

3. **Ведь М. В.** Электрохимические системы: синтез, диагностика, управление / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 2000. – № 115. – С. 100–105.
4. **Виткин А. И.** Основы теории и технологии производства белой жести / А. И. Виткин, Д. П. Галкин., Б. И. Берлин. – М.; 1978. – 392 с.
5. **Головко Д. А.** Самоактивация оловянного электрода, модифицированного анодной обработкой в щелочном растворе / Д. А. Головко, Е. А. Беляновская // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №1. – С. 84 – 86.
6. **Марченко Э. М.** Фотометрическое определение элементов / Э. М. Марченко. – М., 1971. – 501с.
7. **Овчаренко В. И.** О влиянии потенциала на скорость растворения предварительно окисленного титанового электрода / В. И. Овчаренко, Т. В. Гурина, Доан Ньят Тинь // Защита металлов. – 1974. – Т.10, №4. – С.463 – 467.
8. **Чепик Л. Ф.** Исследование кристаллизации SnO₂, полученного золь-гель методом из солей олова разной степени окисления / Л. Ф.Чепик, Е. П. Трошина, Т. С. Машенко и др. // ЖПХ – 2001. – Вып.10. – С. 1569–1572.
9. **Шарыгин Л. М.** Коллоидно-химические превращения при электролизе двухкомпонентного водного раствора SnCl₄ и TiCl₄ / Л. М. Шарыгин, С. М. Вовк, О. Ю. Смышляева и др. // Коллоидный журнал. – 1991. – Т.53, №1. – С. 48–51.

Надійшла до редколегії 30.01.09

УДК 518.12-541

В. И. Коробов¹, В. Ф. Очков²

¹*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара*

²*Московский энергетический институт (технический университет)*

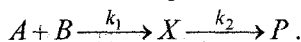
МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ СРЕДСТВАМИ ПАКЕТА MATHCAD

Розглянуто методи обчислення констант швидкостей окремих стадій складної хімічної реакції у середовищі математичного пакета Mathcad. Запропоновано нечутливу до початкових наближень методику оцінки констант, яка забезпечує швидкі та точні розрахунки.

В отличие от прямой задачи формальной химической кинетики в обратной задаче рассчитываются кинетические параметры реакционной системы (порядки реакций, константы скоростей отдельных стадий, энергии активации и др.) по данным, полученным из эксперимента. В большинстве случаев обработка результатов кинетических измерений без применения компьютерной техники либо крайне трудоемка, либо в принципе невозможна. В литературе можно найти сведения о решении обратных кинетических задач с помощью различных прикладных программ, например, KinsimXP [2; 3], Kintecus [4], Mlab [5], Dynafit [7], Gepasi [9–11]. Как правило, упомянутые программы являются малодоступными и предназначены для решения частных задач. Представляет интерес проведение кинетических расчетов с использованием наиболее универсальных математических пакетов (систем компьютерной математики): Mathcad [25], Maple [17], Mathematica [18], MATLAB [16; 26]. Анализ работ [6; 12; 14; 19; 20] показывает, что если для решения прямой задачи химической кинетики подходят все указанные пакеты, то обратную задачу целесообразно решать в средах Mathcad или MATLAB. При этом в отличие от других

систем компьютерной математики Mathcad выгодно отличается простотой в освоении и работе. Кроме того, для этого пакета в достаточной степени разработана технология сетевых расчетов (Mathcad Calculation Server [24]), позволяющая вести полноценные вычисления без обязательной установки пакета на компьютер пользователя.

В данной работе рассмотрим возможности пакета Mathcad для решения обратной задачи на примере определения кинетических констант k_1 и k_2 из экспериментальных данных для последовательной реакции второго порядка



Согласно основным положениям формальной кинетики зависимость концентрации C от времени t для n -го участника сложной реакции, осуществляемой в закрытой системе в изотермических условиях, передается уравнением

$$C_n(t) = C_{n_0} + \sum_j \nu_{nj} k_j \varphi_j(t), \quad (1)$$

где

$$\varphi_j(t) = \int_0^t \prod_i C_i(t)^{p_i} dt. \quad (2)$$

В соотношениях (1) и (2): n – обозначение компонента; j – обозначение номера стадии; p – порядок реакции по компоненту; ν – стехиометрический коэффициент; k – константа скорости; C_{n_0} – начальная концентрация компонента.

В зависимости от того, возможно ли получить аналитические выражения для функций $\varphi_j(t)$, существуют различные подходы к реализации вычислений констант скоростей k_j .

Если реакция протекает в условиях постоянства температуры и объема, то приведенной кинетической схеме соответствует математическая модель в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A(t) \\ B(t) \\ X(t) \\ P(t) \end{pmatrix} = \underline{\alpha}^T \underline{r} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} k_1 A(t) B(t) \\ k_2 X(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 A(t) B(t) \\ -k_1 A(t) B(t) \\ k_1 A(t) B(t) - k_2 X(t) \\ k_2 X(t) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

Здесь $A(t)$, $B(t)$, $X(t)$, $P(t)$ – текущие концентрации веществ, участвующих в реакции; $\underline{\alpha}$ – стехиометрическая матрица и \underline{r} – вектор скоростей элементарных стадий. Известно [21; 28], что при множестве начальных концентраций

$$\{A(0) = a, B(0) = b, X(0) = P(0) = 0\}$$

математическая модель имеет частное аналитическое решение, выражающее зависимости текущих концентраций компонентов во времени:

$$A(t) = \beta a \frac{e^{k_1 \beta t}}{a e^{k_1 \beta t} - b}, \quad (4)$$

$$B(t) = \frac{\beta b}{a e^{k_1 \beta t} - b}, \quad (5)$$

$$X(t) = k_1 a b \beta^2 \int_0^t \frac{e^{(k_1 \beta + k_2) u}}{(a e^{k_1 \beta u} - b)^2} du \cdot e^{-k_2 t}, \quad (6)$$

$$P(t) = k_1 k_2 a b \beta^2 \int_0^t \int_0^u \frac{e^{(k_1 \beta + k_2) u}}{(a e^{k_1 \beta u} - b)^2} du e^{-k_2 t} du, \quad (7)$$

где $\beta = b_0 - a_0$, u – вспомогательная переменная.

Предположим, что имеются экспериментальные значения концентраций веществ, отвечающих некоторым временам t_e , в виде наборов дискретных величин, размещенных в векторах \underline{A}_e , \underline{B}_e , \underline{X}_e , \underline{P}_e . В этом случае можно предложить следующие способы оценки констант скоростей отдельных стадий.

Способ 1. Исходный набор экспериментальных данных, представляющих собой суммарную концентрацию всех реагентов (или любое регистрируемое свойство системы, пропорциональное концентрациям) можно аппроксимировать функцией

$$F(t) = A(t) + B(t) + X(t) + P(t).$$

Параметрами аппроксимации являются неизвестные константы k_1 и k_2 , для расчета которых можно использовать встроенные функции нелинейного сглаживания genfit или LeastSquaresFit системы Mathcad.

Способ 2. Определим функцию двух переменных $S(k_1, k_2)$, характеризующую сумму квадратов отклонений экспериментальных величин концентраций от их расчетных значений в виде

$$S(k_1, k_2) = \sum_i [A_{e_i} - A(k_1, k_2, t_{e_i})]^2 + \sum_i [B_{e_i} - B(k_1, k_2, t_{e_i})]^2 + \sum_i [X_{e_i} - X(k_1, k_2, t_{e_i})]^2 + \sum_i [P_{e_i} - P(k_1, k_2, t_{e_i})]^2 \quad (8)$$

Нахождение неизвестных констант в этом случае сводится к минимизации функции $S(k_1, k_2)$. В среде Mathcad такую оптимизационную задачу можно решить средствами встроенной функции Minimize.

Способ 3. Из векторов, элементами которых являются экспериментальные (\underline{C}_e) и расчетные ($C(k_1, k_2, t_e)$) значения концентраций, составляется система нелинейных алгебраических уравнений вида

$$\begin{pmatrix} \underline{A}_e & \underline{B}_e & \underline{X}_e & \underline{P}_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A(k_1, k_2, t_e) & B(k_1, k_2, t_e) & X(k_1, k_2, t_e) & P(k_1, k_2, t_e) \end{pmatrix} \quad (9)$$

которая затем может быть решена с использованием решающего блока Given/Minerr.

Способ 4. На основании уравнений (1) и (2) можно записать:

$$\underline{A}_e = a - k_1 \int_0^t \underline{A}_e \underline{B}_e dt, \quad (10)$$

$$\underline{B}_e = b - k_1 \int_0^t \underline{A}_e \underline{B}_e dt, \quad (11)$$

$$\underline{X}_e = k_1 \int_0^t \underline{A}_e \underline{B}_e dt - k_2 \int_0^t \underline{X}_e dt, \quad (12)$$

$$\underline{P}_e = k_2 \int_0^t \underline{X}_e dt, \quad (13)$$

откуда следует, что неизвестные константы можно определить, если численно проинтегрировать кинетические данные для промежуточного вещества, заданные вектором \underline{X}_e , а также набором данных $\underline{A}_e \underline{B}_e$, полученных построчным перемножением

ем элементов векторов \underline{A}_e и \underline{X}_e . Операция численного интегрирования становится возможной после предварительной процедуры интерполяции векторов \underline{X}_e и $\underline{A}_e B_e$ с помощью сплайнов. После этого оценка констант производится на основании решения системы уравнений (10)-(13).

Способ 5. В этом способе также решается система уравнений (9), однако в отличие от способа 3 ее правую часть составляют векторы расчетных значений концентраций, полученных не с помощью аналитических формул (4) – (6), а на основании численного решения системы дифференциальных уравнений (3).

Заметим, что реализация каждого способа требует также предварительного определения начальных приближений для вычисляемых констант скоростей. Применительно к данной задаче построение начальных приближений можно осуществить следующим образом. Делением (4) на (5) приходим к выражению

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{b} e^{\beta k_1 t} \quad (14)$$

Следовательно, при известных начальных и текущих концентрациях реагентов величину константы k_1 можно оценить из наклона прямолинейной зависимости $\ln(A_e/B_e)$ от времени t_e (рис. 1а), поскольку из (14) очевидно, что

$$\frac{1}{\beta} \ln \frac{A}{B} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{a}{b} + k_1 t$$

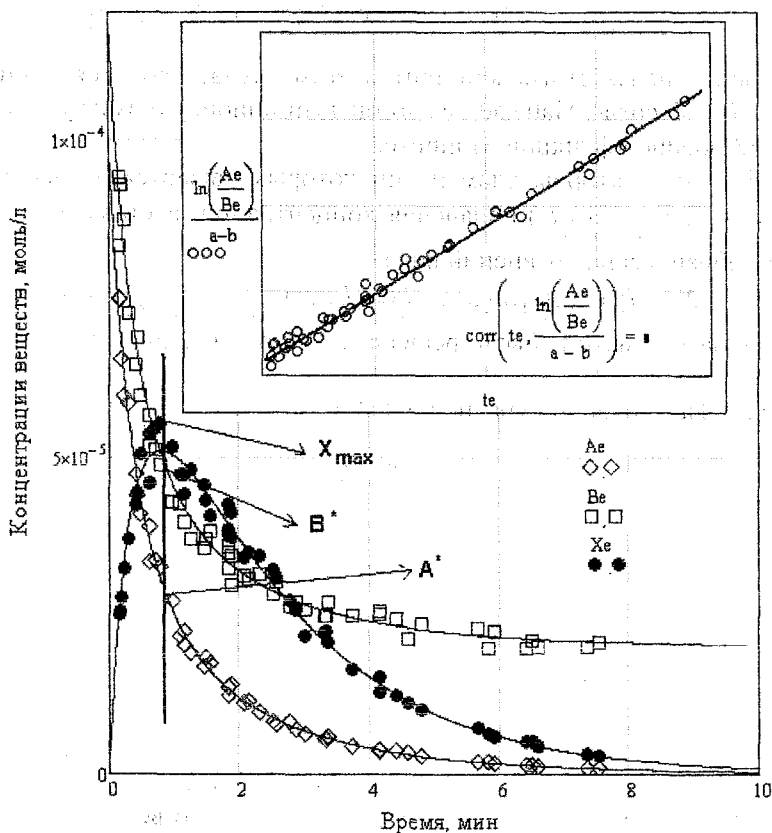


Рис. 1. Определение начальных приближений для вычисляемых констант

Кинетическая кривая промежуточного вещества в последовательной реакции имеет максимум X_{\max} . В этой точке $k_1 A^* B^* = k_2 X_{\max}$, т. е. начальное приближение для константы k_2 можно приблизительно оценить по значениям k_1 и X_{\max} , а также по значениям A^* и B^* , соответствующим абсциссе точки максимума (рис. 1б).

Иной способ построения начальных приближений состоит в графическом представлении функции $S(k_1, k_2)$ в выбранном диапазоне изменения аргументов k_1 и k_2 . При этом, как видно из рис. 2, начальные приближения для констант можно оценить по положению минимума целевой функции $S(k_1, k_2)$.

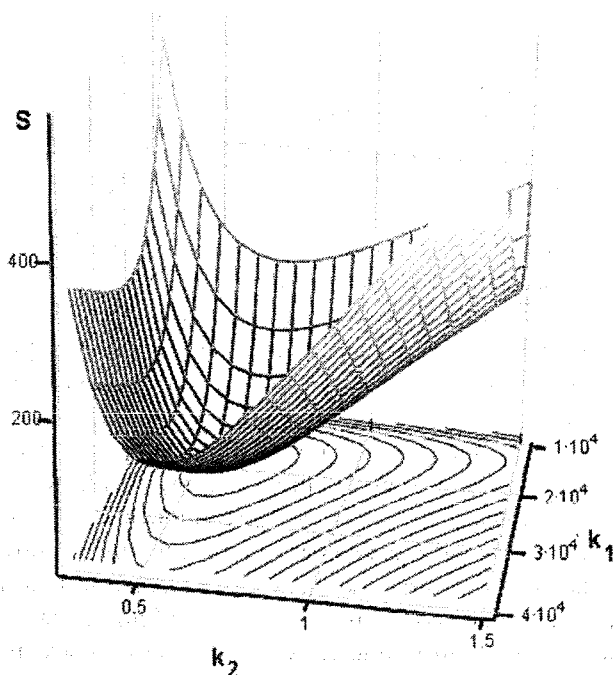


Рис. 2. Графическое представление функции $S(k_1, k_2)$

Для решения обратной кинетической задачи использовали наборы модельных экспериментальных данных, полученных расчетом концентраций участников реакции по уравнениям (4)–(7) при заданных случайным образом значениям времени t_e в интервале 0 – 8 мин, а также при следующих значениях модельных параметров: $a=1,0000 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $b=1,2000 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_1=2,0000 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹; $k_2=6,0000 \cdot 10^{-1}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹. На полученные таким образом «точные» значения C_T накладывали экспериментальный шум, обусловленный «погрешностью» ω (%) регистрации концентраций. Такой подход генерирования модельных данных, предложенный в [19], обеспечивает двухсторонний интервал изменения значений концентраций от истинных значений:

$$C_{e_{n,i}} = C_{T_{n,i}} + \frac{\omega}{100} C_{T_{n,i}} (1 - \text{rnd}(1)) \text{signum}(0,5 - \text{rnd}) .$$

В отличие от [19] значения времени генерировались с неравноотстоящим шагом изменения с использованием встроенной функции `gunif`, что гарантировало получение практически неповторяющихся массивов модельных экспериментальных данных.

Результаты решения обратной кинетической задачи по «точным» модельным значениям концентраций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета констант на основании «точных» экспериментальных данных

Способ расчета	Использованные встроенные функции пакета Mathcad 14	Относительная ошибка определения константы, %		Время расчета, с
		k_1	k_2	
1	genfit	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	11,1
	LeastSquaresFit	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	16,2
2	Minimize (Conjugate Gradient)	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	29,9
3	Minerr (Levenberg-Markwardt)	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	15,0
4	pspline + minerr (LM)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	1,3
5	AdamsBDF + Minerr (LM) + lspline	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,09

Как видно из данных табл. 1, независимо от применяемого способа расчета константы k_1 и k_2 определяются с достаточно высокой точностью. В целом значения относительных погрешностей определения констант не превышают приведенные в [6], где такая же обратная задача решалась с применением средств пакета MATLAB. Отметим, однако, некоторые особенности применяемых способов расчета. Как показали результаты тестовых вычислений, функции genfit и LeastSquaresFit, имеющиеся в последних версиях Mathcad, вполне могут быть пригодными в тех случаях, когда аппроксимирующая функция задается достаточно сложным аналитическим выражением, таким, например, как (6) или (7). В то же время способ 1, основанный на применении этих функций нелинейной аппроксимации, обнаруживает весьма высокую чувствительность к начальным приближениям: успех окончательного расчета в значительной степени зависит от того, насколько близки начальные приближения к истинным значениям констант. Напротив, наименьшей чувствительностью к начальным приближениям характеризовался способ 4. Обращает на себя внимание также различие во времени, затрачиваемого на вычисления. Способы 4 и 5, как следует из табл. 1, требуют для своей реализации существенно меньших временных затрат (процессор Intel Core 2 Duo 1,86 GHz, 2048 Mb RAM).

С другой стороны, реализация способов 1 – 3 требует обязательного использования аналитических выражений для зависимостей текущих концентраций участников реакции от времени. Отсюда следует, что эти способы неприменимы для тех случаев, когда математическая модель сложной химической реакции не интегрируется в квадратурах. Способы же 4 и 5 представляются достаточно универсальными, т. к. базируются исключительно на численных методах интегрирования. Учитывая нечувствительность способа 4 к начальным приближениям, представляется рациональным решать обратную задачу в следующей последовательности. Сначала проводится расчет констант по способу 4, и полученный на этом этапе результат рассматривается как первое приближение для расчета по способу 5. Сказанное можно проиллюстрировать расчетным документом Mathcad, приведенным на рис. 3. Расчет кинетических констант обеспечивается формированием функции пользователя $U(k_1, k_2)$, которая вначале решает прямую кинетическую задачу при значениях констант, полученных расчетным способом 4. Здесь целесообразно применение встроенного интегратора AdamsBDF, автоматически выбирающего алгоритм решения в зависимости от результатов диагностики системы дифференциальных уравнений на жесткость. Кроме того, несколько изменена структура вектора

```

A0 := 1.10^-4      B0 := 1.2.10^-4      data := READPRN("DATA_OMEGA05_02.prn")

te := data<0>      Ae := data<1>      Be := data<2>      Xe := data<3>      Pe := data<4>

s1 := pspline[te, (Ae - Be)]      s2 := pspline(te, Xe)
AB(xx) := interp[s1, te, (Ae - Be), xx]      X(xx) := interp(s1, te, Xe, xx)

intAB(xxx) := ∫₀ᵗᵉ AB(xxx) dxxx      intX(xxx) := ∫₀ᵗᵉ X(xxx) dxxx      (k1) = (1)
                                                    (k2) = (1)

ss := time(0) - s      Given      Ae = A0 - k1 · intAB(te)      Be = B0 - k1 · intAB(te)

Xe = k1 · intAB(te) - k2 · intX(te)      Pe = k2 · intX(te)

(k1) = Minerr(k1, k2)      (k1 · 10^-4) = (1.7734)      ff := time(0) - s
(k2) = (0.5964)      ff - ss = 0 s

F(t, x) := (
  -k1 · A · B
  -k1 · A · B
  k1 · A · B - k2 · X
  k2 · X
  0
  0
)
substitute, A = x0
substitute, B = x1
substitute, X = x2
substitute, k1 = x4
substitute, k2 = x5
→ (
  -x0 · x1 · x4
  -x0 · x1 · x4
  x0 · x1 · x4 - x2 · x5
  x2 · x5
  0
  0
)

S(k1, k2) := AdamsBDF (
  A0
  B0
  0
  0
  k1
  k2
), 0, 10, 1000, F      ss := time(0) - s
(k1) = (k1)
(k2) = (k2)

Given | U ← S(k1, k2) = augment(Ae, Be, Xe, Pe)
      | a ← linterp(U<0>, U<1>, te)
      | b ← linterp(U<0>, U<2>, te)
      | xx ← linterp(U<0>, U<3>, te)
      | p ← linterp(U<0>, U<4>, te)
      | augment(a, b, xx, p)
      | ff := time(0) - s      ff - ss = 0.093 s
      | (k1) = Minerr(k1, k2)
      | ERR² = 3.073 × 10⁻¹⁰
      | (k1) = (1.974 × 10⁴)
      | (k2) = (0.606)

```

Рис. 3. Расчетный Mathcad-документ для решения обратной кинетической задачи

правых частей системы: неизвестные константы формально также рассматриваются как неизвестные функции. Далее результаты работы пользовательской функции передаются внутрь программного блока, «вынуждающего» систему Mathcad производить поиск оптимальных значений констант с помощью встроенной функции *minerr*. При этом также важен выбор опции, управляющей работой функции *minerr*. Наилучшие результаты обеспечивает опция, устанавливающая алгоритм Левенберга-Марквардта.

В табл. 2 приведены результаты расчетов модельных файлов данных, «загрязненных» погрешностями регистрации концентраций реагентов и продуктов реакции. Данные табл. 2 позволяют сделать вывод о том, что предложенная методика расчета констант вполне пригодна для анализа реальных кинетических ситуаций: ошибка определения констант не превышает 1,52 % даже при наличии 10 %-ной погрешности измерений экспериментальных величин.

Таблица 2

Точность расчета кинетических констант при наличии погрешности экспериментальных данных

Погрешность регистрации концентраций, %	Относительная ошибка определения констант, %	
	k_1	k_2
1	0,11	0,13
3	0,38	0,19
5	0,56	0,62
10	1,17	1,52

Особо следует также заметить, что даже при двух определяемых кинетических параметрах могут иметь место случаи, когда средства минимизации пакета Mathcad могут не обеспечить окончательный успех расчета. Это зависит от особенностей целевой функции $S(k_1, k_2)$, которая в общем случае может характеризоваться наличием нескольких локальных минимумов. В качестве примера можно привести предложенную в [23] и подробно проанализированную нами в [20] задачу расчета кинетических

параметров процесса последовательного замещения лигандов в комплексах хрома по данным серии измерений оптической плотности реакционной среды. На рис. 4 представлен контурный график, показывающий, что поверхность целевой функции имеет два выраженных минимума, один из которых является глобальным. Стандартные функции Mathcad рассчитывают лишь единственный набор констант, соответствующий лишь одному минимуму целевой функции. Особенность используемых пакетом Mathcad алгоритмов оптимизации состоит в том, что они не гарантируют попадания в локальный минимум, т. е. в зависимости от начальных приближений можно находить несколько решений задачи, из которых только одно является верным. Так, на рис. 4 стрелками обозначены возможные решения задачи в зависимости от выбранных первых приближений для вычисляемых констант. С этой точки зрения проблема построения начальных приближений становится особенно острой, поскольку их некорректный выбор, пусть даже и имеющий под собой физическое обоснование, может привести к неверному конечному результату. Разумеется, проблема дополнительно усложняется при наличии в задаче большого числа определяемых кинетических параметров.

В этой связи особое значение приобретают активно разрабатываемые в последнее время вероятностные алгоритмы поиска глобального оптимума [22], в частности, так называемые генетические алгоритмы. Известны примеры применения генетических алгоритмов и их модификаций для решения обратных задач химической кинетики [1; 8; 13; 15]. В отличие от традиционных градиентных алгоритмов оптимизации генетические алгоритмы, как правило, с высокой долей вероятности гарантируют нахождение глобального оптимума целевой функции и не требуют

определения начальных приближений для оптимизируемых параметров. Одна из модификаций генетического алгоритма реализована в среде пакета Mathcad в виде пользовательской функции MGA. Полное описание этой функции можно найти [27], а с ее сетевым вариантом можно непосредственно ознакомиться по ссылке: <http://twtnas.mpei.ac.ru/mas/Worksheets/Minimum.mcd>. Применение функции MGA к решению задачи расчета констант последовательной реакции второго порядка показывает, что величины относительных погрешностей практически совпадают с приведенными в табл. 2.

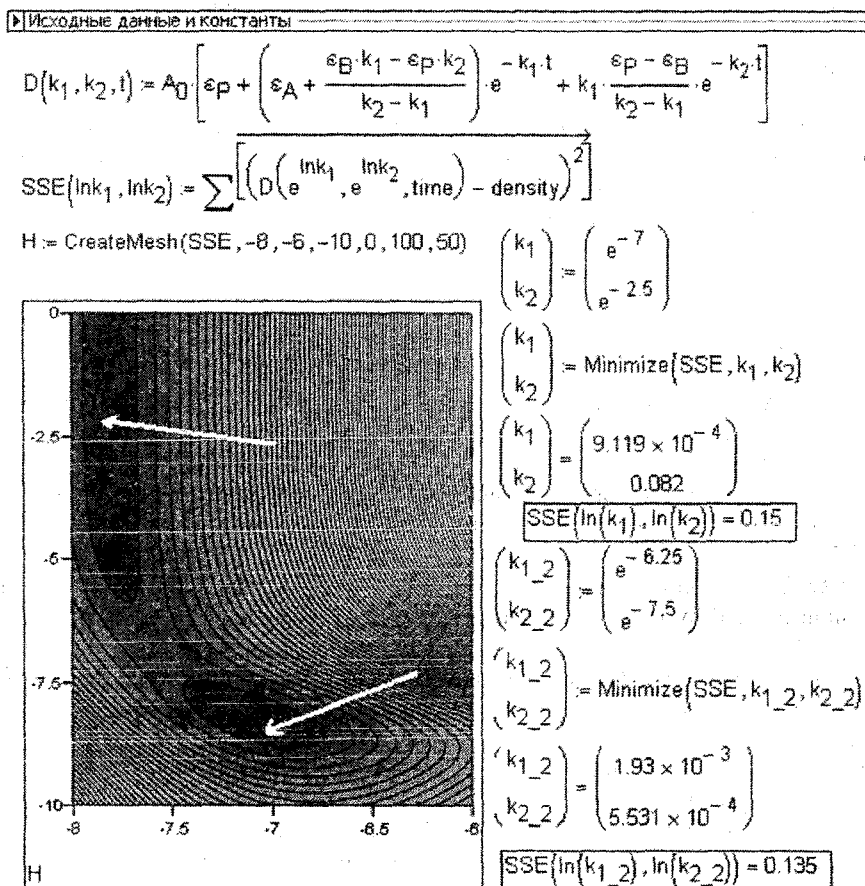


Рис. 4. Проекция поверхности суммы квадратов отклонений при наличии двух локальных минимумов и возможные решения обратной задачи

Таким образом, универсальный пакет Mathcad можно эффективно применять для решения различных задач, связанных с определением кинетических параметров сложных химических реакций. При этом условие наличия аналитического решения математической модели реакции не является обязательным.

Библиографические ссылки

1. A hybrid genetic algorithm near optimal estimation of polyesterification kinetic parameters / G. Feng, F. Li, H. Li et al. // Chem. Eng. & Technology. – 2006. – V. 29, № 6. P. 740–743.
2. Allendoerfer R. D. KinSimXP, a Chemical Kinetics Simulation / R. D. Allendoerfer // J. Chem. Ed. – 2002. – V. 79, № 5. – P. 638.

3. **Behr A.** *Angewandte homogene Katalyse: Mit Übungen und Lösungen* / A. Behr. – Wiley-VCH, 2008. – 865 S.
4. Estimation of the overall kinetic parameters of enzyme inactivation using an isoconversional method / D Oancea, A. Stuparu, M. Nita et al. // *Biophys. Chem.* – 2008. – V. 138, № 1–2. – P. 50–54.
5. In vivo ¹³C-NMR and modelling study of metabolic yield response to ethanol stress in a wild-type strain of *Saccharomyces cerevisiae* / S. Martini, M. Ricci M., C. Bonechi et al. // *FEBS Letters.* – 2004. – V. 564, № 1–2. – P. 63–68.
6. **Kompany-Zareh M.** Application of chemometrics methods with constraints for estimation of rate constants of second order consecutive reactions / M. Kompany-Zareh, M. Khoshkam // *Analytical Sciences.* – 2008. – V. 24. – P. 637–645.
7. **Kuzmic P.** Program DYNAFIT for the Analysis of Enzyme Kinetic Data: Application to HIV Proteinase / P. Kuzmic // *Anal. Biochem.* – 1996. – V. 237. – P. 260–273.
8. **Maeder M.** Application of a genetic algorithm near optimal estimation of the rate and equilibrium constants of complex reaction mechanisms / M. Maeder, Y-M. Neuhold, G. Puxty // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* – 2004. – V. 70, № 2. – P. 193–203.
9. **Mendes P.** GEPASI: A software package for modeling the dynamics, steady states and control of biochemical and other systems / P. Mendes // *Comput. Applic. Biosci.* – 1993. – Vol. 9 – P. 563–571.
10. **Mendes P.** Non-linear optimization of biochemical pathways: application to metabolic engineering and parameter estimation / P. Mendes, D. B. Mendes // *Bioinformatics.* – 1998. – V. 14. – P. 869–883.
11. **Mendes P.** MEG (Model Extender for Gepasi): A program for the modeling of complex, heterogeneous, cellular systems / P. Mendes, D. B. Kell // *Bioinformatics.* – 2001. – V. 17, № 3. – P. 288–289.
12. Rapid estimation of rate constants using on-line SW-NIR and trilinear models / S. Bijlsma, D. J. Louwse, W. Windig, A. K. Smilde // *Analytica Chimica Acta.* – 1998. – V. 376, № 3. – P. 339–355.
13. **Sahin O.** Evaluation of thermal decomposition kinetics of borax pentahydrate using genetic algorithm method by isothermal analysis / O. Sahin, A. Bulutsy // *Turk. J. Chem.* – 2003. – V. 27. – P. 197–207.
14. Uncovering Oscillations, Complexity, and Chaos in Chemical Kinetics Using *Mathematica* / M. Ferreira, W. Ferreira, A. Lino, M. Porto // *J. Chem. Ed.* – 1999. – V. 76, N 6. – P. 861–866.
15. Using limited concentration data for the determination of rate constants with the genetic algorithm / K. B. von Arx, J. J. Manock, S. W. Huffman S.W., M. Messina M // *Environmental Science & Technology.* – 1998. – V. 32, № 20. – P. 3207–3212.
16. **Ануфриев И. Е.** MATLAB 7 в подлиннике / И. Е. Ануфриев, А. Б. Смирнов, Е. Н. Смирнова. – СПб, 2005. – 1104 с.
17. **Дьяконов В. П.** Maple 9.5/10 в математике, физике и образовании / В. П. Дьяконов. – М., 2006. – 720 с.
18. **Дьяконов В. П.** Mathematica 4.1/4.2/5.0 в математических и научно-технических расчетах / В. П. Дьяконов. – М., 2004. – 696 с.
19. К вопросу о решении обратных задач химической кинетики / Е. С. Боровинская, М. Ю. Лебедева, Г. Н. Вениаминова, В. А. Холоднов // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* – 2008. Т. 51, Вып. 2. – С. 104–107.
20. **Коробов В. И.** Математические пакеты в химических расчетах: прямая задача химической кинетики / В. И. Коробов // *Exponenta Pro. Математика в приложениях.* – 2004. – №3–4. – С. 115–121.
21. **Коробов В. И.** Химическая кинетика: введение с Mathcad/Maple/MCS / В. И. Коробов, В. Ф. Очков. – М., 2009. – 384 с.
22. **Кочетов Ю. А.** Вероятностные методы локального поиска для задач дискретной оптимизации / Ю. А. Кочетов // *Дискретная математика и ее приложения. Сборник лекций*

- молодежных и научных школ по дискретной математике и ее приложениям. – М., 2001. – С. 87–117.
23. Леенсон И.А. Контрольные вопросы и задания по химической кинетике / И.А. Леенсон – М., 2006. – 15 с.
 24. Очков В. Ф. Mathcad Calculation/Application Server: опыт трехлетней эксплуатации в России / В. Ф. Очков. – Тр. междуз. конф. «Практика применения научного программного обеспечения в образовании и исследованиях». – СПб, 2007. – С. 9–18.
 25. Очков В.Ф. Mathcad 14 для студентов и инженеров / В. Ф. Очков. – СПб., 2007. – 368 с.
 26. Поршнев С.В. MATLAB 7. Основы работы и программирования / С. В. Поршнев. – М., 2006 – 320 с.
 27. Сабанин В. Р. Модифицированный генетический алгоритм для задач оптимизации в управлении / В. Р. Сабанин, Н. И. Смирнов, А. И. Репин // Exponenta Pro. Математика в приложениях. – 2004, № 3–4. С. 78–85.
 28. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М., 1984. – 415 с.

Надійшла до редколегії 29.01.09

УДК 541.135.6

Ю. Г. Криштоп, Н. П. Юрченко, В. В. Трофименко

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ АДАТОМОВ ЦИНКА НА ПИРОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЦИНКАТНОМ РАСТВОРЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОЛИМЕРНОЙ СОЛИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Досліджена зміна перенапруг кристалізації та розряду при потенціостатичному утворенні адатомів цинку на піроуглецю із цинкатного розчину з добавкою полімерної тетраалкіламонієвої солі. Адсорбція добавки приводить до різкого зниження струму обміну стадії розряду, що не викликано ефектом блокування поверхні.

Импульсный потенциостатический метод широко используется для изучения процессов фазообразования металлов. В теории и практике метода потенциостатические условия задаются общим перенапряжением η . Природа η обычно не изучается и часто идентифицируется с пересыщением в системе [11]. Однако в реальных условиях фазообразование сопровождается по крайней мере тремя стадиями: переноса заряда, формированием пересыщения и диффузией ионов металла. Энергетические характеристики этих стадий проявляются как слагаемые величины η перенапряжения перехода η_n , кристаллизации η_k и диффузии η_d [7]. Для заданного $\eta = \text{const}$ величины η_n , η_k и η_d являются сложными функциями времени t и связаны с динамикой процессов образования адатомов и нуклеации. Задача определения слагаемых η в этих условиях впервые была рассмотрена нами на примере образования адатомов Zn из чистого (не содержащего добавок поверхностно-активных веществ) цинкатного раствора на изотропном пироуглеродном электроде [3; 9]. Подход, развитый в этих работах, позволяет проанализировать особенности стадии разряда при образовании адатомов только на этапе формирования пересыщения, предшествующем образованию зародышей. Настоящее исследование влияния адсорбции добавки полимерной соли тетраалкиламмония (ТАС) на образование адатомов Zn до-