

1. Начало работы

После запуска программы Kinet на экране появляется 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».

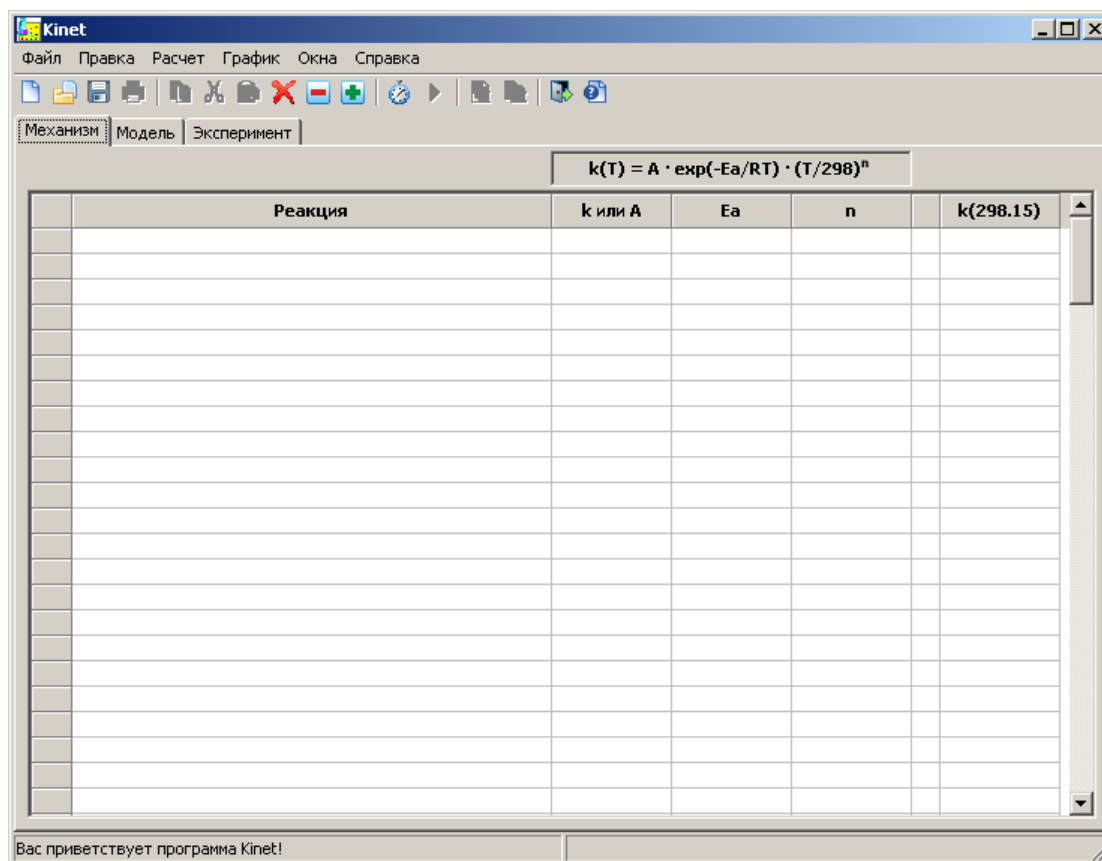


Рис. 1. Главное окно программы Kinet с вкладкой «Механизм».

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).

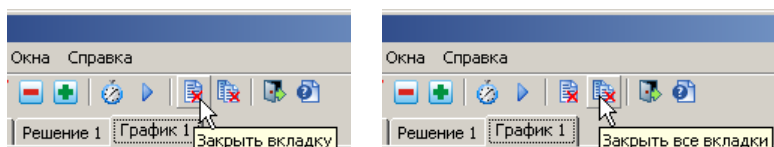


Рис. 2. Кнопки для закрытия ненужных вкладок

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.

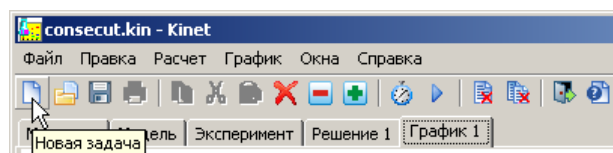


Рис. 3. Кнопка «Новая задача»

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, т.е. product, Product и PRODUCT — три разных названия. Длина названий произвольна.
- Количество реагирующих частиц в левой части уравнения реакции не может быть больше трех.
- Количество продуктов в правой части уравнения реакции — не более четырех.
- Разрешается использовать целочисленные стехиометрические коэффициенты (с учетом упомянутых выше ограничений на количество реагентов).
- Левая и правая части уравнения разделяются знаком ‘=’. Допустимо также использовать комбинацию ‘=>’ (как знак стрелки), хотя она после анализа уравнения будет автоматически заменена знаком ‘=’. Кроме того, могут быть использованы три специальных комбинации ‘=0>’, ‘=p>’ и ‘=r>’, которые обозначают соответственно реакцию нулевого порядка, фотохимическую и радиационно-химическую реакции.
- В левой и правой частях уравнения вещества отделяются 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 =>, =p> и т.п.) не допускаются.

Примеры возможной записи реакций:

1. $\text{HI} = \text{H} + \text{I}$
2. $\text{HI} =\text{p}> \text{H} + \text{I}$
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. $\text{Ozone} + \text{Atom} = 2 \text{Molecule}$
8. $\text{A} =\text{0}> \text{B}$
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 — фотохимическая реакция, в выражение скорости которой входит (помимо концентрации HI) интенсивность излучения, и константа скорости имеет соответствующую размерность.

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.

$$r = k,$$

$$d[A]/dt = -r,$$

$$d[B]/dt = r.$$

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. Для временного исключения реакций удобнее пользоваться специальным механизмом (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

$$k(T) = A \cdot (T/298)^n \cdot e^{-E_a/RT}.$$

(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 ячейках этой колонки отмечаются 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.

Следует иметь в виду, что при внесении любых изменений в кинетическую схему программа заново составляет дифференциальные уравнения модели. При этом прежнее содержимое вкладки «Модель» не сохраняется. Поэтому всякий раз после того, как менялись уравнения реакций, следует повторно задать начальные концентрации.

Примечание. Изменение численных значений констант скорости не является изменением кинетической схемы и не приводит к сбросу начальных концентраций.

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 для данного вещества приближения квазистационарных концентраций.

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

Пример применения модификаций пп. 2 и 3 см. в описании модели термического разложения озона (раздел ???).

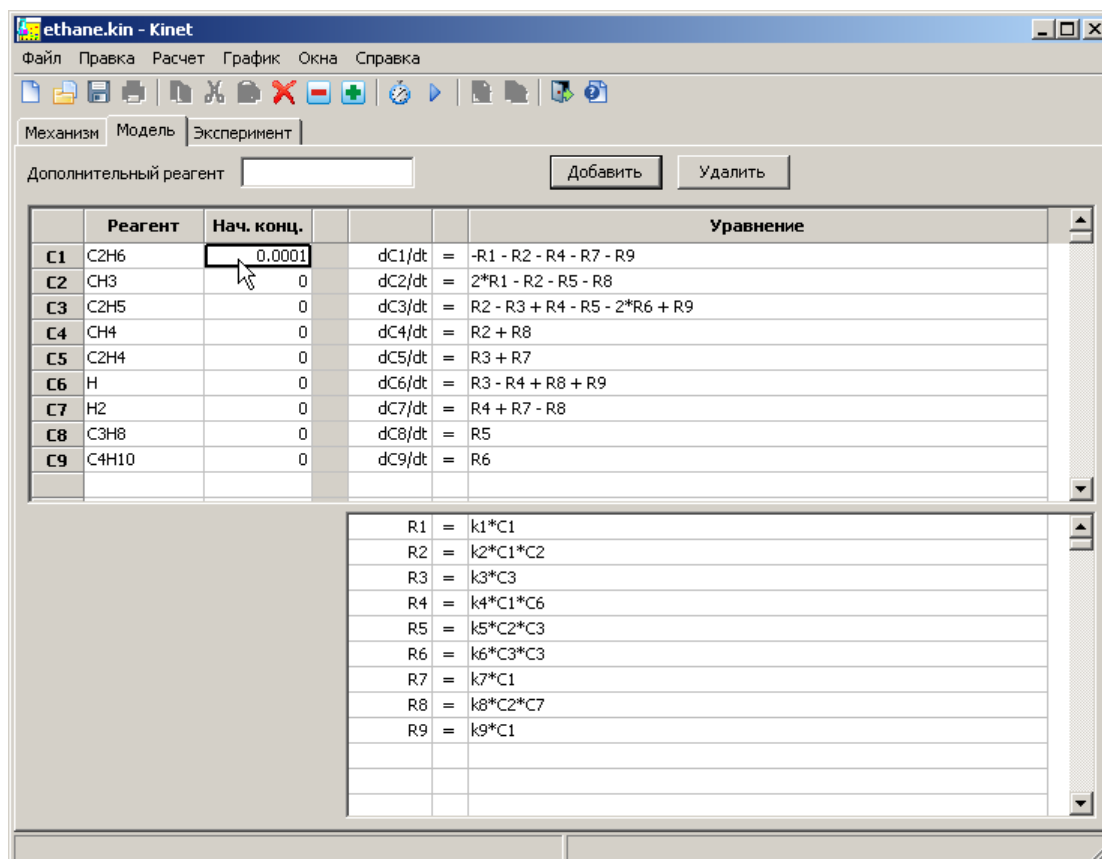


Рис. 5. Математическая модель для схемы, показанной на рис. 4. Ввод начальных концентраций.

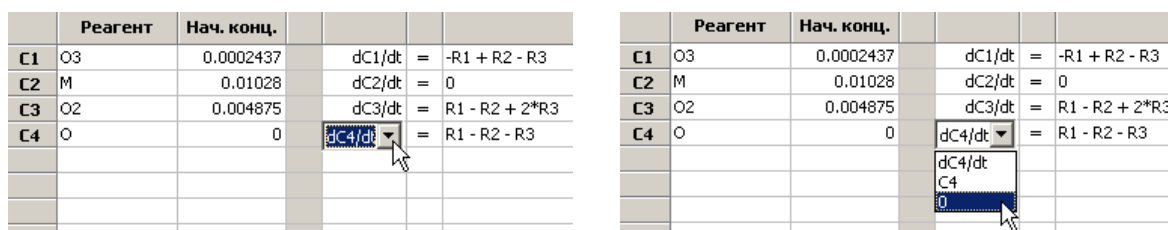


Рис. 6. Модификация уравнений модели. Введение приближения квазистационарных концентраций.

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 элемент управления для выбора вариантов левой части уравнения (см. левую часть рис. 6). Откройте список вариантов (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 «Сi». После этого правая часть уравнения станет доступной для редактирования, и вы сможете ввести туда любое желаемое выражение.

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.

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

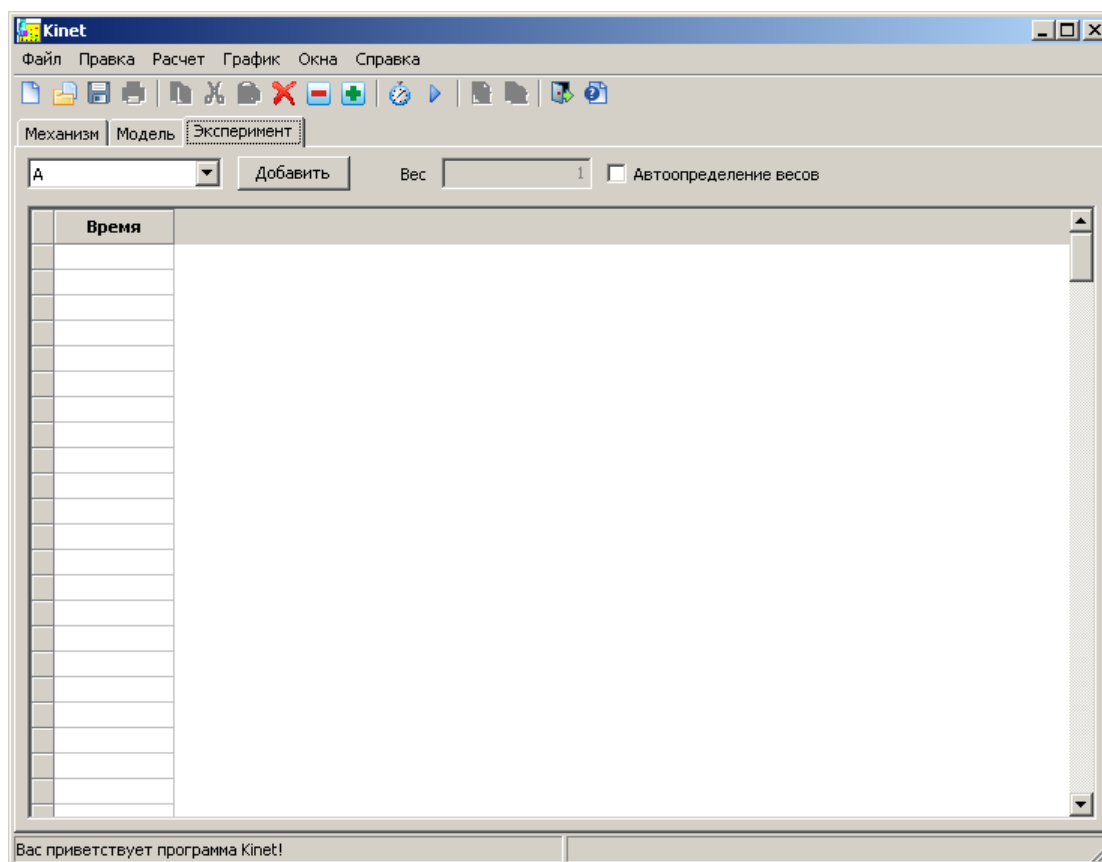


Рис. 7. Вкладка «Эксперимент»

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.

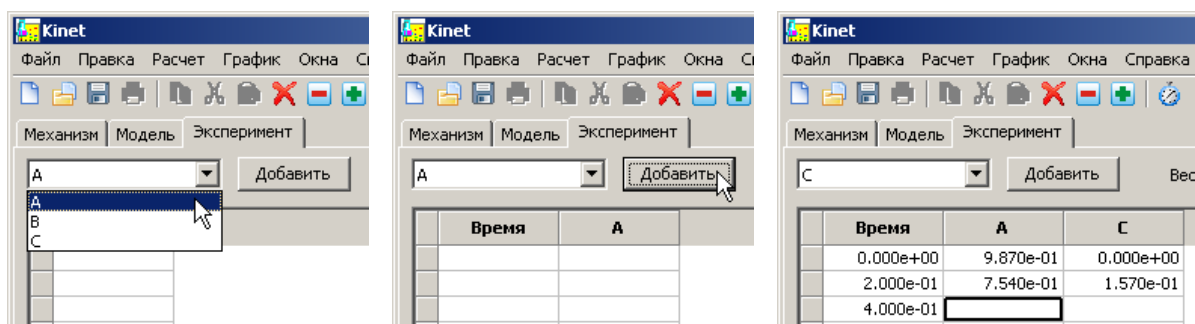


Рис. 8. Ввод экспериментальных кинетических кривых.

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

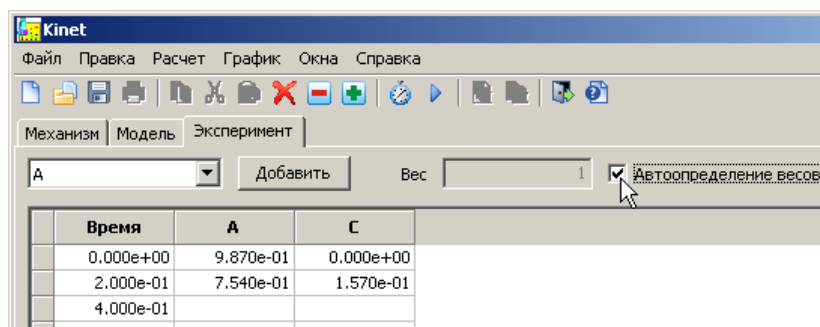


Рис. 9. Режим автоматического определения весовых множителей.

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 умол-

чанию при отключенном режиме автоопределения весовые множители принимаются равными единице.

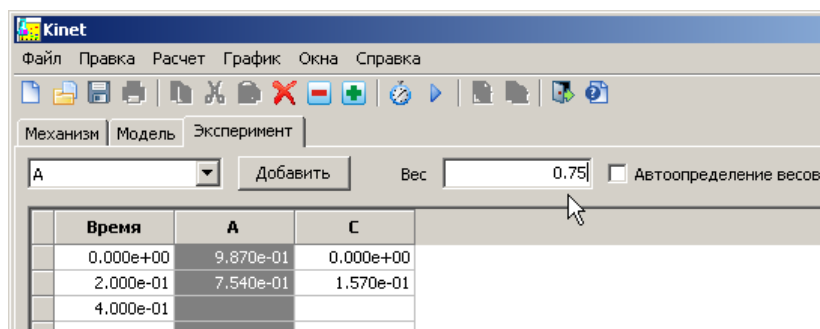


Рис. 10. Задание весовых множителей пользователем.

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.

Если в кинетической схеме присутствуют фотохимические или радиационно-химические реакции, следует задать интенсивность излучения, а также режим облучения системы — стационарный или импульсный; в последнем случае необходимо также указать количество импульсов и их параметры (длительность, форму, период).

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).

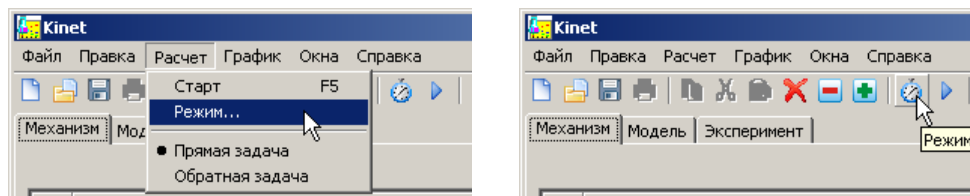


Рис. 11. Меню «Расчет» и кнопка «Режим» на панели инструментов.

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

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 ($T_0 = 298.15$, $T_1 = 0$, $T_2 = 0$).

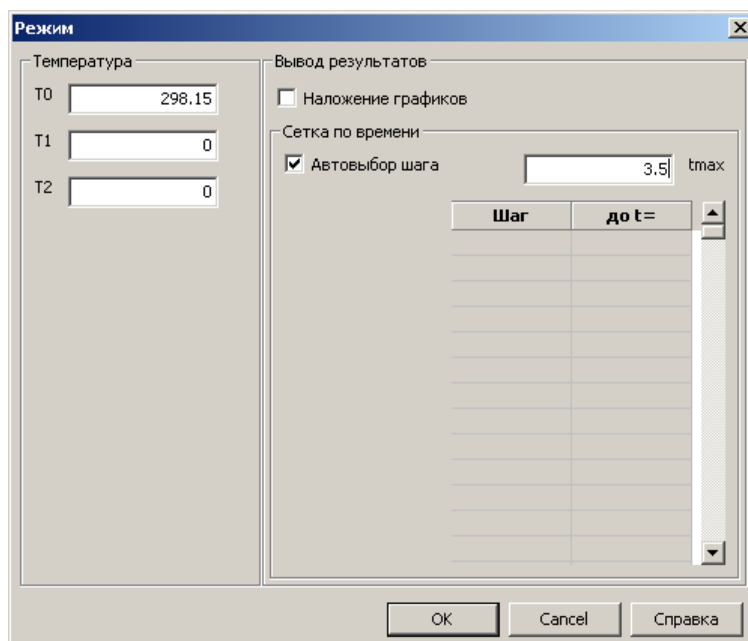


Рис. 12. Панель задания условий реакции и режима вывода результатов.

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

Первому способу, используемому по умолчанию, соответствует режим «Автовыбор 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 «Автовыбор 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.

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.

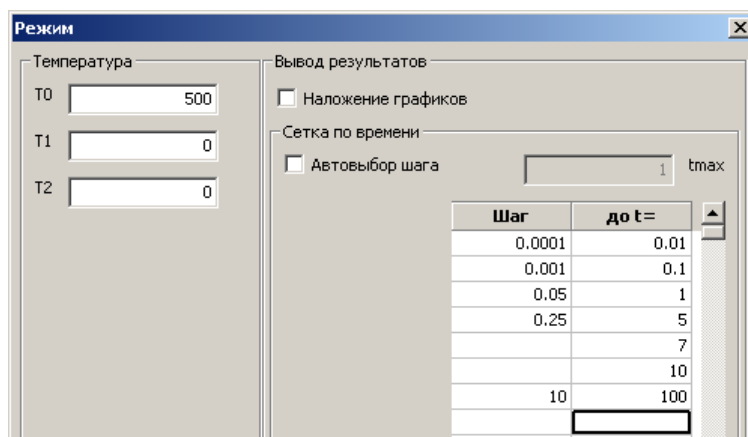


Рис. 13. Задание произвольной неравномерной сетки вывода решений.

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).

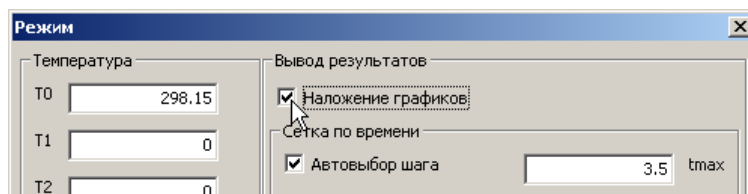


Рис. 14. Включение режима вывода нескольких решений на общий график.

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.

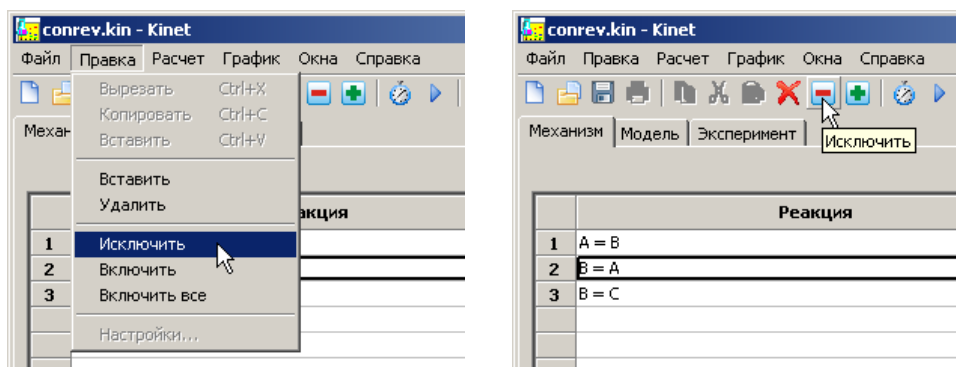


Рис. 15. Временное исключение реакции с помощью меню (слева) и панели инструментов (справа).

$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (T/298)^n$

Реакция	к или А	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.

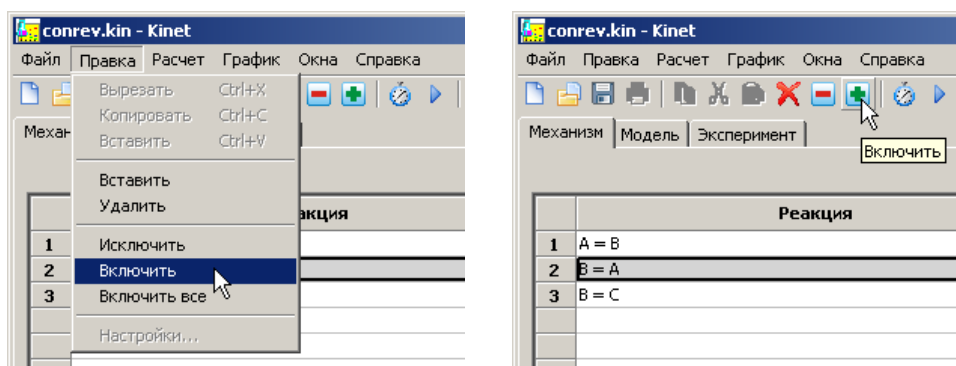


Рис. 17. Включение ранее исключенной реакции с помощью меню (слева) и панели инструментов (справа).

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.