

1. Начало работы

После запуска программы Kinet появляется главное окно, содержащее меню, панель инструментов и три вкладки для ввода исходных данных задачи: «Механизм», «Модель» и «Эксперимент» (рис. 1). Вкладку, содержимое которой в данный момент отображено в окне программы, будем называть *активной* или *текущей*. Чтобы сделать вкладку активной, достаточно щелкнуть на ее заголовке левой кнопкой мыши. Можно также выбрать название вкладки в меню «Окна».

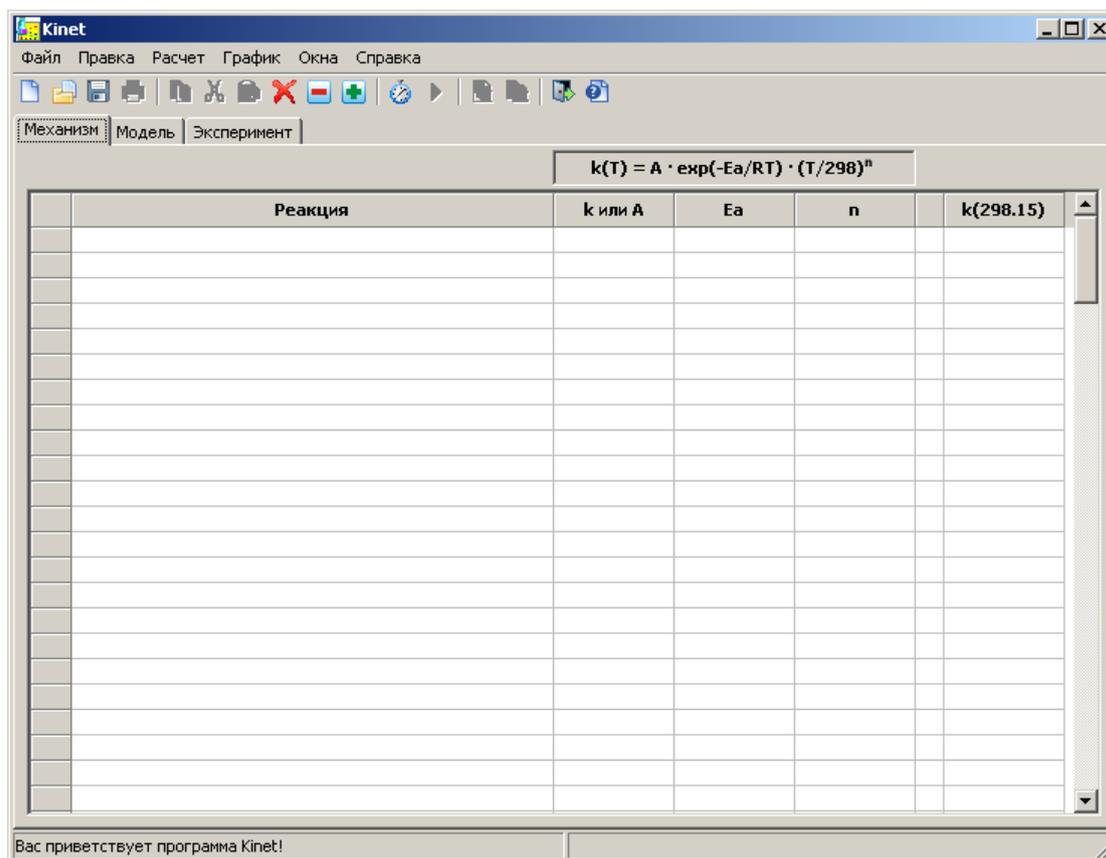


Рис. 1. Главное окно программы Kinet с вкладкой «Механизм».

В процессе работы появляются дополнительные вкладки с результатами расчетов, представленными в форме таблиц и графиков. Эти вкладки можно закрывать (удалять), когда они станут не нужны. Делается это через меню «Окна», пункты «Закрывать вкладку» или «Закрывать все вкладки». В первом случае будет закрыта текущая (активная) вкладка, во втором закрываются все вкладки с результатами расчетов. Вместо меню можно использовать кнопки на панели инструментов (см. рис. 2).

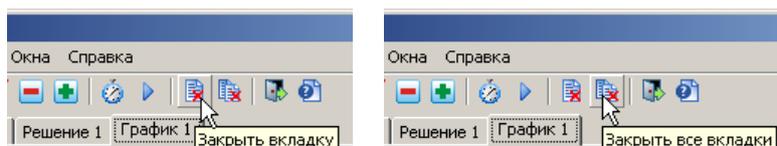


Рис. 2. Кнопки для закрытия ненужных вкладок

Что касается трех вкладок с условиями задачи, показанных на рис. 1, то их удалить невозможно. Можно лишь очистить их содержимое с помощью пункта меню «Файл → Новая задача» или соответствующей кнопки на панели инструментов (см. рис. 3). Одновременно будут удалены все вкладки с результатами расчетов, т.е. программа перейдет в исходное состояние, показанное на рис. 1.

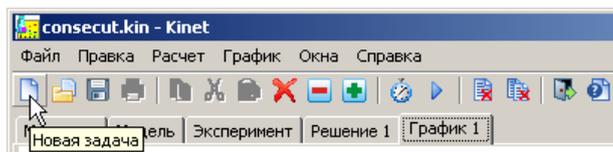


Рис. 3. Кнопка «Новая задача»

1.1. Ввод кинетической схемы (механизма) реакции

Ввод исходных данных всегда начинается с вкладки «Механизм». Здесь должен быть задан набор простых реакций с константами скорости.

Правила записи реакций:

- Названия веществ составляются из букв латинского алфавита и цифр; разрешено также на правах буквы использовать символ ‘_’ (подчеркивание). Название должно начинаться с буквы. Буквы нижнего и верхнего регистров (т.е. строчные и заглавные) различаются. Например, product, Product и PRODUCT — три разных названия. Длина названий произвольна.
- Количество реагирующих частиц в левой части уравнения реакции не может быть больше трех (считается, что реакции более высокой молекулярности невозможны).
- Количество продуктов в правой части уравнения реакции — не более четырех.
- Разрешено использовать целочисленные стехиометрические коэффициенты (с учетом упомянутых выше ограничений на количество реагентов).
- Левую и правую части уравнения разделяют знаком ‘=’. Допустимо также использовать комбинацию ‘=>’ (как знак стрелки), хотя после анализа уравнения программа заменит ее знаком ‘=’. Кроме того, существует специальная комбинация ‘=0>’ (с цифрой «ноль»), обозначающая реакцию нулевого порядка.
- В левой и правой частях уравнения вещества отделяют друг от друга знаком ‘+’.
- Существует специальная форма уравнения, где левая или правая часть (но не обе одновременно) заменена знаком ‘*’. Звездочка в левой части уравнения означает, что указанные в правой части продукты поступают в систему извне с постоянной скоростью, определяемой константой скорости (реакция нулевого порядка). Звездочка в правой части означает, что продукты уходят из системы (либо их накопление не влияет на ход процесса и не должно учитываться в дифференциальных уравнениях).
- Пробелы *между* отдельными элементами уравнения не имеют значения, т.е. их наличие или отсутствие ничего не меняет. Однако пробелы *внутри* элементов (например, внутри названий веществ или внутри комбинированных символов =>, =0>) не допускаются.

Примеры возможной записи реакций:

1. $\text{HI} = \text{H} + \text{I}$
2. $\text{HI} =0> \text{H} + \text{I}$
3. $\text{CH}_2\text{F}_2 + \text{F} = \text{CHF}_2 + \text{HF}$
4. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$
5. $\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{O}_2$
6. $\text{O}_3 + \text{O} = 2 \text{O}_2$
7. Ozone + Atom = 2 Molecule
8. $\text{A} =0> \text{B}$
9. $* = \text{B}$

Уравнения (1) и (2) представляют собой реакции диссоциации HI. В первом случае это обычная реакция первого порядка (очевидно, с термической активацией). Во

втором случае — реакция нулевого порядка, скорость которой не зависит от концентрации HI. Таким уравнением можно, например, изобразить фотохимическую реакцию в приближении полного поглощения излучения системой. В этом случае скорость реакции определяется только интенсивностью излучения и квантовым выходом, которые должны быть включены в эффективную константу скорости.

В уравнении (4) в левой и правой частях присутствует химически неспецифичная (инертная) частица M, роль которой заключается в обмене энергией с реагирующими частицами.

Уравнения (5)–(7) представляют собой альтернативные изображения одной и той же реакции озона с атомарным кислородом. Вариант (6) записан с использованием стехиометрического коэффициента. Вариант (7) демонстрирует использование произвольных словесных обозначений, а не химических формул, как в предыдущих примерах.

Уравнение (8) — абстрактная реакция, в которой вещество A превращается в B. Поскольку использован знак $=0>$, то скорость реакции будет вычислена по выражению нулевого, а не первого порядка, т.е.

$$\begin{aligned} r &= k, \\ d[A]/dt &= -r, \\ d[B]/dt &= r. \end{aligned}$$

Уравнение (9) по смыслу похоже на (8) с той лишь разницей, что вещество A в системе отсутствует и дифференциальное уравнение для него не создается. Вещество B поступает в систему (очевидно, извне) с постоянной скоростью $r = k$.

Комментарии

В колонке «Реакция» кроме собственно уравнений реакций могут находиться комментарии — произвольный текст, обычно содержащий пояснения. Каждая строка комментария должна начинаться с символа '#'. На рис. 4 показан пример кинетической схемы с комментариями.

k(T) = A · exp(-Ea/RT) · (T/298) ⁿ				
Реакция	k или A	Ea	n	k(1100)
# Упрощенная схема пиролиза этана (T = 1100 K).				
# Применима при степени превращения не более 1-2%.				
1 C2H6 = CH3 + CH3	0.127		<input type="checkbox"/>	0.127
2 C2H6 + CH3 = C2H5 + CH4	7.8e+09		<input type="checkbox"/>	7.8e+09
3 C2H5 = C2H4 + H	4.1e+05		<input type="checkbox"/>	4.1e+05
4 C2H6 + H = C2H5 + H2	1.5e+12		<input type="checkbox"/>	1.5e+12
5 CH3 + C2H5 = C3H8	3.2e+13		<input type="checkbox"/>	3.2e+13
6 C2H5 + C2H5 = C4H10	4e+12		<input type="checkbox"/>	4e+12
# Следующие три реакции менее важны,				
# их можно исключить.				
7 C2H6 = C2H4 + H2	1.91		<input type="checkbox"/>	1.91
8 CH3 + H2 = CH4 + H	3e+12		<input type="checkbox"/>	3e+12
9 C2H6 = C2H5 + H	0.00033		<input type="checkbox"/>	0.00033

Рис. 4. Использование комментариев

Знак комментария можно также использовать, чтобы временно исключить из рассмотрения какую-либо реакцию, не удаляя ее физически из введенной схемы. Достаточно вставить перед уравнением символ '#', и реакция с точки зрения программы превратится в комментарий, т.е. в текст, не подлежащий анализу. Однако при этом изменится нумерация ниже лежащих уравнений, так как программа не нумерует строки

комментариев. Удобнее пользоваться специальным механизмом исключения данных (меню «Правка → Исключить»), который оставляет нумерацию неизменной. Подробнее об этом сказано в разделе 1.5.

Задание констант скорости

Для константы скорости реакции можно задать либо численное значение самой константы k , либо значения параметров A , E_a , n расширенного уравнения Аррениуса

$$k(T) = A \cdot (T / 298.15)^n \cdot e^{-E_a / RT}.$$

(Такая форма принята во многих современных справочниках и базах данных, и в частности, в NIST Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>).

При этом, если хотя бы для одной константы скорости указаны аррениусовские параметры, то в наборе исходных данных задачи должна быть определена температура (по умолчанию принимается $T = 298.15$ К).

Если задается непосредственное значение константы скорости, то его следует ввести в колонке под заголовком « k или A » (см. рис. 1), а поля в колонках « E_a » и « n » оставить пустыми. Пустая ячейка воспринимается как нулевое значение соответствующего параметра.

Правее аррениусовских параметров имеется узкая колонка без заголовка. В этой колонке отмечают те константы скорости, которые следует оптимизировать в процессе решения обратной кинетической задачи.

В самой правой колонке на вкладке «Механизм» (под заголовком « $k(T)$ », где в качестве T подставлено конкретное значение температуры) программа показывает действующее значение константы скорости. Это поле недоступно для редактирования.

1.2. Ввод начальных концентраций и модификация модели

По заданному набору реакций программа составляет систему дифференциальных уравнений, являющуюся математической моделью рассматриваемого процесса. Чтобы увидеть эти уравнения, необходимо перейти на вкладку «Модель» (см. рис. 5).

Задание начальных концентраций

В левой части вкладки «Модель» находится список веществ, составленный программой во время анализа кинетической схемы. В уравнениях модели концентрации веществ обозначены буквой C с порядковым номером; эти обозначения показаны слева от названий веществ. Рядом с названиями находятся поля для ввода начальных концентраций. По умолчанию все концентрации приняты равными нулю.

Модификация уравнений математической модели

Стандартную математическую модель, построенную программой, при необходимости можно изменить или дополнить. Разрешены изменения следующих типов:

1. Дифференциальное уравнение для концентрации i -го вещества $dC_i/dt = F_i(C_1, \dots, C_n)$ можно заменить алгебраическим уравнением $F_i(C_1, \dots, C_n) = 0$ при сохранении формы функции F_i . Это соответствует введению приближения квазистационарных концентраций для данного вещества.

2. Дифференциальное уравнение для концентрации i -го вещества можно заменить явным алгебраическим выражением $C_i = f_i(C_1, \dots, C_n)$, где f_i — функция произвольного вида.

3. Можно добавить к списку веществ дополнительные реагенты, не входящие в уравнения реакций. Для концентраций этих веществ можно использовать либо диффе-

рещиальное уравнение $dC_i/dt = 0$ (т.е. $C_i = C_i(0) = \text{const}$), либо явное выражение в соответствии с п. 2.

Примеры применения всех трех вариантов модификации уравнений рассмотрены в описании модели термического разложения озона (см. «Практикум по физической химии: Кинетика и катализ. Электрохимия» под ред. В.В. Лунина и Е.П. Агеева. М., Изд. центр «Академия», 2012, сс. 70-102). Файлы данных для этой задачи находятся в папке examples.

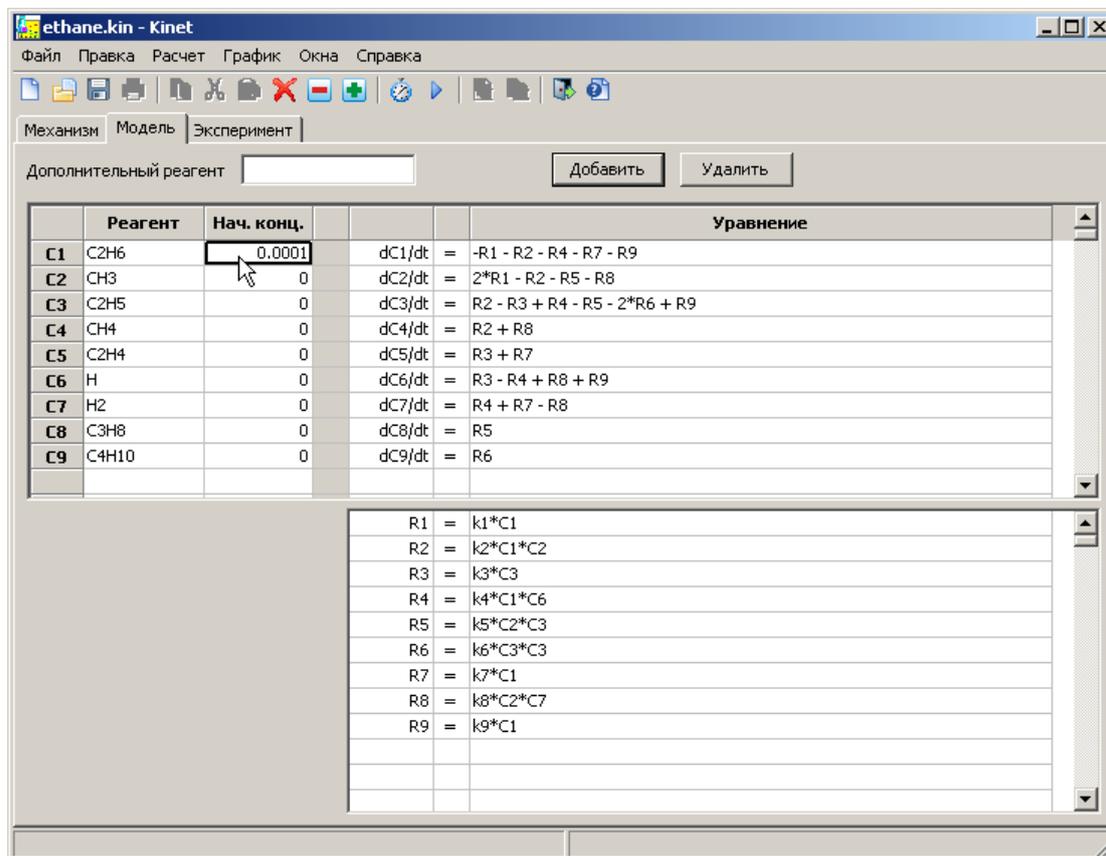


Рис. 5. Математическая модель для схемы, показанной на рис. 4. Ввод начальных концентраций.

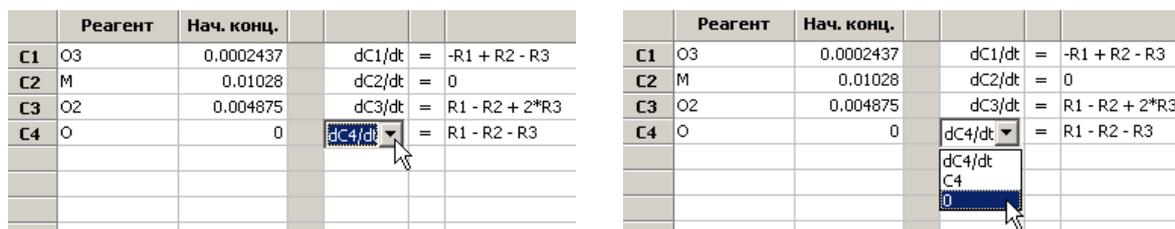


Рис. 6. Модификация уравнений модели. Введение приближения квазистационарных концентраций.

Чтобы ввести приближение квазистационарных концентраций для i -го вещества (заменить дифференциальное уравнение алгебраическим, как указано в п. 1), дважды щелкните левой кнопкой мыши в ячейке с левой частью уравнения, где находится обозначение производной dC_i/dt . Появится раскрывающийся список возможных вариантов левой части уравнения (см. левую часть рис. 6). Откройте список (щелкнув кнопкой мыши еще раз) и выберите вариант «0» (см. правую часть рис. 6).

Примечание. Для активизации элемента управления можно сделать на ячейке таблицы двойной щелчок либо два одиночных щелчка левой кнопкой мыши.

Чтобы заменить дифференциальное уравнение явным выражением для концентрации (модификация уравнения в соответствии с п. 2), вначале измените форму левой части уравнения, как описано выше, выбрав из списка вариант « C_i ». После этого правая часть уравнения станет доступной для редактирования, и вы сможете ввести туда любое желаемое выражение. В выражение могут входить переменные t (время), T (температура) и концентрации реагентов, обозначая их либо буквой C с номером, либо названием реагента в квадратных скобках. Например, концентрацию этана в модели, изображенной на рис. 5, можно обозначить $C1$ или $[C_2H_6]$. Используются стандартные знаки арифметических операций: $+$, $-$, $*$, $/$ (сложение, вычитание либо изменение знака, умножение, деление). Операцию возведения в степень можно обозначить $^$ (как в Бейсике или в таблице Excel) либо $**$ (как в Фортране). Действуют обычные правила старшинства операций и управления последовательностью действий с помощью круглых скобок.

В выражениях можно пользоваться стандартными математическими функциями: $abs(x)$ ($|x|$), $sqrt(x)$ (\sqrt{x}), $pow(x, y)$ (x^y), $exp(x)$ (e^x), $exp10(x)$ (10^x), $log(x)$ или $ln(x)$ (натуральный логарифм), $log10(x)$ или $lg(x)$ (десятичный логарифм), тригонометрические функции $sin(x)$, $cos(x)$, $tan(x)$ или $tg(x)$ (аргумент в радианах), гиперболические функции $sinh(x)$, $cosh(x)$, $tanh(x)$, обратные тригонометрические функции $arcsin(x)$ или $asin(x)$, $arccos(x)$ или $acos(x)$, $arctan(x)$, $atan(x)$ или $arctg(x)$ (значение функции в радианах), $atan2(x, y)$ ($arctg(y/x)$), $rad(x)$ (перевод x из градусов в радианы), $deg(x)$ (перевод x из радианов в градусы), $min(x, y)$ (минимальное из двух значений), $max(x, y)$ (максимальное из двух значений).

Для удобства определен также набор математических и физических констант, названия которых начинаются с символа $\$$: $\$pi$ (число π), $\$srpi$ ($\sqrt{\pi}$), $\$e$ (число e), $\$ln2$ ($\ln 2$), $\$ln10$ ($\ln 10$), $\$lge$ ($\lg e$), $\$sr2$ ($\sqrt{2}$), $\$sr3$ ($\sqrt{3}$), $\$deg$ ($\pi/180$), $\$rad$ ($180/\pi$), $\$R$ или $\$Rj$, $\$Rc$, $\$Rla$ (газовая постоянная R в Дж/моль·К, кал/моль·К и л·атм/моль·К, соответственно), $\$k$ (постоянная Больцмана), $\$Na$ (число Авогадро).

Примечание. В случае замены дифференциального уравнения алгебраическим (в любом из двух вариантов) нет необходимости задавать начальную концентрацию. Программа самостоятельно вычислит ее по заданному алгебраическому уравнению.

Чтобы включить в модель дополнительный реагент (п. 3), введите в поле «Дополнительный реагент» (см. рис. 5) название добавляемого вещества. После этого нажмите кнопку «Добавить». Новое вещество появится в нижней части списка веществ и для него будет сформировано дифференциальное уравнение $dC_i/dt = 0$. Далее можно ввести начальную (постоянную) концентрацию вещества либо заменить дифференциальное уравнение явным выражением для концентрации, как описано в предыдущем пункте.

Чтобы удалить из модели добавленный реагент, нужно ввести его название в поле «Дополнительный реагент» (можно для этого щелкнуть левой кнопкой мыши на названии реагента в левом столбце таблицы) и нажать кнопку «Удалить».

1.3. Ввод экспериментальных кинетических кривых

Экспериментальные кинетические кривые необходимы для решения обратной кинетической задачи. Кроме того, экспериментальные кривые можно использовать для сравнения с результатами расчета при решении прямой задачи.

Экспериментальные кривые задаются на вкладке «Эксперимент» (рис. 7). Ввод данных возможен после того, как определена модель (составлен список веществ).

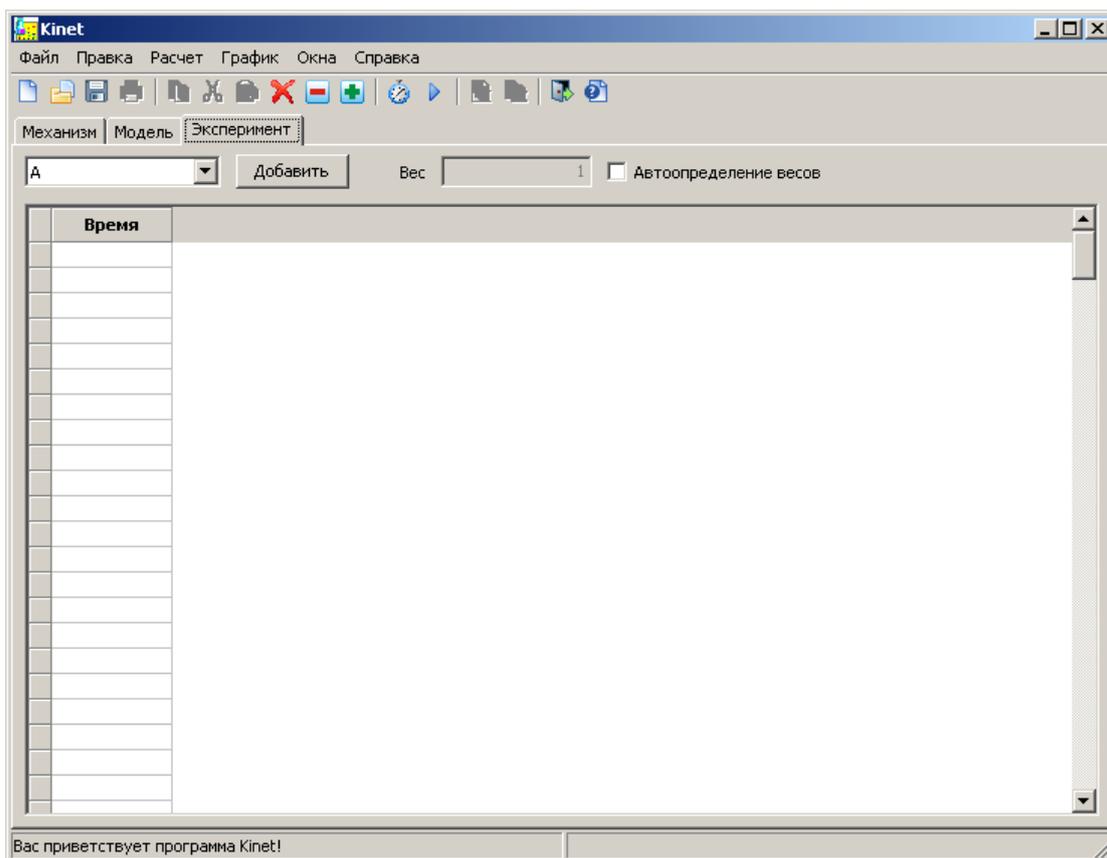


Рис. 7. Вкладка «Эксперимент»

Прежде всего необходимо создать столбцы таблицы для кинетических кривых, которые будут заданы. Откройте список веществ в левом верхнем углу вкладки и выберите в нем нужное название. Затем нажмите кнопку «Добавить». В таблице появится столбец для выбранного вещества. Если необходимо, добавьте таким же способом столбцы для других веществ. После этого можно вводить экспериментальные точки (рис. 8).

Если для какого-то момента времени на кривой отсутствует экспериментальная точка, то соответствующую ячейку таблицы можно оставить пустой.

Допускается задание нескольких кривых для одного и того же вещества (например, эксперимент проводился несколько раз). В дальнейшем для конкретного расчета можно взять одну кривую, а остальные кривые скрыть с помощью механизма временного исключения данных (меню «Правка → Исключить»). Можно также временно исключать отдельные точки на кривой или некоторые моменты времени для всех кривых.

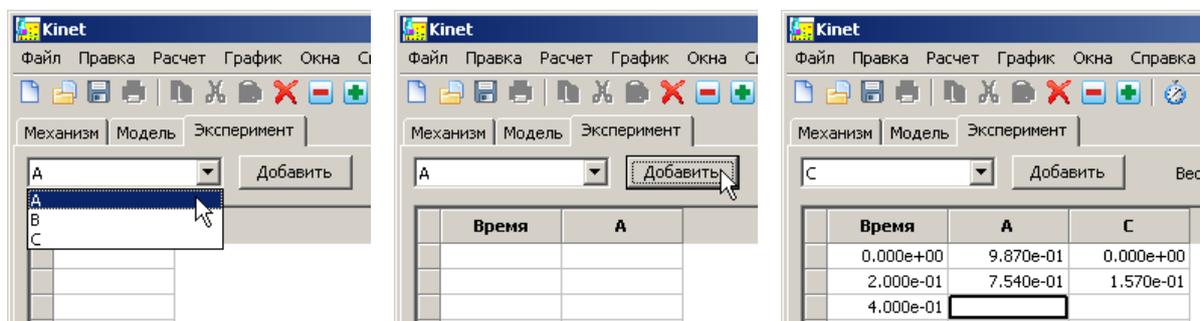


Рис. 8. Ввод экспериментальных кинетических кривых.

Если задано несколько экспериментальных кривых, то при решении обратной задачи отклонения рассчитанных концентраций от экспериментальных значений для раз-

ных кривых учитываются со своими весовыми множителями. Это делается для того, чтобы уравнивать вклады от разных кривых в общую сумму квадратов отклонений, если концентрации разных веществ различаются по порядку величины. Программа может самостоятельно выбрать весовые множители, либо пользователь задает их по своему усмотрению, чтобы повысить значимость какой-то кривой по сравнению с другими.

Для автоматического определения весовых множителей программой следует поставить галочку в переключателе «Автоопределение весов» (рис. 9). В этом случае весовой множитель для кривой будет обратно пропорциональным среднеквадратичной величине концентраций в заданных экспериментальных точках.

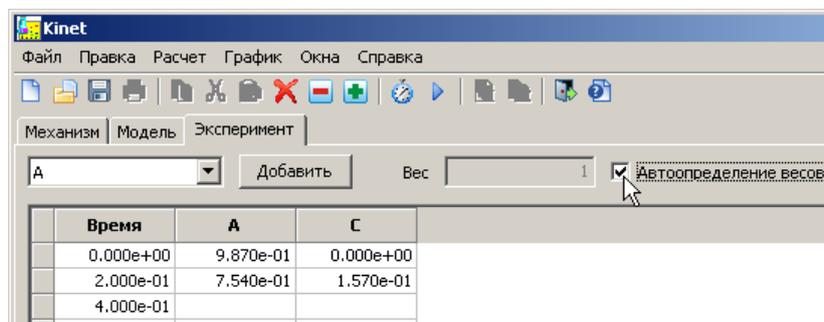


Рис. 9. Режим автоматического определения весовых множителей.

Если вы хотите задать свои значения весовых множителей, нужно выключить режим автоопределения (убрать отметку в переключателе). После этого выберите кривую, щелкнув левой кнопкой мыши на заголовке соответствующего столбца таблицы, и в поле «Вес» введите значение весового множителя для этой кривой (рис. 10). По умолчанию при отключенном режиме автоопределения весовые множители принимаются равными единице.

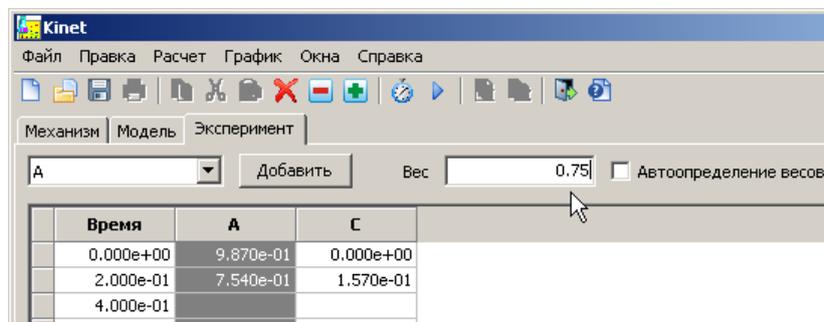


Рис. 10. Задание весовых множителей пользователем.

Если в таблице нет одноименных столбцов, т.е. кривая однозначно определяется названием вещества, то указать кривую для ввода весового множителя можно также, выбрав вещество из списка в левом верхнем углу вкладки.

1.4. Задание условий реакции и режима вывода результатов

Если в исходных данных задачи определена температурная зависимость констант скорости, т.е. заданы параметры уравнения Аррениуса, то необходимо указать температуру, при которой моделируется ход реакции.

Для задания условий реакции, а также режима вывода результатов расчета (о котором речь пойдет чуть позже), нужно выбрать в меню пункт «Расчет → Режим» либо нажать соответствующую кнопку на панели инструментов (см. рис. 11).



Рис. 11. Меню «Расчет» и кнопка «Режим» на панели инструментов.

При этом на экране появится диалоговая панель, показанная на рис. 12.

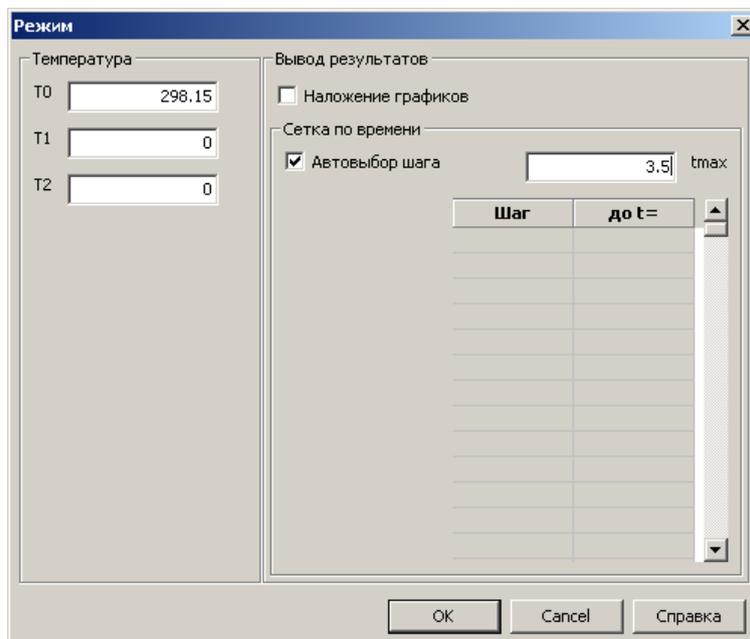


Рис. 12. Панель задания условий реакции и режима вывода результатов.

Задание температурного режима

Программа Kinet позволяет проводить расчет для изотермических условий, а также при постепенном нагреве или охлаждении системы по линейному или квадратичному закону. В общем случае зависимость температуры от времени задается в виде

$$T(t) = T_0 + T_1 t + T_2 t^2,$$

где T_0 , T_1 и T_2 — постоянные коэффициенты. При $T_1 = T_2 = 0$ имеем изотермический режим (температура T_0); при $T_1 \neq 0$, $T_2 = 0$ — нагрев/охлаждение по линейному закону.

По умолчанию в программе задан изотермический режим при стандартной температуре 298.15 К ($T_0 = 298.15$, $T_1 = 0$, $T_2 = 0$).

Если ни для одной константы скорости не заданы аррениусовские параметры, то результаты расчета не зависят от температуры. В этом случае температура может быть произвольной (например, можно оставить значение по умолчанию).

Режим вывода результатов

При численном интегрировании дифференциальных уравнений модели решение имеет дискретный характер, т.е. выглядит как таблица значений концентраций в заданные моменты времени на ограниченном отрезке $[0, t_{\max}]$. Говорят, что решение получено на некоторой сетке, которая может быть как равномерной, так и неравномерной.

В программе предусмотрено два способа задания сетки. Первый, более простой, требует задать только протяженность отрезка интегрирования t_{\max} . На этом отрезке строится равномерная сетка моментов времени, причем ее шаг определяется автомати-

чески. Второй способ предусматривает непосредственное задание сетки пользователем; на количество точек и их распределение никаких ограничений не накладывается.

Первому способу, используемому по умолчанию, соответствует режим «Автовывбор шага» (см. рис. 12). В этом случае достаточно ввести в поле « t_{\max} » конечный момент времени. Программа строит на отрезке $[0, t_{\max}]$ равномерную сетку, содержащую около 250 точек. Шаг сетки корректируется таким образом, чтобы моменты времени выражались достаточно круглыми цифрами, так что фактическое количество точек может оказаться несколько больше или меньше, чем 250.

Чтобы использовать второй способ задания сетки, необходимо выключить режим «Автовывбор шага». При этом становится доступной расположенная ниже таблица для ввода произвольной сетки (см. рис. 13). Сетка состоит из последовательно идущих сегментов, на каждом из которых точки расположены с постоянным шагом. Для каждого сегмента в строке таблицы задают шаг сетки и конечную точку. Начальной точкой первого сегмента является момент времени 0; для остальных сегментов начальная точка совпадает с конечной точкой предыдущего сегмента.

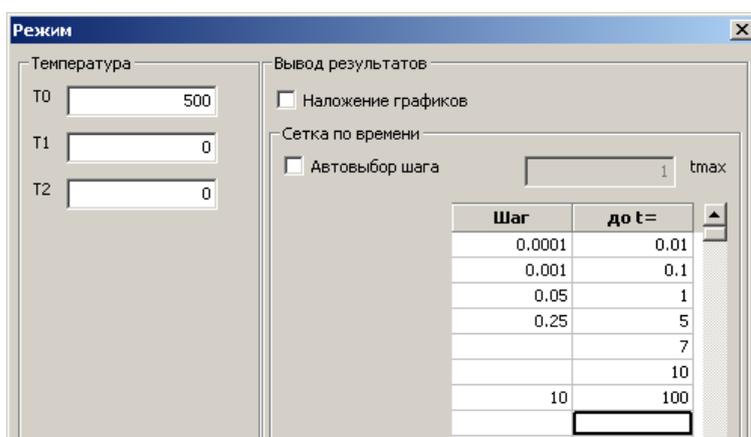


Рис. 13. Задание произвольной неравномерной сетки вывода решений.

Если шаг не указан, он принимается равным длине сегмента; тогда сегмент содержит только одну точку (конечную).

На рис. 13 приведен пример задания неравномерной сетки, состоящей из 7 сегментов. На отрезке от 0 до 0.01 точки идут с шагом 0.0001; от 0.01 до 0.1 — с шагом 0.001; от 0.1 до 1 — с шагом 0.05; от 1 до 5 — с шагом 0.25; далее идут две одиночные точки 7 и 10 (сегменты с одной точкой); наконец, на отрезке от 10 до 100 точки идут с шагом 10.

При решении прямой кинетической задачи программа выводит результат в численной форме (в виде таблицы концентраций на заданной сетке) и одновременно в виде графика кинетических кривых. Если решаются несколько задач, то программа по умолчанию строит для каждого решения отдельный график. Однако, иногда бывает нужно изобразить результаты нескольких решений на общем графике, например, чтобы сравнить поведение кинетических кривых при разных вариантах кинетической схемы либо разных значениях констант скорости. Для этой цели предусмотрен режим «Наложение графиков» (см. рис. 14).

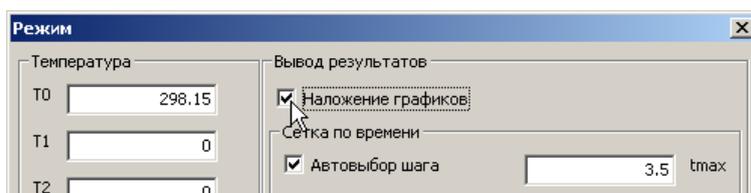


Рис. 14. Включение режима вывода нескольких решений на общий график.

Чтобы можно было различить кривые, принадлежащие разным решениям, они на общем графике изображаются линиями разной толщины.

В программе также имеются более гибкие средства управления графиками, которые позволяют отображать одни и те же результаты на нескольких графиках в разных масштабах, в линейных и логарифмических координатах, а также строить фазовые портреты. Подробности см. в разделе «Работа с графиками».

1.5. Временное исключение данных

Программа позволяет временно исключать из рассмотрения отдельные элементы данных, не удаляя их физически из описания задачи. В частности, можно исключать из кинетической схемы отдельные реакции, а из экспериментальных данных — отдельные точки или кинетические кривые целиком. Для того, чтобы исключить какой-либо элемент, его нужно вначале выделить щелчком левой кнопки мыши, а затем выбрать в меню пункт «Правка → Исключить» либо нажать соответствующую кнопку на панели инструментов (рис. 15). У исключенных элементов фон изображения меняется на светло-серый (рис. 16).

Исключенный элемент можно вновь включить в данные, выделив его мышью и выбрав затем пункт меню «Правка → Включить» или нажав соответствующую кнопку на панели инструментов (рис. 17). В меню «Правка» имеется также пункт «Включить все», который позволяет отменить все ранее сделанные исключения на текущей вкладке. При этом не требуется предварительно выделять исключенные элементы данных.

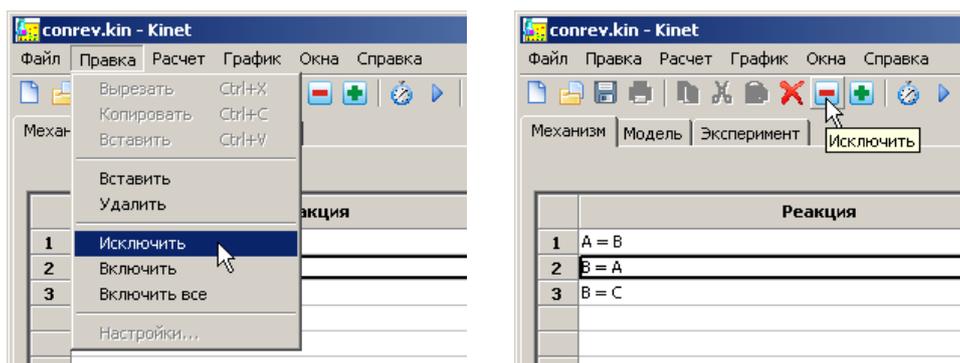


Рис. 15. Временное исключение реакции с помощью меню (слева) и панели инструментов (справа).

k(T) = A · exp(-Ea/RT) · (T/298) ⁿ					
	Реакция	k или A	Ea	n	k(298.15)
1	A = B	4.5		<input type="checkbox"/>	4.5
2	B = A	0.8		<input type="checkbox"/>	0.8
3	B = C	1.2		<input type="checkbox"/>	1.2

Рис. 16. Кинетическая схема с исключенной реакцией.

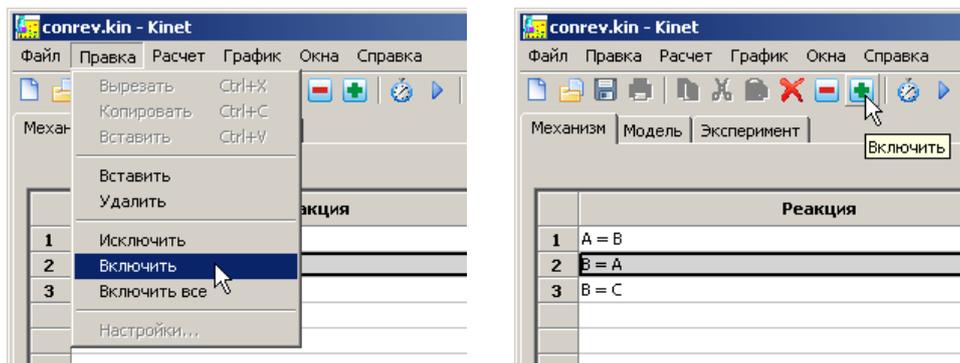


Рис. 17. Включение ранее исключенной реакции с помощью меню (слева) и панели инструментов (справа).

На вкладке экспериментальных данных можно исключать отдельные точки. Для этого следует выделять мышью индивидуальные ячейки таблицы. Чтобы исключить какой-то момент времени из всех кривых, нужно выделить целиком строку таблицы. Это делается щелчком левой кнопки мыши на заголовке строки. Чтобы исключить целиком кинетическую кривую, выделяют столбец таблицы щелчком на его заголовке.

2. Решение прямой кинетической задачи

Чтобы решить прямую кинетическую задачу, необходимо выполнить следующие шаги:

1. На вкладке «Механизм» ввести кинетическую схему (набор реакций) и задать константы скорости.

2. Перейти на вкладку «Модель» и ввести начальные концентрации. При необходимости ввести дополнительные вещества и/или изменить некоторые уравнения, как описано в п. 1.2.

3. Через меню «Расчет → Режим» или кнопкой на панели инструментов открыть диалоговую панель условий реакции и режима вывода результатов (рис. 12). Задать температуру, сетку вывода численного решения и режим наложения графиков, как описано в п. 1.4.

Вместо пп. 1-3 можно загрузить ранее сохраненные исходные данные из файла.

4. Выбрать тип решаемой задачи (прямая или обратная) в меню «Расчет». По умолчанию установлен вариант «Прямая задача».

5. Запустить расчет. Для этого есть три возможности: через меню «Расчет → Старт», кнопкой на панели инструментов или «горячей» клавишей F5 (см. рис. 18)

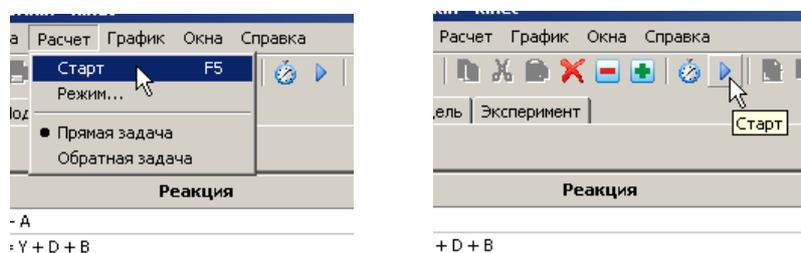


Рис. 18. Запуск расчета с помощью меню (слева) или панели инструментов (справа).

6. По окончании расчета в главном окне появляются две новые вкладки: «Решение 1» и «График 1». На первой из них представлены результаты в численной форме, на второй изображены кинетические кривые.

Далее можно внести какие-либо изменения в данные (изменить температуру, начальные концентрации, добавить или исключить некоторые реакции и т.п.) и повторно запустить расчет. Результаты появятся на вкладках «Решение 2» и «График 2», если режим наложения графиков выключен. Если же наложение графиков включено, то новые кривые появятся на предыдущем графике.

Результаты нумеруются по порядку: Решение 1, Решение 2 и т.д., причем эта сквозная нумерация продолжается на протяжении всего сеанса работы с программой, даже если какие-то вкладки с результатами были закрыты.

Численные результаты расчета можно экспортировать в другие программы в виде текстовых файлов либо файлов в формате CSV (Comma Separated Values). Последний вариант наиболее удобен для переноса данных в электронную таблицу Excel.

3. Работа с графиками

Автоматически получаемые графики не всегда достаточно наглядны и часто требуют изменения масштаба, исключения некоторых кривых и тому подобных действий. Кроме того, бывает сложно понять, какому веществу принадлежит та или иная кривая. Меню «График» позволяет посмотреть обозначения кривых (пункт «Показать обозначения»), выполнить разнообразные действия, управляющие содержанием и формой отображения данных (пункт «Формат»), а также создать новый график на основе уже выполненных расчетов (пункт «Новый график»), например, представить те же результаты не в линейных, а в логарифмических координатах, изобразить фазовый портрет реакции (связь между концентрациями двух веществ), соединить на одном графике результаты нескольких расчетов более гибким образом, чем это позволяет делать режим наложения.

Помимо главного меню программы можно вызвать контекстное меню управления графиком, щелкнув правой кнопкой мыши. В контекстном меню присутствуют пункты «Показать обозначения», «Добавить решение», «Убрать решение» и «Формат графика». Первый и последний из них выполняют те же действия, что и соответствующие пункты в главном меню. Два других пункта позволяют менять состав данных на графиках, объединяющих результаты нескольких расчетов.

3.1. Обозначения кривых

Пункт меню «График → Показать обозначения» открывает вспомогательное окно, в котором показаны названия веществ и цвет соответствующих кривых на графике (рис. 19).

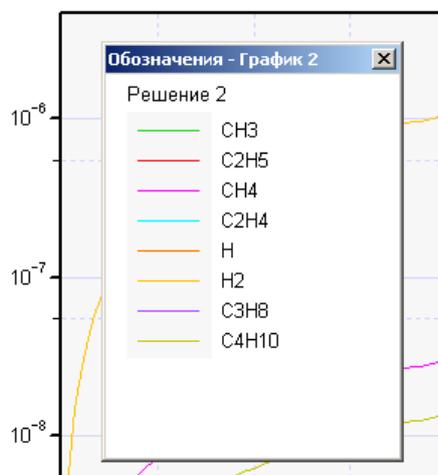


Рис. 19. Окно с обозначениями кривых.

Бывают более сложные случаи, когда таких обозначений недостаточно. Например, иногда кривые накладываются друг на друга. Кроме того, близкие цвета линий не всегда удается уверенно различить. Поэтому в программе предусмотрено получение информации о кривых непосредственно на графике. Достаточно привести курсор мыши на кривую и щелкнуть левой кнопкой — появится прямоугольник с текстом, где указано название вещества (или нескольких веществ, если кривые накладываются) и координаты точки, т.е. время и концентрация:



Рис. 20. Информация о кривых, выводимая по щелчку левой кнопкой мыши. Слева одиночная кривая, справа пересечение двух кривых.

Если в данной точке накладываются более трех кривых, то будет выведена информация о первых трех из них и многоточие, показывающее, что список неполный.

3.2. Управление форматом графика

Через меню «График → Формат» или пункт контекстного меню «Формат графика» открывается панель управления форматом, показанная на рис. 21.

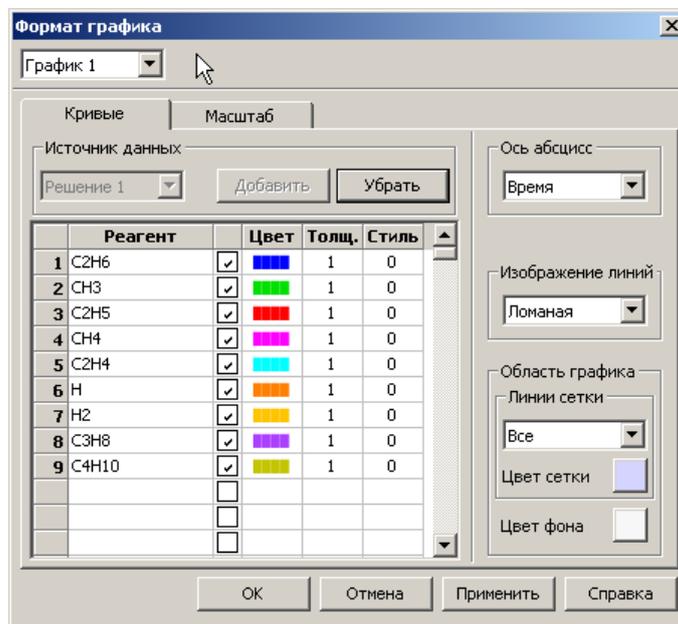


Рис. 21. Панель управления форматом графика. Вкладка «Кривые».

Панель содержит две вкладки: «Кривые» и «Масштаб». На первой из них присутствует список веществ, в котором можно задать цвет, толщину и стиль линии (сплошная, штриховая, пунктир и т.п.). Квадратики с галочками справа от названий веществ указывают, нужно ли отображать данную кривую на графике.

Если на графике представлены результаты нескольких расчетов, то окно со списком веществ и характеристиками кривых соответствует одному из них. Чуть выше, под заголовком «Источник данных» находится раскрывающийся список, в котором можно выбрать то или иное решение. Кнопки «Убрать» и «Добавить» служат для изме-

нения набора источников данных, связанных с данным графиком. Помимо расчетов, источником данных могут служить экспериментальные кривые, если они введены. В отличие от рассчитанных кривых, данные эксперимента отображаются на графике в виде точек.

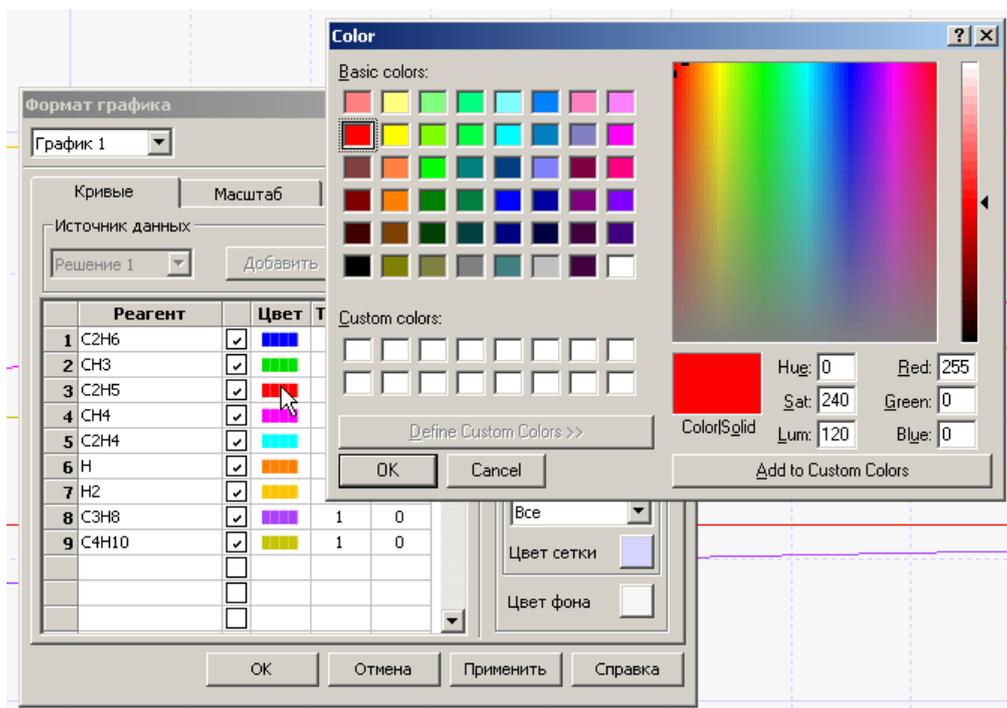


Рис. 22. Изменение цвета кривых.

Цвета линий на графике можно менять. Для этого достаточно сделать двойной щелчок левой кнопкой мыши на цветном прямоугольнике в столбце «Цвет». Открывается стандартная панель для выбора цвета (рис. 22).

В правом верхнем углу вкладки «Кривые» задается величина, связанная с осью абсцисс. По умолчанию это «Время», т.е. на графике изображается зависимость концентраций от времени. Вместо времени из открывающегося списка можно выбрать одно из веществ. В этом случае график будет представлять собой фазовый портрет, т.е. зависимость концентраций других веществ от концентрации выбранного вещества (где время служит параметром).

Ниже можно выбрать способ сглаживания при изображении кривых: ломаная, соединяющая расчетные точки, линейная интерполяция (которая практически равносильна использованию ломаных линий) и кубический сплайн.

Еще ниже выбирается тип сетки (при желании можно ее совсем убрать), а также цвет сетки и цвет фона на графике.

Вторая вкладка, «Масштаб», служит для управления масштабированием кривых (рис. 23 и 24). В верхней половине вкладки задается масштаб для оси абсцисс, в нижней — для оси ординат. Слева находится группа выбираемых параметров, объединенная под названием «Способ масштабирования». Можно выбрать варианты «Авто» и «Ручной». В первом случае программа самостоятельно выбирает масштаб, во втором параметры масштаба задает пользователь. Кроме того, можно выбрать один из двух вариантов шкалы — линейную («Лин.») или логарифмическую («Лог.»).

При автоматическом выборе масштаба оси ординат возможны два способа: определять диапазон значений по всем изображенным кривым либо выбрать наилучший масштаб для какой-то одной кривой (при этом другие кривые могут выйти за пределы области графика или наоборот слиться с осью). Для оси абсцисс такой выбор отсутст-

вует, поскольку она может быть связана только с одной величиной — временем или одной из концентраций. Если на графике представлены результаты нескольких расчетов или расчет и эксперимент, то можно дополнительно указать, по данным какого источника производится автоматический выбор масштаба. По умолчанию используется совокупность данных из всех имеющихся источников.

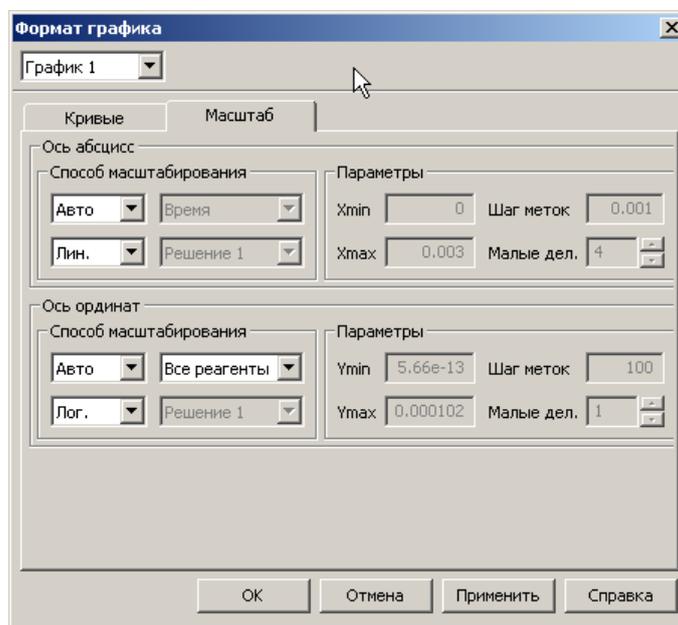


Рис. 23. Управление способом масштабирования.

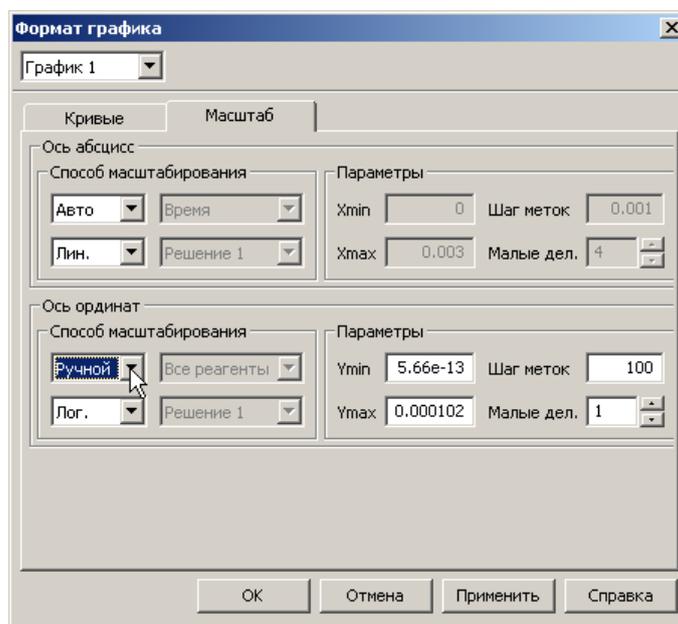


Рис. 24. Ручное задание масштаба.

Если выбрано ручное масштабирование, то параметры масштаба становятся доступны для произвольного изменения. Задаются четыре величины: верхний и нижний пределы значений для данной оси, шаг основных делений, у которых ставятся числовые метки, и количество малых делений между двумя основными. Если пользователь задал противоречивые значения параметров (например, шаг делений больше, чем длина оси), программа их скорректирует. В частности, следует иметь в виду, что при использовании логарифмической шкалы ось координат не может содержать нулевое значение.

4. Решение обратной кинетической задачи

Для решения обратной задачи необходимо задать экспериментальные кинетические кривые на вкладке «Эксперимент» (см. выше п. 1.3 и рис. 7-10). Кроме того, на вкладке «Механизм» нужно отметить константы скорости, подлежащие оптимизации:

$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (T/298)^n$				
к или А	E_a	n	<input type="checkbox"/>	k(298.15)
1			<input checked="" type="checkbox"/>	1
10			<input checked="" type="checkbox"/>	10

Рис. 25. Задание оптимизируемых констант скорости.

Тип решаемой задачи задается в меню «Расчет»; необходимо там отметить пункт «Обратная задача». После этого можно запустить расчет точно так же, как и в случае прямой задачи, т.е. через меню «Расчет → Старт», соответствующей кнопкой на панели инструментов или «горячей» клавишей F5.

По окончании расчета в главном окне программы появляется вкладка «Обратная задача» с результатами. По умолчанию результаты представлены в краткой форме (рис. 26, слева); а если пометить галочкой пункт «Показать подробно», то будет показана дополнительная информация (рис. 26, справа).

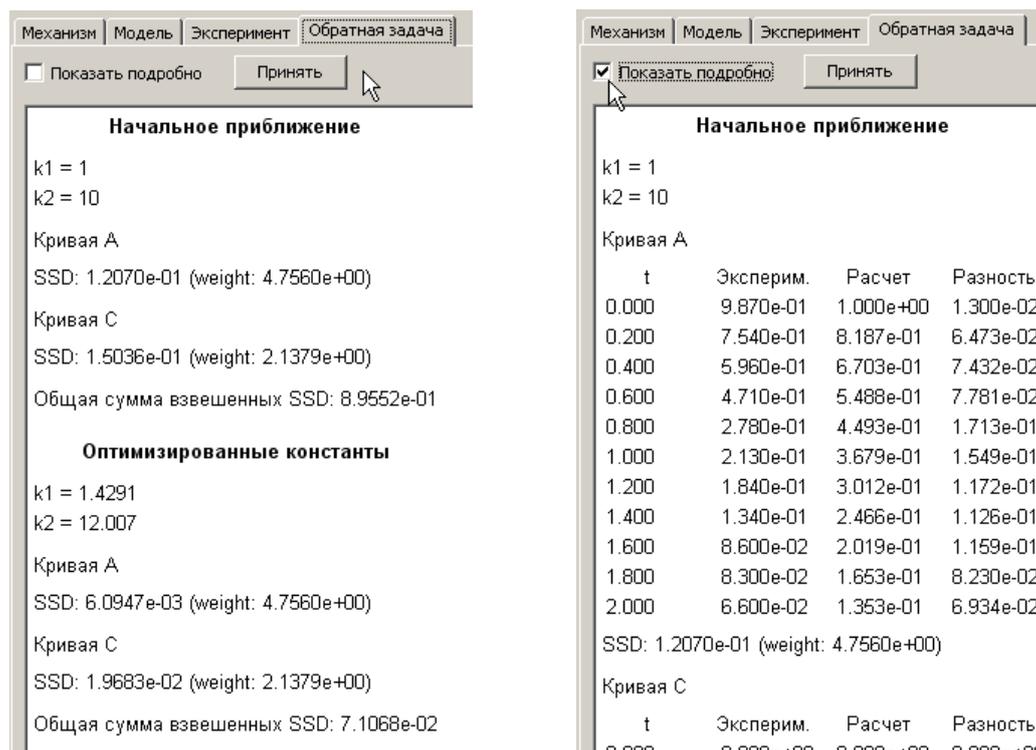


Рис. 26. Краткая и подробная формы вывода результатов решения обратной задачи.

Результаты в краткой форме содержат только значения констант скорости (исходные и оптимизированные) и суммы квадратов отклонений (SSD, Sum of Squared Deviations). Если в расчете использованы экспериментальные данные по нескольким кинетическим кривым, то приводится сумма квадратов отклонений для каждой кривой в отдельности (вместе с соответствующими весовыми множителями) и общая сумма SSD, умноженных на весовые коэффициенты, которая и является минимизируемой величиной.

В расширенную форму результатов добавлено поточечное сопоставление рассчитанных и экспериментальных концентраций.

Кнопка «Принять», расположенная над таблицей результатов, позволяет перенести найденные значения констант скорости на вкладку «Механизм» и использовать их для последующего решения прямой задачи. При этом исходные (неоптимизированные) константы скорости запоминаются, а название кнопки «Принять» меняется на «Вернуть». При ее повторном нажатии произойдет обмен данных и будут восстановлены прежние значения констант скорости. Благодаря этому можно решить два варианта прямой задачи — с исходными и оптимизированными константами — и наглядно сравнить результаты.

В отличие от прямых задач, для которых может быть создано много вкладок с результатами, программа Kinet пользуется единой вкладкой для всех обратных задач. Поэтому решение нового варианта обратной задачи уничтожает предыдущие результаты (однако их можно сохранить путем экспорта в текстовый файл).

5. Хранение данных в файлах и экспорт результатов

5.1. Использование файлов с исходными данными

Исходные данные задачи (набор реакций, нестандартные уравнения модели, условия процесса, экспериментальные кривые) можно сохранять в файлах. Для этого используются пункты меню «Файл»: «Открыть», «Сохранить», «Сохранить как...» и «Закрыть». Файлы данных для программы Kinet имеют расширение .kin.

Данные хранятся в простом текстовом формате; при необходимости в них можно вносить изменения с помощью любого текстового редактора, например Notepad. (Однако текстовые процессоры вроде Word для этого не годятся!)

Программа Kinet для Windows может также читать файлы данных, созданные в программе Kinet для DOS. Для этого при открытии файла (меню «Файл → Открыть») нужно выбрать тип данных «Данные Kinet для DOS». Прочитав данные в старом формате, можно тут же сохранить их как данные Kinet для Windows и таким образом выполнить конвертацию. Следует, однако, иметь в виду, что в Kinet для DOS не задавались аррениусовские параметры констант скорости и температура, поэтому данные в старом формате не содержат подобной информации.

5.2. Экспорт результатов расчета

Программа Kinet позволяет экспортировать информацию о задаче и результаты решения прямой и обратной задачи в виде простого текста; кроме того, кинетические кривые в численной форме могут экспортироваться в формате CSV (в двух вариантах, отвечающих английской и русской локализациям).

Экспорт результатов в графических форматах (tiff и png) в текущей версии программы невозможен; его планируется реализовать в будущем.

Для экспорта исходных данных и результатов расчета используется пункт меню «Файл → Экспорт». Экспортируются данные с той вкладки, которая открыта в данный момент. С любой из трех первых вкладок («Механизм», «Модель» и «Эксперимент») производится вывод одного и того же набора данных, включающего полное описание задачи. Формат данных — plain text ASCII (в комментариях могут присутствовать буквы русского алфавита в кодировке cp1251).

То же самое относится к экспорту результатов решения обратной кинетической задачи. Результаты всегда записываются в файл в полной форме, независимо от режима просмотра, включенного на вкладке «Обратная задача». Результатам предшествует список реакций и начальные концентрации веществ.

Результаты решения прямой задачи (с вкладок с заголовками вида «Решение i », где i — номер) могут экспортироваться как в виде обычного текста, так и в формате CSV. В первом случае в начале файла помещаются условия задачи (реакции и начальные концентрации), а в формате CSV выводится только таблица чисел — рассчитанные кривые.

Формат экспорта можно выбрать в диалоговой панели, которая открывается через меню «Файл → Экспорт». Доступны три варианта: «Все файлы (*.*)», «Файлы CSV(en) (*.csv)» и «Файлы CSV(ru) (*.csv)». Первый вариант соответствует выводу в форме обычного текста, второй — CSV по англо-американскому стандарту (в числах целая часть отделяется от дробной точкой, а числа друг от друга — запятой), третий — CSV по русскому стандарту (разделитель целой и дробной части — запятая, разделитель между числами — точка с запятой). Если вы используете Excel со стандартными русскими настройками, то экспортировать данные из Kinet нужно в формате CSV(ru).