реакции со сложным механизмом.
- NO_MIN.TXT — минимальная кинетическая схема реакции синтеза NO (6 стадий вместо 10), вполне адекватно отражающая кинетику процесса.
- ETHANE.TXT — упрощенная схема пиролиза этана, которая удовлетворительно описывает процесс при небольших глубинах превращения (порядка 1–2%).
- OSCILL.TXT — простая модель автокаталитической колебательной реакции (вариант схемы Лотки-Вольтерры).
- BRUSSEL.TXT — вариант модели химических колебаний, известной под названием «брюсселятор»).
- ORGNATOR.TXT — «орегонатор» — упрощенная математическая модель реакции Белоусова–Жаботинского.

(Примеры по кинетике осциллирующих реакций подготовлены доцентом каф. физической химии А. А. Кубасовым).

Последовательная реакция (пример CONSECUT) при заданных константах скорости и начальных условиях ($k_1 = k_2 = 1$, $[A] = 1$, $[B] = [C] = 0$) практически заканчивается за время порядка 5 секунд. Разумный выбор времени интегрирования для прямой задачи находится в пределах от 3.5

до 10 с. В примере заданы «экспериментальные» данные для кинетических кривых веществ А и С (по 11 точек на каждой кривой). Это позволяет решить обратную задачу и оптимизировать обе константы скорости. Если убрать из набора данных экспериментальную кривую вещества С, то оптимальную константу скорости k_1 найти по-прежнему можно (хотя ее значение будет слегка отличаться), тогда как константу k_2 определить уже нельзя (см. [предыдущий раздел](#)).

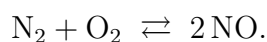
Файл MM.TXT содержит пример ферментативной кинетики по схеме Михаэлиса — Ментен



где S — субстрат, E — фермент, P — конечный продукт реакции. При заданных параметрах время разложения субстрата имеет величину порядка 100–150 с. Пример предусматривает только решение прямой задачи.

Файл OZONE.TXT содержит трехстадийную кинетическую схему термического разложения озона при температуре 500 К. Заданные начальные концентрации соответствуют смеси газов O_3 , O_2 и N_2 в мольных отношениях 0.01 : 0.20 : 0.79 при давлении 1 атм. Две первые стадии соответствуют обратимой диссоциации озона $O_3 + M \rightleftharpoons O_2 + O + M$, где в качестве инертной частицы M может участвовать молекула любого из веществ, присутствующих в системе. Однако эффективность передачи энергии при столкновении O_3 с разными молекулами не одинакова, поэтому действующую концентрацию M рассчитывают, вводя соответствующие коэффициенты: $[M] = [O_3] + 0.44[O_2] + 0.41[N_2]$. Подробности см. в книге: С. Бенсон, «Основы химической кинетики», М.: «Мир», 1964; с. 347–349. При выбранных условиях за 10 секунд разлагается около 90% озона.

В файле NO.TXT приведен механизм образования NO из N_2 и O_2 по суммарной реакции



Процесс протекает при высоких температурах с образованием атомарных кислорода и азота. Рассматриваемая модель включает 10 элементарных реакций¹. Реакция идет довольно быстро — при температуре 3000 К и давлении 1 атм. равновесие практически устанавливается за время порядка $6 \cdot 10^{-3}$ с. Следует иметь в виду, что используемые в этом примере

¹Модели образования NO и пиролиза этана заимствованы из работ: Т. М. Григорьева, Ю. А. Колбановский, А. А. Левицкий, Л. С. Полак, Р. Л. Татuzов, *Кинетика и катализ*, **26**, № 6, с. 1307–1315 (1985); те же авторы в сб. «Механизмы плазмохимических реакций углеводородов и углеродсодержащих молекул», ч. II, с. 51–81, Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР (ИНХС), М., 1987.

численные значения констант скорости отвечают нестандартным единицам концентрации — моль/см³. В тех же единицах задаются начальные концентрации и получаются рассчитанные кинетические кривые.

Полный 10-стадийный механизм образования NO можно сократить, исключив элементарные реакции с 3-й по 6-ю (в порядке их следования в файле NO.TXT). Получаемая минимальная кинетическая схема известна как «механизм Зельдовича»²; она приведена в файле NO_MIN.TXT. Можно убедиться в том, что обе модели дают практически одинаковые результаты.

В файле ETHANE.TXT приведена 9-стадийная схема пиролиза этана, которая удовлетворительно описывает начальный этап процесса, пока глубина превращения не превышает 1–2%. Значения констант скорости отвечают температуре 1100 К. Этот пример заимствован из того же источника, что и модель образования NO (см. примечание на предыдущей странице). Как и в случае NO, используются концентрации, выраженные в моль/см³. Задавая предел по времени, можно ориентироваться на то, что при выбранной начальной концентрации этана $1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ степень превращения 1% достигается приблизительно за 0.001 с, а через 0.25 с после начала реакции модель предсказывает полное разложение C₂H₆.

Модель пиролиза этана можно упростить, выбросив три последние элементарные реакции; при этом ход процесса качественно остается прежним, хотя расхождения значительно выше, чем в случае перехода от полного к минимальному механизму образования NO (концентрации главных продуктов — C₂H₄ и H₂ — занижаются примерно на 25%).

В файле OSCILL.TXT находится простейшая модель осциллирующей автокаталитической химической реакции, предложенная А. Лоткой еще в 1920 г.³ Впоследствии Вольтерра использовал аналогичные дифференциальные уравнения для описания динамики взаимодействующих биологических популяций хищников и травоядных⁴. Лотка тоже применял свою модель при анализе данных о колебаниях численности рысей и зайцев в Канаде, в окрестностях Гудзонова залива⁵. Что касается химических реакций, то было показано, что модель Лотки–Вольтерры применима для газофазного окисления углеводородов в области «холодного пламени» — при температурах 530–600 К и давлениях 300–500 мм рт. ст.

²Я. Б. Зельдович, П. Н. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, «Окисление азота при горении», М.–Л., Изд. АН СССР, 1947 г., с. 110.

³A. J. Lotka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **27**, 1595 (1920).

⁴V. Volterra, “Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie”, Paris, 1931; V. Volterra, “Les associations biologiques au point de vue mathématique”, Paris, 1935.

⁵A. J. Lotka, “Elements of mathematical biology”. New York, Dover, 1956.

В примере `OSCILL` в зависимости от выбора начальных условий и констант скорости может наблюдаться как колебательный, так и обычный режим реакции. При заданных в файле параметрах колебательный режим сохраняется в течение приблизительно 5 секунд; при этом концентрации веществ X , Y меняются периодически, а кинетические кривые расхода вещества A и накопления конечного продукта E имеют ступенчатый характер. По мере расходования A колебания постепенно затухают. Период колебаний в начале процесса составляет около 0.1 с. Таким образом, время интегрирования следует выбирать в пределах от 0.3 до 7 с. Вертикальный масштаб графика по умолчанию определяется максимальной начальной концентрацией (в данном случае — 100), тогда как амплитуда колебаний концентраций X и Y равна приблизительно 4.5. Для более детального изучения кинетических кривых воспользуйтесь возможностью изменения вертикального масштаба.

В файле `BRUSSEL.TXT` находится модель автокаталитической реакции «брюсселятор», которая дает кинетические кривые более сложной формы, чем модель Лотки–Вольтерра, причем колебания получаются незатухающими. Период колебаний около 10 секунд, поэтому лучше всего выбрать предел по времени от 25 до 100 с. Оптимальный вертикальный масштаб для периодических кинетических кривых промежуточных продуктов — от 10 до 15; накопление конечных продуктов лучше наблюдать при масштабе от 50 до 100.

Файл `ORGNATOR.TXT` содержит упрощенную математическую модель реакции Белоусова–Жаботинского (окисление лимонной или малоновой кислоты броматом, катализируемое ионами церия). Полный механизм этой реакции весьма сложен и включает до 80 элементарных стадий. Приводимая обобщенная кинетическая схема, получившая название «орегонатор», состоит всего из 5 реакций и не претендует на точное описание процесса, она лишь передает особенности автоколебательного режима в ограниченном диапазоне концентраций. При заданных константах скорости период колебаний составляет около 50 с. По оси концентраций целесообразно установить масштаб от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.