казанский государственный ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ университет

**АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Отчет о производственной практике

Казань–1998**СОДЕРЖАНИЕ**

стр.

ВВЕДЕНИЕ 3

ГЛАВА 1. ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ 4

1.1. Классификация обратных задач 4

1.2. Проверка адекватности и параметрическая идентификация 5

1.3. Структурная идентификация и планирование кинетического   
эксперимента 7

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ 12

2.1. Классификация струевых методов 12

2.2. Экспериментальная установка ОС-02 15

ГЛАВА 3. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 19

3.1. Программный комплекс ОС-02 19

3.2. Интерфейс программного комплекса 19

ВЫВОДЫ 22

ЛИТЕРАТУРА 23

**Введение**

При выполнении научных исследований большой объем экспериментальных измерений и первичной обработки полученных данных часто представляет собой рутинную задачу, которая решается с использованием стандартных процедур и алгоритмов. Творческие задачи научного исследования проявляются только на следующем этапе — осмысления и обсуждения полученных экспериментальных данных. Поэтому уже в течение длительного времени предпринимались усилия по автоматизации некоторых наиболее рутинных процедур в научном исследовании.

Наибольших успехов автоматизация химического научного исследования достигла в области изучения термодинамического равновесия в растворах. Уже в конце 60-х годов были созданы автоматические приборы для измерения равновесных свойств гомогенных растворов и комплексы программ для определения состава и устойчивости образующихся в растворе частиц. На основе этих достижений был создан огромный банк данных по гомогенным химическим равновесиям, определены константы диссоциации, комплексообразования и т.п. для множества веществ в водных растворах и органических растворителях.

Исследование кинетики гомогенных жидкофазных реакций также содержит этапы, легко подающиеся автоматизации. Однако в этой области в настоящее время сделано сравнительно мало. Поэтому в данной работе описана автоматизированная система для исследования кинетики быстрых химических реакций на основе приставки «Остановленная струя-02» (ОС-02) и программное обеспечение для ее работы.

**ГЛАВА 1. ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

Под *прямой задачей* химической кинетики понимают задачу нахождения концентраций участвующих в реакции веществ в любой момент времени, исходя из известных начальных концентраций, схемы реакции и констант скоростей отдельных стадий. *Обратная задача* химической кинетики — восстановление по известной зависимости концентрации веществ от времени схемы реакции и констант скорости. В следующем разделе будет кратко рассмотрена классификация обратных задач в зависимости от целей, стоящих перед исследователем.

**1.1. Классификация обратных задач**

Формальная кинетика гомогенных химических реакций основана на двух основных постулатах. Согласно (кинетическому) закону действия масс скорость элементарной стадии пропорциональна концентрации участвующих в ней реагентов. Коэффициент пропорциональности и называется константой скорости. Согласно принципу независимого протекания отдельных стадий скорость реакции не зависит от протекания в данный момент в системе других химических реакций. Таким образом, зная схему реакции, легко записать систему обыкновенных дифференциальных уравнений, отражающую изменение концентрации всех участвующих в реакции веществ во времени:

*d***c**/*dt* = *f*(**k**, **c**) (1.1)

где **с** — вектор концентраций веществ, **k** — вектор констант скоростей отдельных стадий, вид функции *f* определяется схемой реакции. Интегрируя эту систему аналитически либо численно, получаем:

**с** = F(**k**, **c**0, *t*) (1.2)

где **с**0 — вектор начальных концентраций веществ.

Пользуясь введенными выше обозначениями, можно выделить несколько ступеней в решении обратной задачи.

Нулевая ступень — *проверка адекватности*. На ней дается ответ на вопрос, соответствуют ли экспериментально наблюдаемые кривые *c*(*t*) рассчитанным с использованием текущей модели *f* и констант **k**.

Первая ступень — *параметрическая идентификация*. На этой ступени находится набор констант **k**, наилучшим образом описывающий экспериментальные кривые *c*(*t*) в рамках данной модели *f*. Понятно, что успешное решение задачи первой ступени возможно, только опираясь на нулевую ступень.

Вторая ступень — *структурная идентификация*. Выбор модели *f*, соответствующей действительно происходящей химической реакции, который делается на основе решения задачи первой ступени с привлечением других сведений о механизме данной реакции.

Далее мы кратко рассмотрим методы, применяемые для решения этих задач.

**1.2. Проверка адекватности и параметрическая идентификация**

В случае достаточно простой схемы реакции, когда возможно получение функции *c*(*t*) в явном виде, проверка адекватности сводится к вычислению теоретических значений функции при различных значениях времени и сравнении их с экспериментальными. К сожалению, часто системы дифференциальных уравнений, описывающие сложные химические реакции, не могут быть проинтегрированы в аналитическом виде, и приходится прибегать к численным методам интегрирования.

Для решения прямой кинетической задачи, т.е. по данному механизму, набору констант скорости **k** и начальных концентраций **с**0 рассчитать значения концентраций **c**(t) в любой конкретный момент времени, нами использовался метод Рунге-Кутта четвертого порядка (программа MODEL) — один из мощных одношаговых методов, легко обобщающийся на системы уравнений:

yi+1=yi+()(k1+2k2+2k3+k4), (2.3)

где k1=*f*(xi,yi),

k2=*f*(xi+*h*/2; yi+*h*k1/2),

k3=*f*(xi+*h*/2; yi+*h*k2/2),

k4=*f*(xi+*h*; yi+*h*k3).

Для получения решения с требуемой степенью точности использовалось последовательное дробление шага вычислений вдвое и алгоритм последовательного прохода экспериментальных точек.

Однако, как правило, значения констант скоростей отдельных стадий неизвестны, и для их нахождения снова приходится решать оптимизационную задачу:

. (2.4)

Функционал (2.4) относится к числу наиболее сложных для оптимизации функций — так называемых «овражных». Очевидно, что константы скорости более медленных стадий будут являться существенными переменными, определяющими размерность «оврага» в окрестностях минимума.

Кроме того, функция *f*(**k**, **c**0, *t*) сама получается в результате оптимизационной процедуры, что делает ее значения «дорогими» в смысле вычислительных затрат, а значения частных производных ∂*f/*∂k*i* недоступны в аналитическом виде и весьма труднодоступны для получения методом конечных разностей.

Поэтому для программы “КИНО”, решающей обратную задачу химической кинетики (задачу параметрической идентификации), был выбран комбинированный метод нулевого порядка (КМНП), не требующий вычисления частных производных и описанный в [42]. Его применение позволяет решать задачу параметрической идентификации, т.е. находить константы скорости отдельных стадий многостадийной химической реакции.

Для получения формальных кинетических уравнений использовался метод варьирования концентрации одного из реагентов при постоянстве всех остальных параметров. При этом определяемая из полулогарифмического представления кинетической кривой константа скорости псевдопервого порядка линейно зависит от варьируемой концентрации. Тангенс угла наклона этой прямой соответствует частному порядку реакции по выбранному реагенту. В случае, когда вся серия измерений проводилась в режиме измерения оптической плотности при одних и тех же параметрах АЦП, можно проводить обработку значений *UT*, так как они прямо пропорциональны значениям оптической плотности, а следовательно, концентрациям реагирующих веществ в каждый момент времени.

Константа скорости реакции определяется после установления формального кинетического уравнения путем деления эффективных констант скорости псевдопервого порядка на концентрации остальных реагентов в соответствующих степенях. При этом критерием правильности полученного результата служит постоянство константы скорости в разных сериях измерений.

**1.3. Структурная идентификация и планирование   
кинетического эксперимента**

Если предыдущие ступени решения обратной кинетической задачи сводились только к математическим проблемам, то задача структурной идентификации требует привлечения всех дополнительных сведений об изучаемой системе, которые может собрать исследователь. При этом задача так и не нашла строгого решения, т.е. при помощи описанных выше методов легко *опровергнуть* ту или иную кинетическую схему, но *доказательства* правильности часто оказываются только косвенными. Поэтому при решении этой задачи необходимо как можно шире применять данные других методов, например, ЯМР и ЭПР, квантовохимические расчеты переходного состояния реакции и т.п.

Прежде чем начать кинетический анализ, следует четко определить реакцию, механизм которой хотят исследовать. Это означает, что обо всех реагентах и продуктах должна существовать качественная и количественная информация. Изучение *материального баланса* приводит к *стехиометрическому уравнению*, и количество израсходованных веществ должно соответствовать количеству образовавшихся конечных продуктов. Как правило, знание стехиометрии более чем компенсирует время, затраченное на получение дополнительных экспериментальных данных, которые потребуются в отсутствие этих знаний. О необходимости точных сведений о рассматриваемой реакции свидетельствует, например, тот факт, что для большинства типов реакций расходование реагента соответствует одному и тому же закону скорости, например, закону первого порядка. Поэтому знание лишь одного закона уменьшения концентрации исходного вещества далеко не достаточно для представления о механизме реакции.

Далее, нужно искать свойства реакционной смеси, которые меняются по мере того, как происходит реакция, и могут быть использованы как показатель хода реакции и ее глубины. Одно из требований состоит в том, чтобы выбранное свойство менялось при изменении концентрации каким-либо простым путем, желательнее всего линейно. Теоретически можно использовать любое свойство, степень изменения которого достаточна. Это означает, что такое свойство должно заметно различаться для реагентов и продуктов. Удобно выбрать свойство, изменение которого можно записывать автоматически и непрерывно. Обычно мы говорим «кривая *c*(*t*)», хотя, как правило, вместо абсолютных концентраций используются пропорциональные им физические величины. Частицы, ответственные за свойство, по которому следят за ходом превращения, мы будем называть *кинетически измеряемыми частицами*.

Основная цель анализа кривых *c*(*t*) состоит в том, чтобы *найти математическое уравнение, которое описывает форму кривых*, т.е. уравнение скорости. Основой для вывода такого уравнения служит сравнение кривых *c*(*t*), полученных из серии экспериментов при разных начальных концентрациях реагентов, так называемых *экспериментальных серий*. Число их зависит от числа компонентов реакции. На скорость реакции могут влиять исходные реагенты, продукты реакции (включая интермедиаты), катализатор, растворитель и т.д. Если в реакции участвует несколько реагентов, то условия подбирают таким образом, чтобы все они, кроме одного, находились в большом избытке. Во время реакции концентрации этих избыточных реагентов остаются практически постоянными. Таким образом, уменьшение концентрации реагента, присутствующего в недостатке, изучается как бы изолированно. Этот метод известен как *метод изоляции*; он преследует цель выделить элементарный процесс или какую-то простую реакцию из всего процесса в целом. За таким взятым в недостатке реагентом или за продуктом реакции удобно следить кинетически. В тех случаях, когда в реакции отсутствует интермедиат или присутствующий интермедиат очень реакционноспособен, уменьшение концентрации реагента во времени соответствует увеличению концентрации продукта (при условии равенства стехиометрических коэффициентов). В любом случае очень полезно, хотя бы в нескольких сериях измерений, проверить, соответствуют ли кинетические кривые расходования реагента кинетическим кривым накопления продукта. Однако следует отметить, что согласованность между   
-*d*[A]/*dt* и *d*[P]/*dt* сама по себе не является доказательством отсутствия интермедиата. Так, в случае, когда свойства интермедиата лишь незначительно отличаются от свойств исходного реагента, на практике оба вещества измеряют вместе. Получающаяся зависимость от времени, естественно, будет соответствовать зависимости для образования продукта. Таким образом, несогласованность между -*d*[A]/*dt* и *d*[P]/*dt* ясно указывает на наличие интермедиата. В этом случае для получения полной кинетической информации измерения во времени как для реагента, так и для продукта должны быть измерены в отдельных экспериментальных сериях. В целях экономии времени и реактивов в эксперимент следует включать ровно столько компонентов, сколько необходимо для однозначной характеристики системы.

В *первой серии экспериментов* варьируют только реагент, находящийся в недостатке, скажем, А1. В последующих разделах для указания хода реакции будет употребляться А1. В этих условиях

-*d*[A]/*dt* = *f*([A1], [реагент(ы)]0, *T*, *p*, растворитель и т.д.)

где А1 — переменная, а остальные величины — постоянные, или, говоря математическим языком, рассматриваются как параметры. Влияние температуры, растворителя и т.п. здесь мы рассматривать не будем. Обсудим только влияние концентрации на скорость реакции. С помощью упомянутого выше метода часто удается искусственно отделить влияние изменения концентрации А1 на скорость реакции от влияния других компонентов и таким образом показать вид функции *f*([A1]):

-*d*[A1]/*dt* = *f*([A1]).

В *следующей серии* эксперимент повторяют при различных концентрациях одного из избыточных реагентов, сохраняя постоянными остальные параметры и концентрацию реагента, взятого в недостатке. Наконец, найденное уравнение должно быть проверено при обратном соотношении концентраций, т.е. реагент, который был в недостатке, берется теперь в избытке и наоборот. Таким образом, для весьма распространенного случая, включающего два исходных вещества, как правило, требуется провести не менее четырех серий экспериментов. Часто предполагают, что уравнение скорости не зависит от того, какой из реагентов берется в избытке, но это не всегда так.

Таким образом, многие стадии обработки данных кинетического эксперимента могут быть автоматизированы при помощи специального программного обеспечения. Поэтому представляется целесообразной также и автоматизация самого процесса получения экспериментальных данных. В следующей главе будет рассмотрена аппаратная часть комплекса для кинетических измерений.

**ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ**

Среди различных способов изучения кинетики быстрых реакций выделяется группа методов, отличающаяся некоторыми общими особенностями и называемая струевыми методами. Имеются три струевых метода, известных как методы непрерывной струи (continuous-flow), ускоренной струи (accelerated-flow) и остановленной струи (stopped-flow).

**2.1. Классификация струевых методов**

Два раствора реагирующих веществ можно смешать примерно за 10-3c, соединяя быстрые струи этих растворов в соответствующим образом сконструированной смесительной камере. За дальнейшим течением реакции в смеси можно следить одним из следующих способов в зависимости от того, как быстро можно осуществить наблюдения и сколько раствора имеется в распоряжении.

*Метод непрерывной струи.* Два раствора реагирующих веществ вводят в смесительную камеру и полученный при смешивании раствор проходит через трубку для наблюдения со скоростью (*u*) порядка нескольких м/с. Расстояние *d* от смесительной камеры, очевидно, соответствует времени *d*/*u*. Степень протекания реакции в различных местах вдоль трубки для наблюдения (соответ­ствующих различным временам) находят измерением оптической плотности, электропроводности или некоторых других физических свойств раствора.

Скорость струи находят, зная диаметр трубки и объем раствора, перенесенной за измеренный интервал времени. Поскольку необходимо быстрое и эффективное смешивание, много внимания уделялось конструкции смесительных камер. Для реакций с временем полупревращения 10 мсили более можно использовать обычный Т–образный тройник из стеклянных капилляров. Для более быстрых реакций желательно использовать смесители с четырьмя и более соплами диаметром 0,5–1 мм, расположенными тангенциально, чтобы жидкость приобретала вращательное движение, ускоряющее смешивание. Смешивание становится полным в течение 1–2 мс после выхода из такой смесительной камеры.

Метод непрерывной струи наиболее удобен, когда за реакцией следят при помощи детектора с большой постоянной времени; в других случаях обычно предпочитают метод остановленной струи.

*Метод ускоренной струи.* По общей схеме этот метод похож на метод непрерывной струи, за исключением того, что наблюдения проводят в фиксированной точке вблизи смесительной камеры, в то время как скорость течения постоянно меняется. Метод наблюдения должен быть быстрым, например фотометрический. Время, прошедшее от начала реакции до момента наблюдения, обратно пропорционально скорости потока и, следовательно, постоянно убывает.

*Метод остановленной струи.* В этом методе быстро смешивают два раствора реагирующих веществ, подавая их в смесительную камеру; а полученный при смешивании раствор вытекает по трубке. Поток резко останавливают, так что раствор становится неподвижным за 1–2 мс. Элемент раствора, который остановился, скажем, в 10 мм от смесительной камеры, смешивался в течение нескольких миллисекунд. Далее следят за реакцией в этом фиксированном элементе раствора, проводя наблюдения в этой точке каким-либо быстрым методом, например при помощи фотоэлектрической фотометрии. Временная шкала метода простирается от миллисекунд до нескольких минут и смыкается с временами, доступными измерению обычными методами.

Эффективное действие аппаратуры метода остановленной струи зависит от нескольких факторов. Чтобы произошло полное смешивание, точка наблюдения должна находиться в нескольких миллиметрах от смесительной камеры, но она не должна находиться слишком далеко, так как время между смешиванием и наблюдением необходимо сделать минимальным. Наконец, необходимо очень быстро останавливать поток по следующей причине: эффективность смешивания падает, если течение слишком медленное; следовательно, если скорость течения уменьшается постепенно, жидкость, которая остановилась в точке наблюдения, могла бы быть смешанной не полностью и вначале эффективная скорость реакции была бы слишком низкой. Кроме того, чем более резкой будет остановка, тем более быстрые реакции можно наблюдать.

Доказательства надежности метода базируются на тщательном исследовании метода непрерывной струи. Это исследование показало, что для известных смесительных камер и обычно используемых скоростей потока смешивание является практически полным. Характер потока вблизи смесительной камеры приближается к одномерному потоку, а дальше распределение скоростей не имеет значения; таким образом, в методе остановленной струи не будет той небольшой систематической ошибки, которая возникает в методе непрерывной струи, когда поток турбулентен. Можно пренебречь также ошибкой, связанной с шириной щели; если требуется высшая чувствительность, иногда используют пучки света шириной в несколько миллиметров. Длина светового пути обычно составляет около 2 мм, но ее можно увеличить до 20 мм, пользуясь тем, то для реакций первого порядка не возникает ошибки, если пучок света идет не поперек трубки, а вдоль нее.

Метод остановленной струи требует быстрой регистрации; это единственное существенное ограничение его применимости. Имея детектор с достаточно малой постоянной времени, метод остановленной струи можно использовать для исследования реакций с временами полпревращения от нескольких миллисекунд до секунд или даже минут. Для этого метода требуется значительно меньше жидкости (0,1-0,2 мл), что является большим преимуществом в тех случаях, когда исходные вещества или растворители трудно приготовить или очистить. Точность при определении констант скоростей этим методом примерно та же, что и при обычных кинетических измерениях (стандартное отклонение ±1-2%), и метод свободен от систематических ошибок.

**2.2. Экспериментальная установка ОС-02**

Кинетические измерения исследуемых реакций проводились на установке "Остановленная струя-02" (OC-02), блок-схема которой приведена на рис. 2.1.

а

1

2

б

5

ЭВМ

в

4

3

Рис. 2.1. Блок-схема установки для кинетических измерений:  
1 – КФК; а – источник света; б – монохроматор; в – фотодиод;   
2 – блок подачи реагентов; 3 – усилитель пост. тока; 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5 – камера смешения-наблюдения

Принцип действия ОС–02 состоит в следующем: реагенты под действием давления на поршни подают из шприцев блока 2 в камеру смешения 5, где они смешиваются и смесь попадает в камеру наблюдения, эта подача осуществляется до механического упора. В момент остановки потока реагентов происходит замыкание контакта, расположенного на рычаге, двигающем поршни шприцев в блоке 2, это отмечается на графике и записывается в файле с данными измерения.

Луч света, пройдя через монохроматор б, через камеру наблюдения 5 попадает на фотодиод в, сигнал с фотометра усиливается усилителем постоянного тока 3, затем попадает на аналого-цифровой преобразователь АЦП 4, и после этого информация передается в ЭВМ, где и происходит ее обработка.

Ход измерения состоит в следующем: Оба шприца заполняются водой и вода запускается в камеру смешения. В это время происходит измерение 100% пропускания (при закрытой крышке фотометра) и 0% пропускания (при открытой крышке фотометра). В шприцы заливаются реагенты. После нажатия кнопки "Enter" на клавиатуре ЭВМ с помощью рычага растворы из шприцев вводят в камеру смешения, замыкается контакт и в ЭВМ поступает сигнал о начале измерения ОС–02. Время измерения задается при вводе количества точек измерения и величины временного интервала между точками. Таким образом, в результате измерения на мониторе изображается временная кривая изменения пропускания, начиная от нажатия кнопки "Ввод" и заканчивая последней точкой измерения. Момент остановки движения потока отмечается вертикальной чертой (меткой).

Коэффициент пропускания вычисляется по формуле:

(2.1)

Оптическая плотность вычисляется по формуле:

(2.2)

где: *Ф* и *Ф*0 — световой поток до и после камеры смешения соответственно, *U*100 и *U*0 — сигнал при закрытой и открытой крышке фотометра, *UТ* — текущее значение сигнала.

Установка ОС–02.

Назначение: приставка остановленная струя ОС–02 предназначена для наблюдения и измерения изменений оптической плотности быстро протекающих процессов в растворах. Приставка ОС–02 может применяться с фотоколориметрами типа КФК–1, КФК–3, СФ–26 и т. п.

Технические характеристики:

1) Спектральный диапазон. Определяется видом монохроматора. Для данного монохрохроматора диапазон составляет 315–990 нм.

2) Тип смешивания — двойной встречный поток.

3) Длина пути от камеры смешения до камеры измерения — 15 мм.

4) Длина оптического пути камеры измерения — 10 мм.

5) "Мертвое время" — не более 25 мсек.

6). минимальный временной интервал измерения — 1мсек.

7). количество временных точек измерения — до 10 тысяч.

8). Динамический диапазон АЦП — 212.

9). Предусмотрена возможность измерений в режиме

а) поглощения; б) оптической плотности.

10). Количество файлов, одновременно находящихся в памяти —   
до 30.

11). Минимальный объем растворов для одного измерения 1 мл, далее порциями по 0,5 мл.

12). Объем камеры измерения 30 мкл.

При выборе рабочей длины волны следует учитывать не только зависимость изменения оптической плотности в ходе реакции, но и то, что чувствительность приемника и отношение сигнал/шум АЦП сильно зависит от длины волны, что представлено на рис. 2.2. Видно, что наиболее хорошие результаты могут быть достигнуты в интервале длин волн от 500 до 700 нм. В случае, когда реагенты и продукты реакции поглощают свет вне этого диапазона, следует повышать чувствительность АЦП и проводить усреднение по нескольким кинетическим кривым, снятым в одинаковых условиях.



Рис. 2.2. Спектральная чувствительность ячейки для кинетических измерений (дистиллированная вода, нулевой усилитель 358, усиление 7). По оси ординат отложена величина выходного сигнала АЦП.

**ГЛАВА 3. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**3.1. Программный комплекс ОС-02**

Программный комплекс для автоматизации кинетических измерений состоит из программ ОС-02 (непосредственное управление приставкой для кинетических измерений) и КИНО (вторичная обработка экспериментальных данных). Программа MODEL включена в качестве подпрограммы в программу КИНО.

Программа ОС-02 выполняет следующие функции: непосредственное управление таймером, аналогово-цифровым преобразователем, настройкой оптической части приборного комплекса; накопление и хранение сигналов АЦП, пересчет значений пропускания, поглощения и оптической плотности; графическая обработка экспериментальных кинетических кривых: масштабирование, выбор нужного участка кривой; сохранение экспериментальных данных в виде дискового файла и работа с архивом экспериментальных данных.

Программа КИНО функционирует в режиме командной строки. Входными данными для нее являются файл данных, подготовленный программой ОС-02 и файл кинетической схемы, которая записывается в виде матрицы коэффициентов и вектора начального приближения констант скорости. Результат работы программы — файл, содержащий оптимальные значения констант, оценки погрешности их определения и невязки экспериментальных и теоретических значений.

**3.2. Интерфейс программного комплекса**

Программа ОС-02 составлена на языке программирования С++ для IBM РС-совместимых персональных компьютеров и может работать под управлением операционной системы MS DOS версий 3.30 и выше.

Описание работы с программой:

Основное меню: ИЗМЕРЕНИЕ, ПАРАМЕТРЫ, ОТЛАДКА, ГРАФИКА, РЕЖИМ, ФАЙЛ, ВЫХОД.

ИЗМЕРЕНИЕ:

0% кюветы–измерение нуля пропускания

100% кюветы–измерение 100%-го пропускания

кнопки старт (старт 1) начало снятия показаний

задание усиления (сдвиг) нуля

задание усиления (чувствительность)

ПАРАМЕТРЫ:

число точек–задание числа точек измерения

шаг времени–задание интервала между точками (миллисек.)

комментарий–задание комментариев к файлу данных

нуль кюветы и 100% задаются вручную

язык–русский, английский

Меню ОТЛАДКА при кинетических измерениях не используется

ГРАФИКА:

график–вывод данных на дисплей

выбор–выбор конкретной кинетической кривой

показать–вывод на экран параметров выбранного файла

удалить–удалить выбранный файл

границы данных–выбор масштаба изображения

границы графика–выбор фрагмента изображения данных

режим–режим изображения данных: по интенсивности сигнала, по плотности, по пропусканию

ФАЙЛ:

дата–задание даты

сохранение–сохранение выбранного файла

Вывод–вывод на экран выбранного файла

ВЫХОД: выход из программы, осуществляется без записи имеющихся в памяти файлов

Ход работы с программой:

Выбирается режим вывода на экран кинетической кривой, наиболее простейший, рабочий вариант интенсивность.

С помощью меню ПАРАМЕТРЫ задаются число точек, шаг времени и комментарии будущего файла, затем осуществляется переход в меню ИЗМЕРЕНИЕ и заносится в память темновой ток (0 кюветы) и 100% производится настройка усиления и сдвига нуля(в камере смешения находится вода). После этого выбирается режим старт 1. В шприцы набираются реагенты, предварительно камера освобождается от пузырьков воздуха, затем нажимается кнопка "Ввод" ,т. е. осуществляется запуск измерений, затем быстро нажимается рычаг приводящий в движение поршни шприцев. По окончанию измерения выбирается меню ГРАФИКА нажимается режим выбор и выбирается нужная кинетическая кривая (файл). Если кинетическая кривая удовлетворительная то она записывается в меню ФАЙЛ.

**ВЫВОДЫ**

1. При решении обратной задачи химической кинетики ступень параметрической идентификации может быть автоматизирована при помощи соответствующего программного обеспечения.
2. Задача сбора и первичной обработки экспериментальных кинетических данных может быть возложена на автоматизированную приставку, управляемую ЭВМ.
3. Программный комплекс ОС-02 позволяет объединить два этапа в автоматизированную систему кинетических измерений.

**литература**

1. Бехли Е.Ю., Соловьянов А.А. Методы изучения быстрых реакций в растворах. — М.: Знание, 1976. — 59 с.
2. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. — М.: 'Ìèð, 1966. — С. 39-56.
3. Джонсон К. Численные методы в химии: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 504 с.
4. Ларичев О. Н. Горвиц Г. Г. Методы поиска локального экстремума овражных функций. — М.: Наука, 1989. — 96 с.
5. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 264 с.