

ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÉ ÄÈÇÀÉÍ

ÔÈÇÈÊÎ -ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÄ
Ì Î ÄÄÈÈ È
Ï ÐÎ Ï ÄÄÄÒÈÈÄ
Â ÃÑÒÃÑÒÄÎ ÇÍ ÄÍ ÈÈ



Ì áæáóí àðí áí àÿ Àèääàì èÿ Í àóê
International Academy of Sciences
Òáí òðà Í îîñòáðííé Çàùèòù
Centre Noospheric of Defence
Õèì è-áñèàÿ Èàáí ðàòí ðèÿ
Chemical Laboratory

Èàòáàðà "ÕÈÌ Èß"
Ñèáèðñèí áí Áí ñóááðñòááí í í áí óí èááðñèòáòà
ì óòáé ñí î áùáí èÿ

ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÉ ÄÈÇÀÉÍ

ÕÈÇÈÈÌ -ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÄ
Ì Í ÄÄÈÈ È
Ì ÐÍ Í ÄÄÄÒÈÈÄ
Ä ÄÑÒÄÑÒÄÍ ÇÍ ÄÍ ÈÈ



Chem.Lab.NCD
Í î áí ñèáèðñè 1998

ÓÄË533.72+539.107.2

ÄÄË24.3

Õ98

Õèì è-àñèèè äèçàéí.Õèçèéí-òèì è--àñèèà

ì íäàèè è ìðííäàààòèèà á àñòàñòáíçíáíéè.

Í íáí ñèáèðñè: Ëçä.-áí Chem.Lab.NCD, 1998. –

130Ñ.ISBN-0-8247-2497-6

Ñáí ðí èè ì í ñáýúáí ðáññí í ððáí èþ
í ðí áéáì òèì è-àñèí áí äèçàéí á á
òèçè-àñèí ì áòáðèàéí ááááí èè, èçó-á-
í èþ ì ðí áéáì "òáí ñà"-í í ðýäèà" á
áñí áèòáò ñí çááí èý ì áòáðèàéí á ñ çáááí-
í ùì è ñáí éñòááì è, ì í èó-áí èþ ì áòá-
ì áòè-àñèèò ì ðááèè, èì áþúèò ì ðáá-
ñèáçáòáéúí ðþ ñèèò á ðáçèè-í ùò áñí áè-òáò
ì áòáðèàéí ááááí èý è ì ðí í á-áááòèèè
áñòàñòáíçí áí èý á ì ðí òáññá í áó-áí èý
çí áí èþ è á ðáí ð-áñòáá. Í í ñáýúáí 95-
èáòèþ ñí áíý ðí æááí èý ì ðí ò.Í.É.
Ëí áí çááá(12.05.1903-24.02.74).

Ä ñí í ðááòñòáèè ñ Õñòááí ì Í ÁÍ ÓÍ Ç

ñí àì áñóí úé áúí òñè ì í ááí òí áèèè:

áèáááì èè ì ÁÍ ÓÍ Ç ì ðí ò.Ñ.Ä.Éóóí èéí,

-éáí -éí ðð. Í ÁÍ ÓÍ Ç.Ä.Í. í èñè-áí éí.

**Das chemische Design. Die physikalisch-
chemischen Modelle und die Propaideutik in der
Naturwissenschaften. Nowosibirsk: Chem. Lab. NCD,
1998. – 130S. ISBN--0-8247-2497-6**

Die Sammlung ist der Betrachtung der Probleme des chemischen
Designs in der physische Stoffkunde, das Studium der Probleme " Unordnung " - " Ordnung " in den Aspekten der Bildung der Materialien mit den aufgegebenen Eigenschaften, den Erhalten der mathematischen Regeln, habend die Voraussehenskraft in den verschiedenen Aspekten von der Stoffkunde und der Propaideutik der Naturwissenschaften im Prozeß der Ausbildung der Kenntnis und im Schaffen gewidmet. Ist 95-J. vom Geburtstag der Prof.N.I.Kobozew gewidmet (12.05.1903-24.02. 1974).

Gemäß der Ordnung des Statutes

den gemeinsamen Produktionsausstoß

haben vorbereitet: Akademienmitglied IAS

der prof.Dr.habil.S.A.Kutolin, Korresp.Mitglied IAS G.M.Pisichenko.

Ë 205634-129 ááç í áúýäè.

002(060)-98

Ëóòí èéí Ñ.Ä., í èñè-áí éí Ä.Ì ., 1998

ÑÎ ÄÄÐÆÄÍ ÈÄ

ΑΑΑΑΑΙ ΕΑ.....I

ΟΕΙ Ε×ΑΝΕΕΕ ΑΕÇΑΕΙ
ΕΑΕ ΟΤ ΔΙ Α ÇΑΔΙ ΕΝΟΙ Ε ΝΔΑΑÛ

S.A.Kutolin.The physical-chemical of granular environ-ment (PhChMGrEn) and chemical design of processing garbage of manufacture of glass,ceramics, steel and mountain rocks1

II. ΟΕΙ Ε×ΑΝΕΕΕ ΑΕÇΑΕΙ
ΕΑΕ ΟΤ ΔΙ Α "ΟΑΙ ΝΑ"- "Ι Τ ΔΒΑΕΑ"

Ν.Α.Εοοι εει .Οι ι ι ει αι ε οει ε-ανει ε ναιçe οοαι ι εαα-εεο νι ααι αι εε ι αδαοι αι υο ι αοαεει α εαε νοι οανδε-ανεαι αι αι εεα ε νοδóεοóδα.....9

Ν.Α.Εοοι εει ,Α.Ι .Ι εη-αι ει .Ι ι ααεü "οαι να"- "ι ι δγäεα" ä οεçεει -ι δααι ε-ανει ε οει εε.Ι νι ι αι ι ä äεΟοάδαι οεαεüι ι ä οδäa-ι αι εä.....13

Ν.Α.Εοοι εει . ι δει αδυ ι δεει æαι εγ ΕΟΟ-ΟΟ. Δαν-αò ýι äδäεε οει ε-ανει ε ναιçe ä εäδäεäò Ι Ι21

Ν.Α.Εοοι εει ,Α.Ι .Ι εη-αι ει . Οδäαι αι εä Οι εεäδä-Ι εαι εä ε εεανηεοεεäοεγ οαι ι υο οεçεει -οει ε-ανεεο ι δι οανηι ä.....25

III. ΟΕΙ Ε×ΑΝΕΕΕ ΑΕÇΑΕΙ
Α Ι ΕΕΔΙ ΑΕΙ ΕΙ ΑΕΕ
Ε ΑΙ ΑΕΕΟΕ×ΑΝΕΙ Ε ΟΕΙ ΕΕ

Α.Ι .Ι εη-αι ει ,Ν.Α.Εοοι εει .Ει ι ι υρöäδι ι ä ι ι äεεδι äαι εä οοι εοει ι äεüι ι ε νι ι -νι αι ι νδè ääöäδι -οεεεε-ανεεο açι νι äε-ι αι εε ε ι δι γäεαι εp αι οεäae-öäδäεüι ι ε äεοεαι ι νοε ä çäεηει ι νοε ι ö νι νοää ε νοδι αι εγ οοι εοει ι äεüι υο äδöι ι 38

Ã.Ì .Í êñè÷áí êí. Ñí áéòòú ïí áêí Ùáí èý,
ñòðí áí èá á ðàñòáí ðàò è ï ðèì áí áí èá á
áí àéèðè÷áñêí é òèì èè í áêí òí ðúò àçí ï ðí-
èçáí áí ùò N-í êñèáí èðèàèí à.....49

IV.ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÉ ÄÈÇÀÉÍ
ÈÀÉ ÓÉÜÒÐÀÄÈÑÍ ÅÐÑÍ Àß ÑÐÀÄÄ
(ÓÃÑ)

Ã.È.Ì áááááá.Í ï áñí Ùá ñáí éñòáá í èòðè-
áí á á óéüòðà-àèñí áðñí ï ñí ñòí ýí èè.....71

V.ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÉ ÄÈÇÀÉÍ Â ÒÃÍ -
ÐÈÈ Í ÐÃÍ Í ÁÄÄÄÍ Èß ÅÑÒÃÑÒÃÍ Ç-
Í ÁÍ Èß
(Í óáí èá òí ñòááí í í áí òðóáá ñòóááí òà).

È.Õ.Èáááí í áá.Ì í ááèèðí ááí èá
óñí ááááí í ñòè ñòóááí òí á á èí óááðèðí ááí í í é
ñðááá "CHEMLEHR"77

È.Ñ.×áòèí áá. Í ðèì áí áí èá ì áòí áá
éí ì ï ðòáðí í áí áí áí àèèçà óñí ááááí í ñòè á
èçó÷áí èè éóðñà "Èí í óáí òèè ñí áðáí áí í í áí
áñòáñòáí çí áí èý"89

È.Õ.Èáááí í áá,Õ.Ã.Çèí ÷áí êí,Ã.Ã.Èááí í á(ñò
óááí ò).Èí òááðèðí ááí í Ùá Ñðááú áèý áèñ-
òáí òí í áí í áó÷áí èý ñòóááí òí á í í éóðñò
"Õèì èý".....95

АААААІ ЕА

Дизайн как проект, планирование и возможная реализация поставленной задачи всегда содержит рефлексивные и прагматические начала, вызывающие такой проект к реализации в форме далеко не его осуществления на практике, но в форме замысла как постановки самой проблематики. И в этом смысле дизайн как структура замысла всегда опережает техническое решение поставленной задачи. Химический дизайн как механика зернистой среды - это проекты материаловедения как формы проектирования с заданными свойствами не просто материалов стекла, керамики, стали и использования отходов горных пород в качестве строительных композиций, а фиксируемые на практике технические решения, составляющие канву изобретения, регистрируемого официально в форме интеллектуальной собственности.

Посвящая настоящий сборник "Химический дизайн" 95-летию со дня рождения выдающегося мыслителя от химии проф. Н.И. Кобозева (12.05.1903-24.02.1974) и понимая, что многие проблемы, поставленные и решаемые им в теоретической и прикладной химии стали достоянием мировой науки и зафиксированы в биографических справочниках [см. "Химики". Киев: Наукова Думка, 1984. - 734 с.; "Выдающиеся химики мира". М.: ВШ, 1991. - 655 с.], тем не менее следует отдавать себе отчет в том, что канва мыслительности ученого, хотя приводила постоянно к решению и постановке новых химических проблем, но в первую очередь была занята решением задачи построения модели "хаоса" - "порядка", решению

проблем построения моделей “термодинамики информации и мышления”. Многие из этих проблем и по сей день решают и кибернетика, и теория вероятностей и стохастических функций, но со всей очевидностью можно утверждать, что уже в 1945г ученый работал над проблемами векторно-броуновского движения организмов, которые так неудачно были в официальной печати подвергнуты остра-кизму и осмеянию (см. “Лженаучные вымыслы проф. Н.И. Кобозева”. - Литературная газета от 4.02.1950г.). Поэтому “Химический дизайн как форма “хаоса”-”порядка” по существу и отражает продолжение круга интересов Н.И. Кобозева по этому вопросу.

“Химический дизайн как модель.....”-прием статистического подхода к решению проблем моделирования лекарственных веществ или красителей как строения их функциональных групп. Более того, этот ряд “моделирования” может быть успешно продолжен оказывается и в области решения практической задачи сохранности опасных грузов, задаваемых ультрадисперсным (аморфным) состоянием веществ с повышенной пирофорной активностью.

И, наконец, “Химический дизайн в теории преподавания естествознания” по существу свидетельствует о далеко идущей аналогии в организации процессов обучения и творчества, представляющих более сложную синэргетическую модель (модель иерархической аналогии), которая позволяет оценить не только работоспособность лиц умственного труда-студентов по серии психофизиологических тестов, разрешив антиномию типа: ”преподаватель”-”студент”, но и поставить вопрос о векторно-броуновской аналогии в структуре творческого поиска решения проблемной ситуации: ”процесс обучения”-”процесс творчества”. Вот почему Николай Иванович Кобозев мог бы в праве сказать словами Р.М. Рильке теперь, перед концом настоящего столетия:

Ich lebe grad,da das Jahrhundert geht,
Man fuehlt den Wind von einem grossen Blatt,
das Gott und du,und ich beschrieben hat
und das sich hoch in fremden Haenden dreht,
Man fuehlt den Glanz von einer neuen Seite,
auf der noch Alles werden kann.
die stillen Kraefte pruefen ihre Breite
und sehn einander dunkel an.

Β æèà,êî äää ñòî ëåðèà äðÿääð.
È à ÷óãñòää äåððà øèðè ìîî êîî òíî -
Ñàì Áî à,è Õù,è Β ì èñàè ääî,
È äî ò ìîî à ÷óæèð ðóèèð æèääð.
È ÷óãñòääî áèññèà à ìîî äîî ðàçàî ðîî à
Àùà äî çî ìæî ñóùî ñòùð ìèèèü.
Òà ñèèù òàéî ìîî áóðò äî ðî à,
Òî ñéóÿ à òüî à,ì ùòàÿñü èð ñääèèèü.

ÈÄÈ ÔÏ ÑÌ À ÇÄÏ ÈÑÒÏ É ÑÄÄÛ

The physical-chemical mechanics of granular environment (PhChMGrEn) and chemical design of processing garbage of manufacture of a glass, ceramics, steel and of mountain rocks

S.A. Kutolin

Centre Noospheric of Defence, Novosibirsk, Russia

ABSTRACT: Noospha-sphere of a mentalactivity of the reflexable of the person. Ecology - use of a mentalactivity with the analysis of the natural phenomena in the field of an establishment of balance between progress and recourse. The chemical Laboratory of Centre Noospheric of Defence plays a role " the bureau " - (SCO) scientific - consalting, into which arsenal the various forms of the decision of nonproduction tasks and physical-chemical projects sold in that number and as the projects of processing mountains of manufacture of various purpose enter. The laboratory uses both own, and the cybernetic development, for example of type "UCMO" allowing to project properties of materials as function of structure and electronic structure on the basis of available parameters of initial substances representing including garbage of manufactures most various the purpose. In a basis of such cybernetic model lays quantofluctuacioful model of interaction of particles of substance (QFMIPS) allowing by a method discriminatable-regressich of search to build acceptable chemical design physical engineering, for example: " the physical-chemical mechanics of granular environment".

1. INTEGRATED ENVIRONMENT "UCMO"

Integrated environment UCMO-universal computer model in actions, - allows to solve tasks both inorganic, physical

chemistry, and task physical engineering. In the basis UCMO the method of comparative account of physical-chemical properties of substances (files " halogen.mcd " lays) and analogue of a principle of symmetry P.Curie: (" the elements of symmetry of the reasons should repeat and in results ") .A physical-chemical sense of increments in methods of comparative account set regressions and discriminants by functions or hierarchical vectors, is determined by an electronic structure quasisatoms of substance and is set polinoms of Chebishev, which factors describe invariant, linear, square-law change of energy quasisatom for s, p, d electrons with magnetic quantum numbers with $m = 0,1,2$ from size quasisimpuls on a card of distribution of electronic bands (KREP-analogue of zoned structure) with size of energy ферми EF (file "krep2.mcd"). 13 meanings of factors Chebishev and energy Fermi make a database in the form files: of vectors - " an element. dat. ", for matrixes - " element.prn" or compounds of elements, for example: "BN.prn" invited for fulfilments of operations in the program by teams:READ,READPRN. The elementary example of use KREP for revealing catalyse of activity of elements in reaction of decomposition H_2O_2 is illustrated by the program: "katalyse.mcd".

By analogy the following tasks in area are solved :

a. inorganic chemistry:a prediction of an opportunity of synthesis of compounds and its properties in threefold system (syntez6.mcd); an opportunity of synthesis substance in binary system with the given properties (lms.mcd); account of properties of binary refractory compounds (meb.mcd); account of properties of compounds of binary structure (lnb.mcd); account of properties oxides (lno.mcd);

b. physical chemistry: account of power and defects of refractory connections (defects.mcd); account of the mechanism and direction of reaction of synthesis of compounds in a mix firm (solreme.mcd); forecasting such as crystal structure of formed compounds (kryst.mcd); forecasting of reaction crystallization , wide, narrow area

gomo-genenise-perdi.mcd; forecasting of area and parameters of stratifying of system (rsl.mcd);

c. physical engineering-forecasting of physical-mechanical properties granular environment: a glass(sklo.mcd); ceramics (ceramic.mcd); steel (steel.mcd); concrete (beton.mcd); aluminium alloys, rafiniration of aluminium from natrium (alloys.mcd); optimization of technology of reception of film coverings (films. mcd); influence of high pressure on physical-chemical properties of materials (carbides,nitrids,silicides) - (hpress1. mcd; hpress2.mcd); forecasting of properties of organic and medicinal substances (klop.mcd);

d.mathematical models in the description of chemical accounts, kinetics of the phenomena in chemical processes (atom. mcd; atomplot.mcd; poli.mcd; fokker.mcd; topo-chem.mcd), and also for the description dispersias of optical properties of substances on model Kramers-Kronigs (kramkut.mcd), decision of a geochemical task of prevalence of elements in earthly,solar system (geochem.mcd);

e. statistical of categories for accounts in operations with files, for example, physical-chemical given for revealing the necessary and sufficient form of the description of properties of materials (stat1. mcd; stat2. mcd; disk1.mcd; disk2.mcd;).

Integrated environment UCMO can be recommended both for special prognosis of the scientific purposes, and as original training for reception the pupil of the items of information on fundamental disciplines of chemistry, physics, mathematics with reference to study of a structure of substance, purchase of experience within the framework of designing materials both composite environments of an organic and inorganic nature.

Therefore this means not only for the experienced user having skills of work with the personal computer, and owning methods physical engineering, but also for those, who by a method of dialogue with the computer would like to get experiance of work on account of properties of

materials as periodic function of an electronic structure quasiatoms, components the given substance, material, composite. By virtue of its integrated environment UCMO is "alloy" of physics, chemistry, mathematics under condition of elementary skills of the computer letters. UCMO can be used including as the manual for the students, since younger rates, not only university, but also technical HIGH SCHOOLS both chemical, and not chemical structure, in which programs enough attention to a rate physical engineering is given (Kutolin S.A. & V.I.Kotujkov & G.M.Pisichenko, 1996).

2. THE PHYSICAL-CHEMICAL MECHANIC GRAINY OF ENVIRONMENT

(On an example of strength nitriden of a ceramics)

Nitriden the ceramics was made from Si_3N_4 , received from garbages of manufacture SiC on "nitridly" of technology, as interest to manufacture of heat-stressed designs from nitides, in particular from Si_3N_4 recently has increased. Absence of plastic deformation, low shock viscosity, the rather high critical factors of pressure (analogue many-cyclable of weariness for steels) require it seemed development of new principles for designing products, distinct from of designing of products from metals (Kutolin S.A. & G.M.Pisichenko & V.I.Kotjukov 1997).

In the field of the theory of durability of ceramics has a place paradoxical situation: and statistical, and the model representations of the theory of durability only partly describe the phenomena determining stragthly the characteristics of materials in the whole interval of standard conditions and high temperatures and pressure. The rule though changes to to best, but does not open real of the physical-chemical phenomena proceeding in a condition of granular environment, but can be revision the appendix to the given situation of a principle d'Alembert.

Nevertheless it is clear, what exactly the principle of the minimal changes d'Alembert can appear rather useful with modeling experimentally of observable characteristic of

durability strength fragile-plastic of a material (Y_H), when in computer experiment it is possible to receive the stationary theoretical law describing strengthly the characteristics of the sizes (Y_B), so the difference ($Y_H - Y_B$) is size casual. Then, if Y_B is defined by an electronic structure and structure of ceramics, by a physical-chemical structure of a material, the difference ($Y_H - Y_B$) is function of distribution connected to technology and the mechanism of the physical-chemical phenomena, proceeding in is fragile - plastic a condition of granular environment .

If to designate such displacement of properties of ceramics (Δ) in form of a vector of displacement (ϵ) with projections ($U_\alpha, U_\beta, U_\gamma$), use such curve-lines coordinates in theory of elasticity, generally speaking, allows to write down tensorly integrodifferently equation for sizes of change of required property ($\Delta_{\alpha\beta\gamma}^2$), if has place ratio ($\Delta = Y_H - Y_B$) as:

$$Y_{\alpha,\beta,\gamma}^{ri} - Y_{\alpha,\beta,\gamma}^{ri} = R_{\alpha,\beta,\gamma}^\delta Y_{\delta}^{ri} = \Delta_{\alpha,\beta,\gamma}^{ri} \quad (1)$$

Where (R) -tensor Riemann-Christoffel in the form of a principle of the minimal changes similar to a principle d'Alembert:

$$\int R_{\alpha\beta\gamma}^\delta Y_{\delta}^{ri} dU_\alpha dU_\beta dU_\gamma = \int \Delta_{\alpha\beta\gamma}^{ri} dU_\alpha dU_\beta dU_\gamma = 0 \quad (2)$$

Where the index $i = 1,2,3$ in (ri) means reference of change of required property:

- 1) To a principle of the minimal changes in a design;
- 2) To a principle of conformity of thermal deformations of a ceramic element to its free expansion;
- 3) To a principle of thermal uniformity of a ceramic element.

From the equation (2) the important conclusion of construction of sizes ($\Delta_{\alpha\beta\gamma}^{ri}$) follows, that can be in that specific case achieved by detection acceptable (on the data of a method of statistical reliability) function of distribution (E), which allows on the basis of sizes (Y_{cp}) to define ($\Delta = Y_{cp}E$) with the minimal mistake of detection (Δ). Then the differential equation appropriate to the original of

function of the distribution (E) describes dynamics of change of required property (Δ) and allows to search for conditions of minimization in the form of a ratio (2). Hence, it is possible to assert, that the search stationary (Y_B) of dynamic model ($Y_{cp}E = \Delta$) description of required property of heat-stressed ceramics of granular environment (Y_B) allows to simulate this property in the form of a ratio:

$$Y_H = Y_B + Y_{cp}E \quad (3)$$

And by that such difficult task is reduced actually to account on the computer of energy of the basic condition valent-electrons of quasiatoms Si_3N_4 and legaturable of elements of the given number on known in a method "UCMO" to the equation:

$$E(k) = b_0p_0(k) + b_1p_1(k) + b_2p_2(k) \quad (4)$$

Where (k) - size of quasiimpuls, (b_1, b_2, b_3) factors Chebishev of Chebishev's polinoms, and ($s, p_0, p_1, d_0, d_1, d_2$) - electronic levels undergratings Si, N and legaturables Si_3N_4 of elements. Required the theoretical property of granular ceramics is described poli-factor of a kind:

$$Y_r = \sum a_n \Gamma_n + B \quad (5)$$

Where (Y_H) -observably in experiment physical-chemical or mechanical property of ceramics; ($\Gamma_n = C_n X_i^n$) - results of concentration n- kation, anion or legatable of an element, and (X_i^n) - i-значения of Chebishev's factor for n- of a component, B-const.

By method is model of the statistical forecast the theoretical equations allowing to predict with a relative mistake no more of 10-12 % of relative size opened and closed porousment of ceramics, opened and closed, average strength were found on the computer with a static bend with temperature and other characteristics of the intense ceramics depending on technology of manufacturing,

estimating functions of distribution (average, asymmetry, excess) and size of criteria of the importance (of Bernstein, Jastremsky and so forth).

3. RECIPTION OF FOUNDRY STEELS BY GIVEN PROPERTIES

Were processed отходы of foundry manufacture with preliminary computer modeling optimum recipe of structure of cast foundry steel and modes of moulding. The way of manufacturing of foundry steel concerns to research of steel for cast products. The purpose of work was the increase crackstability with preservation of a high level firms of properties of steel. Become was sucelted in the opened induction furnace of capacity 60kgs . The crackstability was determined on test consisting in the appendix of the maximal loading, not causing occurrences of cracks or gaps in thermal unit having cast. as sight of sward, which one end is rigidly fixed, and the effort fixed dynamometris put to other end. Mode thermal processing: normalization with 900-920⁰C, leave with 660-680⁰C, tempering in oil with 900-920⁰C, leave with 180-200⁰C.

The steel provides the following level of properties: strength of durability 1460-1650 MPA, limit of fluidity 1250-1400 MPA, relative lengthening 12,1-14,8 %, relative narrowing 47,2-54,3 %, shock viscosity with + 20⁰C 630-920 KJ/m², viscosity of destruction 110-118 MPA м^{1/2}, crackstability 950-980 N.

The specified high parameters of cast steel are defined recipe by structure from existing on crackstability, as in structure such сталей on the basis of computer model the introduction, for example, Mo:0.1-0.5 of % of weights is recommended.

The detailed technique of forecasting of properties сталей is resulted in work: Kuto-lin&Pisichenko&Kapran, 1997 (Chem. Abstr., v.106,21779h, 1987) .

4. RECIPTION OF A GLASS BY GIVEN PARAMETERS COLOURMENT

The computer modeling of parameters recipe of mixture and parameters copourment, for example, green glass was carried out by use garbage of manufacture of a colourless glass. The method concerns to structures silicates of glasses intended for manufacturing green alarm lightfiltres , and can be used of technology of glass. The purpose of a method was the increase general lighttransparent in green area of a spectrum. For prepara-tion of the mixture use following raw materials: a quartz sand, H_3BO_3 , Na_2SiF_6 , CuO , ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 concentrate . Cooking of a glass have carried out of the furnace with temperature 1470-1520 $^{\circ}C$ in pots of capacity 4L during 1h. With the purpose of increase general of lighttransparent in green area of a spectrum is recommended following recipe of a glass in macc. %: SiO_2 -81,0-85,0; Na_2O 2,5-4,0; B_2O_3 2,0-3,5; CuO 1,3-2,0; BaO 4,0-5,0; ZrO_2 2,0-4,6; CeO_2 0.5-1.0. General lighttransparent of such glasses makes 22,9-23,6%. Factor of thermal expansion (60-63) 10^7 grad $^{-1}$. Temperature of cooking of a glass 1480-1510 $^{\circ}C$. As show results of computer modeling of optimization of structure teceptur of a green glass with the purpose of increase its general lighttransparent in structure of a glass is entered in addition ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 and BaO in the above-stated mass percents . The detailed technique of recipe of account is resulted in work:Kutolin&Nejch, 1988, Kutolin&Kotjukov&Pisichenko, 1996 (Chem. Abstr., v.111, 758z, 1989).

5. RECIPTION OF WATERPROOF MATERIALS ON THE BASIS CHERATHOPHYRS OF THE AREA OF NOVOSIBIRSK.

Cherathophyrs represent garbage of sour volcanic breeds is white - grey colours with the sizes of particles 0.14-5mm. The microstructure cherathophyrs consists more than on 50 % of grains of silklike of alkali and grains of aluminium oxid. With splitting cherathophyres with the subsequent processing by powder polythene occurs coverment of

granuls of cherathophyres by polythene. With mutual poundity of cherathophyres and polythene by virtue of various density of the specified materials occurs diffusion of polymer (polythene) between strong grains of cherathophyres. In result the grain of cherathophyr is enveloped by a film of polythene, that reduces waterabsorbment received of fillity. Use of cherathophyres in manufacture unbakly wally of a stone lowers waterabsorbment of a stone and raises its durability. The results of tests have shown, that an optimum ratio of components are : the charge of cherathopyrs 97-95 %, charge charge of polythene:3-5 of %, with which waterabsorbment least (9-13 %). Use of polythene in quantity greater 4 % stabilizes waterabsorbment, and the further increase of the charge of polythene is inexpedient. The detailed elaboration of physical-chemical and technical opportunities of a method is stated in work : BI,1992,№15;BI,1993,№11.

6. SUMMARY AND CONCLUSIONS

The chemical Laboratory of a Centre Noospheric of Defence displays self not only as consaltly independent organization, but also as organization technological and of engineerical of a level a volume number to development of new sight, for example, imitations of brilliant stones ("gagagat", "kutoliant" - a volume number), creation goldens of alloys with increased wearfirmness and of designing of materials with beforehand given properties by a method of computer simulation (BI, 1994, № 2; BI, 1997, № 14).

REFERENCES

- Bull.Izobretenij(BI)1986,№32.*The Steel*.(Chem.Abstr., 106,v.21779h, 1987).
Bull.Izobretenij(BI)1989,№13.*The green glass for lightfilter*.(Chem. Abstr., v.111,6758z,1989).

Bull.Izobretenij(BI)1992,№15.*Mixture for unbakly wally stoune from garbage of mountain rocks.*
Bull.Izobretenij(BI)1993,№11.*A way of reception of waterproof materials.*
Bull.Izobretenij(BI)1994,№2.*Imitations of brilliant stones.*
Bull.Izobretenij(BI)1997,№14.*Goldens of alloys.*
Kutolin S.A. &V.I.Kotjukov & G.M.Pisichenko 1996.*The cybernetic modelling in engineering.* Novosibirsk:Chem.Lab.NCD.
Kutolin S.A.&A.I.Nejch 1988.*A physical chemistry of a colour glass.*M.:Strojizdat. (Chem.Abstr., v.110,236135p,1989).
Kutolin S.A.&G.M.Pisichenko&A.S.Kapran 1996.*Computer models of constructional properties steels .* Novosibirsk:Chem.Lab.NCD.
Kutolin S.A.&G.M.Pisichenko&V.I.Kotjukov 1997.*Inorganic engine-ering(synthesis,propertys, cyber-netic)-the manual.*Novosibirsk: Chem. Lab.NCD.

И.ÕÈÌ È×ÅÑÈÈÉ ÄÈÇÀÉÍ ÊÀÊ ÔÎ ÐÌ À
"ÕÀÌ ÑÀ"- "Ì Í ÐВÄÈÀ"

Топология химической связи тугоплавких соединений переходных металлов как стохастическая динамика и структура

С. А. Кутолин
*Химическая Лаборатория
Международной Академии Наук
Центра Ноосферной Защиты,
Кафедра «Химия» Сибирского
Государственного университета путей сообщения
,Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ:Зная энергию химической связи тугоплавких соединений между атомами (Ме-С,Ме-Ме,С-С),энергию атомизации этих соединений ,а,следова-тельно,и степень ионности

химической связи, можно, используя гамильтониан в периодической кубической решетке (при $Z=4$), построить энергетический рельеф вблизи сепаратрис гамильтониана для каждого из типов химической связи между атомами (Me-C, C-C, Me-Me). Тем самым сформировать топологию химической связи как стохастическую динамику, реализующую энергетическую структуру химической связи между атомами в соединении. Данная методология является основой для построенной ранее автором структурной механики зернистых сред, где химическая связь между атомами в тугоплавких соединениях является основой расчета прочностных характеристик таких сред (стекло, керамика, сталь, бетон).

МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Построенная ранее квантово-флюктуационная теория твердого тела (Кутолин С. А. КТФ -ТТ, 1991), позволило решать прикладные вопросы, в частности, теории прочности зернистых сред: стекло, керамика, литейные стали, бетон (Кутолин С.А., Козик В.В., Мулер П.Б., 1987, Кутолин С.А., Нижневясов В.В., Рябов С.Н., Деп. ВИНТИ № 5708 – В90, 14.11.90, Кутолин С.А., 1991, Кутолин С.А., Мулер П.Б., 1991), рассчитывая прочностные характеристики таких сред как функцию квазиатомного взаимодействия между атомами в веществе. Проблема квазиатомного взаимодействия между атомами в веществе, вообще говоря, есть проблема квантово-флюктуационная (Кутолин С.А. КТФ-ТТ, 1991). Поэтому представляло интерес построить энергетический рельеф вблизи сепаратрис гамильтониана в периодической кубической решетке, то есть для случая $Z=4$, наиболее часто встречающихся кубических фаз тугоплавких материалов. Именно для этого случая величина гамильтониана является достаточно простой (Заславский Г. М., 1984): $H = - 1/\pi \cdot K \cdot (\cos(vx) + \cos$

(νy)), где K - безразмерный параметр, являющийся контурным интервалом, описывающим движение химической связи как эффективного заряда на атоме (степень ионности) в координатах x и y , безразмерного энергетического рельефа вблизи сепаратрис (изоэнергетических линий) гамильтониана H . Параметр K можно принять равным приблизительно обратной величине безразмерной энергии E , вычисляемой как функция коллективизированных электронов N в ячейке с радиусом r между атомами ME-C, C-C, ME-ME, участвующими в химическом взаимодействии.

Тем самым параметр K оказывается производным в теории КЛОП и равным: $K=1/E$, а величина U рассчитывается по формуле, впервые проанализированной с позиции броуновского движения электронов в работе (Ким А. М., Кутолин С. А., 1992, Кутолин С. А., 1977) :

$$E = (1/23.07) \cdot (2.21/r^2 \cdot N^{5/3} - 0.916/r^2 \cdot N^{1/3} + 0/52N^{4/3} \cdot \text{Lnr})$$

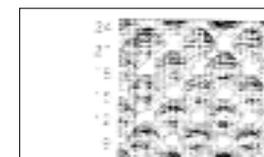
Как было показано еще в (Кутолин С.А., Остаповский Л.М., Самойличенко И.Г., 1977, Левашов К.К., Кутолин С.А., 1991) величина эффективного заряда на атоме (i) не есть величина постоянная и если ограничиться \max и \min ее величины при заданной величине контура интервала в описании гамильтониана H , то воспользовавшись программой «SERFSTO-CSTHASTIC», можно построить соответствующие энергетические рельефы для конкретных величин химической связи между атомами тугоплавких соединений так, как это, например, было сделано для карбида гафния (рис.). Зная энергию химической связи, вычисляемую методом (Вашуков И.А., Кутолин С.А., 1979), для HfC получаем (Кутолин С.А., Козик В.В., Мулер П.Б., 1987 табл.):

Сост ав	$E \cdot 4.18$ (кДж/моль)	K	i
Hf - C	13	1.774	0. 03

Hf - Hf	207	0.111	0. 52
C - C	180	0.128	0.45

Программа «SERFSTOCHASTIC» интегрирует волновой пакет бесконечного числа плоских волн валентных электронов, движущихся вдоль осей x и y . Тем самым задается топология и структура химической связи материала как стохастическая динамика рельефа. Общий объем программы на дискете 3.5'' не более 720 Кбайт. В результате интегрирования выражения для гамильтониана в пределах минимального (-) и максимального (+) значений эффективного заряда (степень ионности) i при постоянном значении величины контурного интервала (K) для конкретного состава материала строится компьютерное изображение топологии химической связи как энергетический рельеф (то есть как структура химической связи).

Как следует из приводимых рисунков, сложность рельефа структуры химической связи между атомами изменяется симбатно величине энергии химической связи. При этом структура химической связи между атомами Hf - Hf, C - C отличается особенностями геометрии «структурных сферолитов», описывающих форму структуры химической связи. Поразительным результатом данных построений является, конечно, возможность построения структуры химической связи «квазикристалла» из стохастической модели движения электронов. Построение же топологии химической связи в соединении HfC, которая вычислялась как среднее геометрическое из топологии структур химической связи между: Hf -C, C- C, Hf - Hf (рис.) иллюстрируют в том числе меру химического взаимодействия в образовании собственно химических связей типа: Hf-Hf и гафний-углерод в топологии химической структуры соединения HfC.



**Исследование «область»-«идея» в «основной-идея»-«идея»
область». Основное дифференциальное уравнение.**

С.А.Кутолин, Г.М.Писиченко
*Химическая Лаборатория
Международной Академии Наук
Центра Ноосферной Защиты,
Кафедра «Химия» Сибирского
Государственного университета путей сообщения,
Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Получено основное дифференциальное уравнение физико-органической химии, в котором совместимы макроскопические состояния (флюктуации) и микроскопические (квантовые) эффекты. Такое уравнение второго рода, решаемое в среде «Mathcad» методом Рунге-Кутты четвертого порядка при заданных граничных условиях, вводимых интерпретацией коэффициентов по аналогии с водородоподобным атомом, позволило количественно установить корреляцию между решением основного дифференциального уравнения физико-органической химии (УФОХ) и решения уравнения Шредингера. Коэффициенты корреляции Пирсона для результирующей функции и ее первой производной

между УФОХ и уравнением Шредингера составляют: 0.994 - 0.997. Показано с относительной ошибкой 4.5%, что численные значения функции Шредингера и численные значения функции распределения Пуассона-Смолуховского близки между собой. Поскольку расчет интенсивности и длительности действия фармакологических средств (снотворных, седативных, анальгезирующих, жаропонижающих) и аналогия их действия с душистыми веществами ранее в рамках компьютерной модели интерпретировались обобщенной энтропией, определяемой законом Пуассона-Смолуховского, а частное решение УФОХ приводит к такому закону, то УФОХ есть основное дифференциальное уравнение, но полученное не статистическим методом, а в форме умозаключения-т.е. нового знания!

Установление количественной
корреляции между решением основного
дифференциального уравнения физико-
органической химии и решением уравнения
Шредингера.

Категории античной мифологии и философии «хаоса» - «порядка» [Философская энциклопедия, 1970.] давно уже стали источником строгого, естественно-научного описания: в теории вероятности (Колмогоров А.Н., 1986), в физике и теории информации [Хида Т., 1987], физической химии (Кобозев Н.И., 1971).

В области компьютерного моделирования физико-органической природы снотворных, седативных, анальгезирующих, жаропонижающих средств и аналогии их действия в сравнении с душистыми веществами нами [Ерофеев Б.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П. и др., 1992] было установлено правило расчета относительной активности и степени длительности действия таких средств. Эти величины имеют смысл

статического истолкования энтропии по Больцману, вид функции распределения в таком описании энтропии определяется законом Пуассона-Смолуховского и может служить мерой информации сложных каталитических систем [Кобозев Н.И., 1978], а физико-химическая природа действия таких фармацевтических средств корпускулярно-волновая.

Поэтому естественным является постановка задачи о виде основного дифференциального уравнения построенной модели физико-органической химии [Ким А. М., Кутолин С.А., 1992], решением которого может служить уравнение Пуассона-Смолуховского.

Будем рассматривать некоторую область флюктуирующих (x) и связанных состояний ($1-x$) составляет величину, равную: $x(1-x)Y''$; область скоростей флюктуации частиц, заполняющих уровни и подуровни, будет иметь вид: $[c-x(1+a+b)]Y'$, где: $x(1+a+b)$ — доля флюктуирующих состояний частиц в заданной области флюктуаций x , $[c-x(1+a+b)]$ — доля связанных состояний, $(1+a+b)$ — коэффициент области abY , смысл которого можно уяснить из дальнейшего.

Равновесие между областью abY , состоящей, предположим из незанятых флюктуирующими частицами уровней и подуровней, и областями такой флюктуации частиц, где имеет место распределение их скоростей: $[c-x(1+a+b)]Y'$ и ускорений: $x(1-x)Y''$ должно быть записано как уравнение (1):

$$x(1-x)Y'' + [c-x(1+a+b)]Y' = abY \quad (1)$$

Полученное дифференциальное уравнение второго рода (1), основано лишь на представлении модели «хаоса»-«порядка». Действительно, физико-органическая природа веществ и их фармацевтическое действие, как показано в работах [Ерофеев Б.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П., 1992] связаны с избирательной, селективной характеристикой функциональных групп лекарственных веществ и

коллективизированными, локализованными состояниями как электронов этих групп, так и коллективизированными, локализованными состояниями электронов скелета-матрицы лекарственного вещества.

Если полученное дифференциальное уравнение (1) действительно является основным уравнением физико-органической химии, то оно должно быть и основным квантово-химическим уравнением, поскольку объекты химической связи есть коллективизированные и локализованные электроны. Это во-первых. Во-вторых, указанное уравнение (1) есть квантово-флюктуационное [Кутолин С.А., 1985], поскольку его решение должно приводить к функции распределения Пуассона-Смолуховского, лежащего в основе расчета интенсивности и длительности действия фармакологических веществ.

Таким образом уравнение (1) есть уравнение, в котором макроскопические состояния (флюктуации) и микроскопические (квантовые) эффекты представляются совместимыми в той же мере, в какой, например, они совместимы в описании химических, физических и механических свойств макромолекул в полимерах.

Поэтому в начале покажем, что уравнение (1) содержит параметры: a , b , которые можно интерпретировать как параметры квантово-механические.

Пусть параметр a — означает половину числа пустых мест, занимаемых подуровнями, в которых могли бы оказаться, например, электроны.

Как известно максимальное число подуровней, занимаемых электронами равно: $2(2l+1)$. Тогда для половины пустых мест имеем уравнение (2):

$$a = - [2(2l+1)]/2 = -(2l+1) \quad (2)$$

Максимальное число электронов уровня X с главным квантовым числом n как известно есть удвоенный квадрат n , а собственное значение энергии электрона (E), движущегося в поле ядра с зарядом Z равно:

$$E = Z^2/2n^2 = 1/b^2 X \quad (3)$$

Откуда смысл параметра b усматривается из формулы:

$$b = 1/Z \quad (4)$$

То есть, b — есть число, равное вероятности заполнения уровней частицами, например, электронами, численно равное обратной величине заряда ядра.

В этом случае смысл коэффициента $(1+a+b)$ усматривается из следующих преобразований:

$$(1+a+b) = [1+a+1/Z] = [1+Z(a+1)]/Z = i/Z = ib,$$

где i - изопараметрический коэффициент: $i = [1+Z(a+1)]$ - мера распада уровней на подуровни (всегда, естественно, больше единицы), что приводит к соотношению: $(1+a+b) = ib$.

Осуществим с помощью среды Mathcad решение уравнения второго рода (1) методом Рунге-Кутты четвертого порядка, выбрав следующие параметры a, b, c, l, Z : $Z=2, l=1, a=-3, b=0.5, c=0$.

Полученное дифференциальное уравнение «хаоса-порядка» (1) есть обобщенное уравнение, частным случаем которого при заданных условиях параметров является, например, известное уравнение Шредингера, а уравнение Пуассона-Смолуховского инвариантно относительно расчетов по уравнению Шредингера.

Такой результат не является случайным. Он свидетельствует о квантово-флюктуационной природе обобщенного уравнения (1).

Любопытно отметить, что с иных позиций (Кобозев Н.И., 1961) отмечалась аналогия между радикальной функцией Шредингера и функцией распределения Пуассона-Смолуховского, а уже (Menzel D.H., 1964, формулы 19,28) показал, что обобщенный радиальный интеграл водородо-подобной функции в пределах от нуля до бесконечности инвариантен функции Пуассона-Смолуховского.

В работе (Тарасов В.Ф., Чанышев С.М., 1970) было показано, что уравнение Шредингера для водородоподобного атома может быть выражено конфлюэнтными гипергеометрическими функциями. Дифференциальное уравнение описания которых есть уравнение гипергеометрическое.

В точности совпадающее с полученным уравнением (1), которое как следует из предлагаемого материала, получено из совершенно других соображений и касается квантово-флюктуационной природы физико-органических материалов.

Ниже приводятся выкладки и расчеты иллюстрирующие высказанные предположения:

$$\text{I} \text{ ara} \text{ e} \text{ or} \text{ U: a, b, c, l, z, \text{ ä} \text{ e: l} = 1, z = 2$$

$$h = 0.05 \text{ ä} \text{ ä} \text{ è} \text{ ç} \text{ ì} \text{ é} \text{ í} \text{ é} \text{ ò} \text{ ÿ} \text{ x}$$

$$c = 0, \quad a = -(2 - l + 1), \quad b = 1 / z$$

N=6 -число шагов.

$$F(x, y, z) = \frac{1}{x(1-x)} \cdot (a \cdot b \cdot y + z(x(a + b + 1) - c))$$

Óπαίει έε: $\frac{d^2Y}{dx^2} = F(x, y, z)$, άάε: $z = \frac{dY}{dx}$, $z = Y'$; $y = Y$

$$K_1(x, y, z) = h \cdot F(x, y, z)$$

$$K_2(x, y, z) = h \cdot F\left[x + \frac{h}{2}, y + h \cdot \frac{K_1(x, y, h)}{8}, z + \frac{K_1(x, y, z)}{2}\right]$$

$$K_3(x, y, z) = h \cdot F\left[x + \frac{h}{2}, y + h \cdot \frac{z}{2} + h \cdot \frac{K_1(x, y, z)}{8}, z + \frac{K_2(x, y, z)}{2}\right]$$

$$K_4(x, y, z) = h \cdot F\left[x + h, y + h \cdot z + h \cdot \frac{K_3(x, y, z)}{2}, z + K_3(x, y, z)\right]$$

$$K(x, y, z) = \frac{K_1(x, y, z) + K_2(x, y, z) + K_3(x, y, z)}{6}$$

$$S(x, y, z) = \frac{K_1(x, y, z) + 2K_2(x, y, z) + 2K_3(x, y, z) + K_4(x, y, z)}{6}$$

$$i = 0 \dots N - 1 \quad - \text{çääí έε öèêä}$$

$$\begin{bmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \text{-начальные условия.}$$

$$\begin{bmatrix} x_{i+1} \\ y_{i+1} \\ z_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_i + h \\ y_i + h(z_i + K(x_i, y_i, z_i)) \\ z_i + S(x_i, y_i, z_i) \end{bmatrix} \text{-итерационные уравнения}$$

Đâçöüòòò ðñ÷âò:

$$x = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.55 \\ 0.6 \\ 0.65 \\ 0.7 \\ 0.75 \\ 0.8 \end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix} 1 \\ 0.57 \\ 0.182 \\ -0.158 \\ -0.446 \\ -0.678 \\ -0.849 \end{bmatrix} \quad y = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.039 \\ 1.058 \\ 1.058 \\ 1.043 \\ 1.014 \\ 0.976 \end{bmatrix}$$

$ZG = z$ $YG = Y$

Δαφαί εα οδααί αί εϋ Οδααεί ααδα ι άοί αί ι Δοί αα-
 Εοοα ααααδοί αί ι ι δϋαεα ι δε οηεί αεϋο, ί αί δε-
 ι άδ: $Z=2, n=2, l=-1$, ι δε οααά $h=0.05$; ε-εñεά οααί ά:
 $N=6$. Υί άδαεϋ αί δί ανεί ε ι δαεου ι δεί ει ααονϋ
 οααί ί ε:

$$E = -Z^2 / 2n^2, \text{οί ααα}$$

Уравнение Шредингера имеет вид :

$$F(x, y, z) = \frac{-2}{x} \cdot z - 2\left(E + \frac{Z}{x} - 1 \cdot \frac{1+1}{2x^2}\right)y$$

È ι δε αααί εε ί αεί αεί αί αί οεεεα, ί α-αεϋί οο
 οηεί αεε ε οδααί αί εε εδαδαοεε ι ι εο-ααί ηεααορϋεα
 δααοεϋοαοϋ δαν-οαα:

$$x = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.55 \\ 0.6 \\ 0.7 \\ 0.75 \\ 0.8 \end{bmatrix} \quad SHZ = \begin{bmatrix} 1 \\ 0.518 \\ 0.149 \\ -0.136 \\ -0.357 \\ -0.529 \\ -0.661 \end{bmatrix} \quad SH = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.037 \\ 1.054 \\ 1.054 \\ 1.041 \\ 1.019 \\ 0.989 \end{bmatrix}$$

SH, SHZ-σί α-αί εα οοί εοεε Οδααεί ααδα ε αα
 ι άδαί ε ι δί εαί αί ί ε ι δε ϋί α-αί εϋο ι άδαί άοδί ά: $l=-$

1, Z=2, n=2. Çí à-áí èý Óóí èòèè èèí áéí íé éí ððáèýòèè ì àæäó ðáçóèùòàòì è ðañ-àòà ìí ìñí íáí ìì ó óðááí áí èp(1) è ðáøáí èàì óðááí áí èý Øðááèí ááðà ñí ìòááòñòááí íí ðááí í:corr (YG, SH) =0.994; corr(ZG,SHZ) =0.997 .Óðááí áí èà Í óáññí í à-Ñì íéóóí áñêí áí áñòü Óóí èòèè F:

$$F_i = x_i^{(n-1)} \cdot \frac{\exp(-x_i)}{n!}$$

Будем полагать, что решение основного уравнения (1) в форме Y и величины F для численных решений числом i есть величины C от i:

$$C_i = Y_i / F_i$$

Тогда для среднего значения величины φ получаем решения для i случаев в форме величин Ay:

$$\phi = \sum_i i/6$$

$$Ay_i = \phi \cdot F_i \quad SH = Y$$

$$A_y = \begin{bmatrix} 0.947 \\ 0.991 \\ 1.029 \\ 1.06 \\ 1.086 \\ 1.107 \end{bmatrix} \quad SH = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.037 \\ 1.054 \\ 1.054 \\ 1.041 \\ 1.019 \\ 0.989 \end{bmatrix} \quad (A_y \pm 0.045) = \begin{bmatrix} 0.992 \\ 1.036 \\ 1.074 \\ 1.105 \\ 1.131 \\ 1.152 \end{bmatrix}$$

Результаты расчета с очевидностью показывают, что расчеты функции по уравнению Шредингера инвариантны значениям величин, получаемых при расчете по уравнению Пуассона-Смолуховского. Расходимость между величинами Ay, SH лежит в пределах 4.5% относительной ошибки!

ЛИТЕРАТУРА

Menzel D.H. *Rev.of Modern Physics*,1964.vol.36.№2.p.613-617.

Ерофеев Б.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П. и др. *ДАН*,1992,т.325,№1-4,с.88-92;с.314-320;с.518-521;с.767-771.

Ким А.М., Кутолин С.А. *Теория КЛОП и компьютерное моделирование свойств органических соединений*. Новосибирск: НГПУ, 1992

Кобозев Н.И. *Вестник МГУ, сер.хим.*,1961.№4.с.70-78.

Кобозев Н.И. *Избранные труды*. М.:МГУ,1978.с.237-249.

Кобозев Н.И. *Исследования в области термодинамики процессов информации и мышления*.М:МГУ,1971.195с.

Колмогоров А.Н. *Теория вероятности и математическая статистика. К теории броуновского движения*.М.:Наука,1986.с.168-170

Кутолин С.А. *Квантово-флюктуационная модель строения тугоплавких соединений// Сб. Теория и электронное строение тугоплавких соединений*. Киев: Наукова Думка,1985.с.36-49

Тарасов В.Ф., Чанышев С.М. *Известия АН КазССР*,1970.№6.с.50.

Философская энциклопедия.М.:ИСЭ,1970.Т5.с.430-431.

Хида Т. *Броуновское движение*.М.:Наука,1987.304с.

Примеры приложения КФТ-ТТ. Расчет энергии химической связи в карбидах ПМ - как функции пиковых интенсивностей электронной плотности связей (ПИЭПС) Me-C, Me-Me, C-C.

С. А. Кутолин
*Химическая Лаборатория,
Международной Академии Наук
Центра Ноосферной Защиты,
Кафедра «Химия» Сибирского
Государственного университета путей сообщения
, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ. Показано, что упрощенный вариант квантово-флюктуационной теории твердого тела (КФТ-ТТ), сводимый к вычислению ПИЭПС путем расчета волновой функции многоэлектронных атомов с использованием расчетных констант экранирования по Слейтеру, позволяет далее методом статистического прогноза не только рассчитать энергию химсвязи как функцию ПИЭПС, но и, введя безразмерный критерий флюктуации энергии химсвязи Me-Me в карбидах ПМ, убедиться в том, что такая энергия флюктуирует аналогично флюктуации p-связей C-C в углеводородных соединениях. Этот казался бы незначительный теоретический результат оказался необходимым и достаточным для разработки механизма реальных и вероятных продуцентов алмазных месторождений Сибири по карбидному типу.

МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Квантово-флюктуационная модель строения тугоплавких соединений (Кутолин С.А., 1985) и квантово-флюктуационная теория теплоемкости твердых тел (Кутолин С.А. КТФ-ТТ, 1991) применительно к физико-химии тугоплавких соединений и сплавов позволили обнаружить принцип сохранения симметрии в химических процессах и явлениях:

«... если механизм лимитирующего процесса есть флюктуация, то явления и процессы протекают в физико-химических процессах устойчиво;... симметрия нарушается за счет необратимого протекания процессов диффузии, взаимной миграции, каналирования, тунелирования и т.д.».

Представляло интерес выяснить в какой степени все сказанное относится, например, к изменению энергии химической связи Me-C, Me-Me, C-C как функции ПИЭПС, рассчитываемой в относительных единицах по методу (Кутолин С.А., 1985), которая, естественно, не учитывает возможности образования в карбидах ПМ явления дефектообразования (Кутолин С.А., Мулер П.Б., 1991).

Возможность вычисления энергии химической связи $E(\text{св})$ карбидов ПМ как функции ПИЭПС осуществлялась по программе (REGRES) на ПК IBM PC при числе реализации не менее 18, коэффициент значимости 1.0, коэффициенте удаления реализации 3.0. Искомая модель, в качестве матрицы, которая была использована, например, таб., оказалась квадратичной, а коэффициент корреляции равным 0.873. При этом только параметры 2 и 4 были включены в модель (параметр 2 соответствует ПИЭПС Me-C, а параметр 4 ПИЭПС C-C). Вклад параметров 2 и 4, включенных в модель, рассчитанный методом включе-

ния оказывалось приблизительно одинаковым 58.4% и 41.6% соответственно.

Параметр 3, ответственный за ПИЭПС Me-Me, в сформированную ЭВМ модель не вошел, как следовало того ожидать.

Количество параметров включенных в модель (REGRES):

параметр 2 степень 1 коэффициент - 7.67182

параметр 4 степень 1 коэффициент 3.36887

параметр 2 степень 2 коэффициент 0.14299

свободный член уравнения 146.1837

Средний модуль ошибки оказался равным 25.730, что весьма близко к величинам энергии в карбидах ПМ для связи Me-Me. Таблица. Пример исходной матрицы для моделирования исходной функции по программе (REGRES).

Связь	№порядка связи	ПИЭПС (отн.ед.)	E(св.)4.18 кДж/моль
Hf-C	1	21	13
Hf-Hf	2	26	207
C-C	3	5	180
Ta-C	4	21	39
Ta-Ta	5	24	154
C-C	6	7	200
Mo-C	7	34	56
Mo-Mo	8	16	174
C-C	9	9	150
W-C	10	22	70
W-W	11	23	112
C-C	12	12	200
Ru-C	13	34	43
Ru-Ru	14	13	137
C-C	15	12	145
Os-C	16	22	69
Os-Os	17	23	78
C-C	18	12	210

Максимальное и минимальное расхождение между экспериментальным и расчетным значениями $E(\text{св})$ оказалось равным, соответственно, величинам 62 и 5. В работе (Кутолин С.А., КТФ-ТТ, 1991) было показано, что экспериментальное $C(\varepsilon)$ в точности связаны между собой соотношением: $C(\varepsilon) = C(m) + C(m)_{\text{ср}} \cdot F(p)$, где $C(m)_{\text{ср}}$ по данным полученной модели равно 124.2778, а $F(p)$ -функция распределения флюктуации наблюдаемого расхождения между теорией и экспериментом, которую следует искать как функцию энергии связи Ме-Ме близкую среднему модулю «ошибки». Тем самым знание $F(p)$ позволяет установить физико-химический смысл «ошибки». Установлено, что такой закон распределения есть закон диффузии (аналогично второму закону Фика), который для бесконечной среды можно записать для $F(p) \cdot C(m)_{\text{ср}}$ в виде: $F(p) \cdot C(m)_{\text{ср}} = \text{erf}(1/2 \cdot \sqrt{Ku}) \cdot C(m)_{\text{ср}}$.

В данном случае Ku - следует рассматривать как безразмерный критерий флюктуации энергии химсвязи Ме-Ме в карбидах металлов. Возникает вопрос: В каких пределах должен изменяться критерий Ku , что бы максимальное и минимальное расхождение между теорией и экспериментом в определении величин энергии связи в карбидах переходных металлов описывались этим критерием? Если принять, что для малых значений интеграла ошибок erf:

$$\text{erf}(1/2 \cdot \sqrt{Ku}) \sim 1/2 \cdot \sqrt{Ku}, \text{ то тогда:}$$

$C(\varepsilon) = C(m) + (1/2 \cdot \sqrt{Ku}) \cdot C(m)_{\text{ср}}$. Действительно, если критерий $Ku = 1$, то второе слагаемое равно максимальной флюктуации (60) энергии связи Ме-Ме, при $Ku = 150$ равно минимальной флюктуации (5) энергии связи металл - металл в карбидах ПМ. Тем самым все значения расходимости между теорией и экспериментом в оценке величин энергий связи в карбидах ПМ описываются стационарными состояниями для функции ПИЭМС Ме-С и С-С и

флюктуацией функции ПИЭМС для энергии химсвязи Ме-Ме. Это означает, что критерий K_u как аналог безразмерных критериев в теории подобия фактически описывает явление флюктуации энергии связи Ме-Ме в карбидах ПМ подобно явлению миграции π -связей в углеводородных соединениях (Ким А.М., Кутолин С.А., 1992 и Ким А.М., Кутолин С.А., 1992) по цепи сопряжения. В полном соответствии с развитым «принципом устойчивости» флюктуация энергии связи Ме-Ме в карбидах ПМ есть процесс диффузионный, что при определенных параметрах состояния, например, в геологических процессах ведет к явлению циклического распада или образования соединений (Левашов К.К., Кутолин С.А., 1991) (карбидов). В результате происходит как образование самородных металлов (в частности платиновой группы), так и образование алмазных месторождений как продуцентов механизма флюктуации энергии связи Ме-Ме в карбидах переходных металлов (Левашов К.К., Кутолин С.А., 1992).

ЛИТЕРАТУРА

Ким А.М., Кутолин С.А. *Квантово-химические расчеты и компьютерное моделирование свойств органических соединений* Новосибирск: НГПУ, 1992 -115 с.

Ким А.М., Кутолин С.А. *Теория КЛОП и компьютерное моделирование свойств органических соединений* Новосибирск: НГПУ, 1992 -120 с.

Кутолин С.А. *Квантово-флюктуационная модель строения тугоплавких соединений*. -Киев: Наук. Думка, 1985. -с,36-49.

Кутолин С.А. *КТФ-ТТ, физико-химические свойства тугоплавких соединений, сплавов и принцип сохранения симметрии в химических процессах и явлениях // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов*. - Киев: Наук. Думка, 1991. -с.19-24.

Кутолин С.А., Мулер П.Б. *Дефектообразование и физико-химические свойства тугоплавких соединений // Теория*

электронного строения и свойства переходных металлов, сплавов и соединений. - Киев: Наук. Думка, 1991. -с. 73-77.

Левашов К.К., Кутолин С.А. *Девонораннекаменноугольный тектономагматический цикл Сибирской платформы и Сете-Дабана-реальный и вероятный продуцент алмазных место-рождений.* // Циклы прикладных процессов, опасных явлений и экологическое прогнозирование. М., 1992, вып.2.- с.162-165.

Левашов К.К., Кутолин С.А. *Модель и механизм циклического распределения содержания акцессорных элементов в щелочных базальтах франской вулканической пачки джалканской серии как функции их электронного строения и состава породообразующих окислов* // Математические методы анализа цикличности в геологии. - М., 1991.-с.115-120.

Уравнение Фоккера - Планка и классификация цепных физико-химических процессов.

С.А.Кутолин , Г.М.Писиченко

*Химическая Лаборатория
Международной Академии Наук
Центра Ноосферной Защиты
Кафедра «Химия»
Сибирского Государственного университета
путей сообщения ,Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Впервые показано, что известное уравнение теории вероятности - уравнение Фоккера - Планка, описывающее Марковские процессы в непрерывном и дискретном времени, является необходимым и достаточным для расчета диффузионных и кинетических явлений цепных процессов и при том, таким образом, что результаты этих расчетов не противоречат теории основных уравнений кинетики цепных реакций С.С. Васильева и теории промежуточных продуктов и скрытых форм катализа по Н.И. Кобозеву. Полученная классификация цепных физико-химических процессов из информационно-топологических соображений позволяет рассчитать как простые, так и лимитирующие механизмы цепных реакций, представив результаты в форме функциональных зависимостей, позволяющие априорно вывести величины удельной каталитической активности по Н.И. Кобозеву, так и по Д.А. Даудену.

Проблему описания цепных физико-химических процессов основными уравнениями кинетики (Васильев С.С., 1959), а так же построение рациональной классификации таких реакций следует считать важной задачей как в практическом отношении, например, получении ультрадисперсных сред минералов в плазме горения электрической дуги (Короткевич М.Н., Вулих А.И., Кутолин С.А. Английский патент, 1.357.418 от 1 июня 1971 года и Короткевич М.Н., Вулих А.И., Кутолин С.А. Французский патент, 2.142.418 от 16 июня 1971 и Рябов С.Н., Кутолин С.А., 1984), так и в понимании обобщенной теории (Кобозев Н.И., 1959) промежуточных продуктов и скрытых форм катализа, например, механизма катализной и неклассической пероксидной реакции (Нагиев Г.М.).

В последнее время казалось бы появились обширные публикации, посвященные основному закону, базисному уравнению, рациональной классификации химической кинетики (Евдокимов В.Б., 1979 и Евдокимов В.Б., 1981 и Евдокимов В.Б., 1984), увы, не вносящие ясность в форме методического решения поставленных задач в том числе и путем использования современного физического аппарата уравнений многих тел (функции Грина. Уравнение Дайсона, диаграммы Фейнмана), которые так успешно реализуются физиками (Мигдал А.Б., 1983). Более того, избыточность физической информации (Евдокимов В.Б., 1979 и Евдокимов В.Б., 1981 и Евдокимов В.Б., 1983) приводят не только к отсутствию методической ясности, но химической ошибочности в ряде положений (Евдокимов В.Б., 1979 и Евдокимов В.Б., 1981 и Евдокимов В.Б., 1984), в которых непредубежденный исследователь может разобраться самостоятельно (Васильев С.С., Кутолин С.А., 1987, Евдокимов В.Б., 1987).

В то же время, используя уравнение Фоккера - Планка, стимулировавшее развитие методов неравновесной химической термодинамики (Де Гроот

С, Мазур П., 1964), а так же практические расчеты, например, параметров электрической дуги переменного тока (Свирчук Ю.С., 1977), можно указать методический путь к пониманию цепных физико-химических процессов. А в рамках информационно-топологической теории дать простой и исчерпывающий метод классификации цепных процессов, их лимитирующих стадий, производя необходимые функциональные построения по уравнению Фоккера - Планка.

УРАВНЕНИЕ ФОККЕРА-ПЛАНКА И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

Рассматривая цепные Физико-химические процессы как формы броуновского движения (Хида Т.,1987) с функцией распределения P любых частиц сортов i, j , общее количество которых w , запишем уравнение Фоккера-Планка для координат y_i, y_j и времени t в соответствии с работами А.Н. Колмогорова (Колмогоров А.Н., 1986).

$$\frac{\partial P_{ik}}{\partial t} = TP_i + \sum_j A_{ik} \frac{\partial P_{ij}}{\partial y_j} + \sum_i \sum_j B^{ij}(y) \frac{\partial^2 P_{ij}}{\partial y_i \partial y_j}, \quad (1)$$

где T -инвариант.

Кинетический анализ цепных реакций для концентраций n_i, n_j любых частиц сортов i, j , общее количество которых равно w как было показано в работах (Васильев С.С., 1959, Васильев С.С.,1959, Васильев С.С.,1960, Васильев С.С., 1964) для любого числа сортов частиц записываются в форме уравнения (Васильев С.С.,1971):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = U_i + \sum_j a_{ij} n_j + D_i \Delta n_i \quad (2)$$

где a_{ij} - коэффициент, выражающий обобщенную константу скорости реагирования частиц сорта j , в результате чего появляется сорта i ; u_i - скорость процессов, приводящих к появлению частиц сорта i , которые не связаны с реагированием частиц сорта j ; D_i - физический коэффициент диффузии сорта i и Δ - знак оператора Лапласа.

Сравнивая (1) и (2) убеждаемся, что уравнение Фоккера - Планка представляет собой более общую запись уравнения (2) в категории функции распределения частиц P для сортов i и j .

По существу уравнение Фоккера - Планка (1) описывает такой вероятностный процесс, который называется в математике Марковским процессом в непрерывном времени и описывает явление диффузии (третий член уравнения). Кинетике химического взаимодействия частиц, второй член в уравнении (1), - соответствует марковский процесс в дискретном времени, решением которого для уравнения вида (3) является распределение Пуассона (Колмогоров А.Н., 1986) (4), лежащее в основе теории активных ансамблей Н.И. Кобозева в катализе (Кобозев Н.И., 1956).

$$\frac{\partial P_{ik}(y)}{\partial t} = \sum_j A_{ik} P_{ij}(y) \quad (3)$$

$$P(y) = \frac{1}{n!} \left[\frac{A}{B} \right]^n \exp\left[-\frac{A}{B}\right] \quad (4)$$

При этом область λ распределения активных частиц n получает строго математическое толкование как это следует из уравнения Фоккера - Планка (1) и решения (4), то есть $\lambda = [A/B]$, если полагать:

$$A_{i,i+1} = A; \dot{A}_{i+1,i} = i B; A_{ii} = -A - (i-1)B; A_{ij} = 0 \quad (5)$$

Простое аналитическое решение уравнения Фоккера - Планка (1) с граничными условиями:

$$P(1,t) = 1; P(\infty,t) = 0; P(r,0) = 0, r > 1$$

в полярных координатах (r, φ) , но не угла φ , может быть получена из уравнения (6) для $P(r,t)$:

$$\partial P / \partial t = 2\partial^2 P / \partial r^2 + \partial P / r \partial r \quad (6)$$

Воспользовавшись преобразованиями Лапласа (7), то есть умножая обе стороны (6) на $e^{(-at)}$ и интегрируя результат по t в пределах 0 до ∞ , получаем дифференциальное уравнение (8):

$$M(r, k) = \int_0^\infty 2P(r, t)e^{-kt} dt \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial M}{\partial r} + K^2 M = 0 \quad (8)$$

В нашем случае $M(r)$ должно быть решением уравнения Бесселя в форме функций соответствующего рода μ_n и поряд-ка n , то есть в форме $J_n(\mu_n)$ для действительных n . Тогда величины P могут быть определены по формуле (9).

$$P = A_n J_n(\mu_n) \cdot e^{-a'k t},$$

где $A_n = 2 / \mu_n J_1(\mu_n)$; $\mu_n = knr$; $a' \equiv D$ (9)

Таким образом, если заданы простые механизмы, которыми можно классифицировать промежуточные продукты и скрытые формы катализа как, например, это сделано в работе (Кобозев Н.И., 1959), то, устанавливая взаимоднозначное соответствие между лимитирующими стадиями образования таких продуктов величинами, входящими в уравнение (9), позволяющие судить о кинетике и динамике цепных физико-химических процессов.

Решение (9) есть не только решение (1), но и решение (2), то есть общее решение для кинетики цепных физико-химических процессов, протекающих

как в кинетической, так и диффузионной области химического взаимодействия произвольного числа частиц. Этот важный результат может быть доведен до численных расчетов путем решения дифференциального уравнения Бесселя (10) в координатах: x, y и $k^2 = x^2 - p^2$ для действительных p путем вычисления методом Эйлера на микрокалькуляторе.

Функция Бесселя $J_n(\mu_n)$, для корней $(\mu_n) = x$.

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - p^2)y = 0$$

(10)

Программа решения уравнения (10) по данным (Трохименко Я.К., Любич Ф.Д., 1980) имеет вид:

$$F8 \ F2 \ X \ F7 + P6 \ F4 \ X^2 \ F7$$

$$X \ F3 \ F8 - F3 \ F7$$

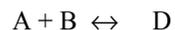
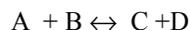
$$- F2 \ X \ F8 + P8 \ F2 \ F3 +$$

$$P3 \ F6 \ P7 \ C/P \ B/P \ P/O \ (70 \text{ шагов программы}).$$

Перед пуском программы вводят исходные данные $h = P2$; $x_0 = P3$; $y_0 = P8$; $p = P4$; при начальных условиях, например, $x_0=0.2$; $y_0 = 0.09950083$; $y_0 = 0.49235$; $p = 1$ и шаг $h = 0.05$ обеспечивается точное определение функции Бесселя первого порядка $J = J_1(x)$ с четырьмя верными знаками, а время счета составляет около 7 с. Для первого обращения к программе нажимают клавиши В/О и С/П, при последующих только С/П.

ИНФОРМАЦИОННО-ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕПНЫХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Пусть имеется несколько химических соединений индивидуального состава: А, В, С, D. Рассмотрим число брутто-реакций, связывающих взаимодействие между А, В, С, D. Тогда число таких независимых брутто-реакций $m = 4$ в форме (II):





Рассмотрим далее процесс химического взаимодействия между субстратом(S), ферментом (\emptyset), его промежуточным состоянием (\emptyset') и продуктом реакции Pr в соответствии с работой (Кобозев Н.И., 1959), полагая, что число независимых брутто-реакций между S, (\emptyset),(\emptyset'), Pr равно в соответствии с (11) $m = 4$, а первая брутто-реакция имеет вид (12) :



Тогда задача классификации цепных физико-химических процессов, приводящих к брутто-реакциям (11) и (12) фактически сводятся к нахождению числа сочетаний схем взаимодействия между веществами брутто-реакций m с простым числом механизмов n , составляющих данный брутто-процесс, то есть нахождению величин C_n^m . При этом заранее можно оговориться, что если известны методические приемы решения такой задачи, то одного единственного примера классификации механизмов цепных физико-химических реакций вполне достаточно, что бы выписать все возможные типы сочетаний C_n^m . Тем самым поставленная задача классификации цепных физико-химических процессов есть задача фактически алгебраическая. Поэтому воспользуемся для учета каждого возможного механизма данной суммарной реакции алгебраическим методом (Milner P.C., 1964)

Пусть S_1, S_2, \dots, S_n есть стадии некоторых элементарных цепных реакций, совокупность которых в форме n - простых механизмов определяют в конечном счете брутто-процессы (11) (12). Тогда функция $R(n)$ есть линейное преобразование, определяющее реакционный фактор $R(n)$ каждого механизма n , состоящего из элементарных стадий S_1, S_2, \dots, S_n . Решение такого уравнения алгебраически для числа элементарных i - реакций, когда, например, $i = 6$ получено (Happel J., Sellers P.H., 1982) в форме (13) в трехмерном векторном пространстве (рис.1).

$$R(n)=(1-\beta-\gamma)S_1+ (1-\alpha+\beta) S_3 + \alpha S_4+\beta S_5 + \gamma S_6 \quad (13)$$

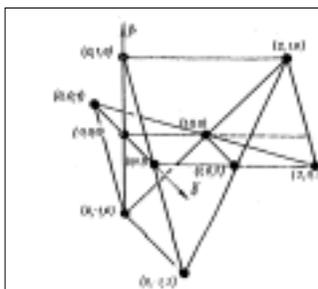


Рис.1.Решение уравнения (13)в трехмерном простран-стве.(α,β,γ)-вершины соответствуют описанию простого механизма заданной брутто-реакции(табл.1).

При этом простой механизм $R(n)$,состоящий из суммы элементарных реакций S_i при сложении последних дает брутто-реакцию (11),(12). α, β и γ - любые действительные числа. Полагая, что один из шести коэффициентов в (13) равен 0,получаем уравнение плоскости в трехмерном пространстве.Как следует из рис.1,простые механизмы, то есть такие в которых отсутствует наибольшее число стадий, представляются $n = 10$ вершинами, выбрав координаты которых и заменив ими α, β, γ в уравнении (13) получаем полный набор всех цепных механизмов брутто-реакции (11) и (12) (табл.1), например, для $A \leftrightarrow C$ и (12).

Таблица 1

Пример классификации элементарных связей, простых механизмов цепных процессов брутто-реакций :



стадия	элементарная реакция	координаты вершин	простой механизм	энтропия информ. $N\alpha\beta\gamma$,бит
	*		м	

			(α, β, γ)		
S1	$A+C \leftrightarrow A'+C$	$S \leftrightarrow Pr$	(0,-1,0)	$2S_1-S_5$	1.2611
S2	$A' \leftrightarrow A\#$	$S \leftrightarrow \emptyset'$	(0,-1,2)	$2S_2-S_5+2S_6$	1.1290
S3	$A\# \leftrightarrow C$	$S \leftrightarrow \emptyset$	(0,0,-1)	$2S_1+S_3-S_6$	1.2611
S4	$A' \leftrightarrow C$	$\emptyset \leftrightarrow \emptyset'$	(0,0,0)	$S_1+S_2-S_6$	1.3933
S5	$2A' \leftrightarrow C$	$S+\emptyset' \leftrightarrow \emptyset +P_r$	(0,0,1)	$S_1+S_2+S_3$	1.4189
S6	$3A+A\# \leftrightarrow 2A'+2C$	$\emptyset' \leftrightarrow Pr$	(0,1,0)	$2S_2+S_3+S_6$	1.4189
-”-	-”-	-”-	(1,0,0)	$2S_2+2S_3+S_5$	1.4189
-“-	-”-	-”-	(1,0,1)	S_1+S_4	1.4440
-“-	-”-	-“-	(2,0,1)	$S_2+S_4+S_6$	1.2867
-“-	-”-	-”-	(2,1,0)	$2S_4+S_5$	1.2867

Оценивая число сочетаний из $n=10$ по $m=4$ цепных физико-химических процессов (табл.1) и (11),(12) получаем классификацию из числа 210 реакций:

$$C_n = n! / m!(n-m)! = C_{10} = 210, (14)$$

а произвольная величина C_n для любых n и m может быть вычислена на микрокалькуляторе (Трохименко Я.К., Любич Д.Ф., 1980):

$$F3 P4 P5 I P6 \text{ ПП } P4 P8 F2 P4 P5$$

$$F3 - P6 \text{ ПП } G4 F8 C/\text{П } X P4$$

$$F5 I - X \neq 0 \quad | - | \quad P5 F6 - X = 0 \quad F4 \quad \text{В/О}$$

Перед пуском программы вводятся исходные данные в регистры $P2 = n$ и $P3 = m$. Время отсчета для $C_{10}=210$ составляет около 20 С. Полученный результат является очень важным.

Действительно, если определить удельную каталитическую активность A уд как предел скорости продукта реакции Pr или при $t \rightarrow 0$ для какого-то количества фермента (\emptyset) и начального субстрата (S_0), то должно положиться с вероятностью P , что имеется соотношение (15):

$$A_{\text{оа}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d \text{Pr}}{dt} = \Phi S_0 P \quad (15)$$

где вероятность P при условии (Свирчук Ю.С., 1977) может быть вычислена из соотношения (16), с которыми случайная величина $m = x$ принимает каждое из своих возможных значений $m = 0, 1, 2, \dots, n$:

$$P(x=m) = C_n p^m (1-p)^{n-m}, \quad (16)$$

где P -параметр распределения, определяемый методом моментов, m -число химических типов реакций в общем числе простых механизмов n . Тогда из (15) и (16) получаем (17):

$$A_{\text{оа}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dP}{dt} = \Phi S_0 C_n p^m (1-p)^{n-m}, \quad (17)$$

что свидетельствует об определенном значении в удельной каталитической активности биномиального распределения (16), то есть химических типов реакций и их механизмов в цепных процессах.

Следует указать, что уже Д.А. Дауден (Dowden D.A., 1973) используя ранние работы Н.И. Кобозева, а затем (Anderson J.R., 1975) на примере структуры металлических катали-затов биномиального распределения (16) в расчете удельной каталитической активности.

Действительно, в соответствии $pr = \lambda$ для (16) получаем:

$$P_n(m) = C_n \frac{\lambda^m}{n^m} \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^{n-m} = \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^n \dots \dots \frac{1}{\left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^m},$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^n = \exp(-\lambda),$$

где:

$$\lim 1/(1-\lambda/n)^m = 1,$$

а предел каждого члена $(n-m)/n$ составляет:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n - m) / m = 1$$

в результате имеем:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (n-m)/m = 1 \quad \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(m) = \lambda^m e^{-\lambda} / m! \quad (19)$$

или

$$P(m, \lambda) = \lambda^m e^{-\lambda} / m! \quad (20)$$

Откуда из (15) и (20) окончательно имеем давно известный из теории активных ансамблей факт (Кобозев Н.И., 1959) того, что удельная каталитическая активность $A_{уд}$ связана с функцией распределения Пуассона:

$$A_{уд} = \lim_{t \rightarrow 0} dPr/dt = \Phi S_0 P(m, \lambda) = \Phi S_0 \lambda^m e^{-\lambda} / m! \quad (21)$$

Тем самым анализ классификации цепных физико-химических процессов приводит к тем же результатам в определении удельной каталитической активности, что и теория активных ансамблей, но при этом указать число рациональных схем m и число n простых механизмов, определяющих брутто-процесс цепной реакции (11),(12).

Более того, используя не только топологические соотношения типа (13), но и рассчитывая энтропию информации $H_{\alpha\beta\lambda}$ чисел α, β, γ для вершин (α, β, γ) по соотношению (22),

$$H_{\alpha\beta\lambda} = -1/443 \sum p \ln p,$$

где p для координат (α, β, λ) вершин принимает значения:

$$+1=7/30; -1=3/30; 2=3/30; 0=17/30,$$

получаем (табл.1) возможность рассматривать простой механизм с вершиной $(1,0,1)$ при $H_{101} = 1.444$ бит как лимитирующий по отношению ко всей основной совокупности простых механизмов (табл.1) процесс, поскольку, как показано еще (Кобозев Н.И., Страхов Б.В., 1968), наиболее вероятный механизм процесса соответствует и наибольшей энтропии информации физико-химической системы.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ЦЕПНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЛИМИТИРУЮЩЕГО МЕХАНИЗМА

Пример а. Если действительно лимитирующей стадией процесса (12) является простой механизм с энтропией информации $H_{101} = 1.444$ бит, элементарные стадии которого S_2, S_4, S_6 , то, используя сочетание этих элементарных реакций, можно получить необходимые и достаточные функциональные зависимости, описывающие кинетику цепных физико-химических процессов для, например, брутто-схемы (12). Введем константу равновесия в форме уравнения схемы (12):

$$K = S_6 / (S_2(S_4 + S_6)) = (Pr - \emptyset') / ((\emptyset - Pr)(S - \emptyset')) \quad (23)$$

Из уравнения (23) при условии малости величины $\emptyset' \approx 0$ следует:

$$K = Pr / ((\emptyset - Pr)S) \quad (24)$$

откуда получаем для Pr закон Михаэлиса - Шпитальского в форме:

$$Pr = \emptyset kS/1+kS \quad (25)$$

Пример б. Полагая в соответствии с (15) $dPr/dt \approx P$, получаем из (9):

$$dPr/dt = A_n J_n(\mu_n) e^{-a \mu_n^2 t} \quad (26)$$

Тогда, вводя обозначения по схеме (12): $A_n = a \emptyset$; $JO(kr) = SO$; $\mu_n = knr$; $a' = a \emptyset r^2$ и $a' kn = a \emptyset [r^2 kn] = a \emptyset \mu_n$ имеем для (26):

$$dPr/dt = a \emptyset S_0 e^{-a \emptyset t}, \quad (27)$$

а зависимость продукта реакции Pr от количества фермента \emptyset и S_0 будут иметь вид:

$$Pr = a \emptyset S_0 (1 - e^{-a \emptyset \mu_n t}) \quad (28)$$

где a - имеет размерность константы скорости реакции в 1/сек, а μ_n - корни функции Бесселя в предположении проте-кания цепного физико-химического процесса в бесконечном цилиндре радиуса r . Полагая $\mu_n = 1$, получаем уравнения (27),(28) в точности рекомендуемые (Евдокимов В.Б., 1979) для основного базисного типа. Однако в нашем методе данные уравнения получены без «использования диаграмм Фейнмана и уравнений Дайсона».

Пример в Варьируя степени q элементарных реакций: S_2, S_4, S_6 лимитирующего простого механизма $S_2 + S_4 + S_6$ с энтропией информации $H_{101} = 1.444$ бит, можно написать следующие условия для схемы (12):

$$\begin{aligned} S_2 &= 1; S_2 = (s - \emptyset'); S_2 = (s - \emptyset')^2 \dots S_2 = (s - \emptyset')^q \\ S_4 &= 1; S_4 = (\emptyset - \emptyset'); S_4 = (\emptyset - \emptyset')^2 \dots S_4 = (\emptyset - \emptyset')^q \\ S_6 &= 1; S_6 = (Pr - \emptyset'); S_6 = (Pr - \emptyset')^2 \dots S_6 = (Pr - \emptyset')^q \end{aligned} \quad (29)$$

Тогда , например, схеме (30. 3) соответствует автоката-литические процессы; схеме (30. 5) - апериодические цепные процессы.

А в условиях цилиндрической разрядной трубки плазмо-химических реакторов центры зарождения возбужденных частиц оказываются распределены согласно функциям Бесселя (26) как это было показано ранее (Васильев С.С., 1971) , но в данном случае является результатом решения уравнения Фоккера-Планка применительно к описанию цепных физико-химических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

Anderson J.R. *Structur of Metallic Catalysts. Academia Press Inc. (London) Ltd.*1975.-461 p.

Dowden D.A. In «*Proc. 5-th Intern. Congress on Catalisis*» (J.W.Hightower,ed.),North - Holland, Amsterdam.1973.-p.621-629.

Happel J.,Sellers P.H. *Matric Method in the Chemical Reactions EC Fundamentals*,1982.-v.21.-p.67-75.

Milner P.C. *Algebraic Method of the Mechanism Sammary Reactions* //J.Electrochem.Soc.,1964.-v.111.-p.128-132.

Васильев С.С. *Кинетический анализ цепных реакций.5 Преобразование формы решений основных уравнений кинетики цепных реакций для случая двух активных частиц* // Ж.физ.химии.-1959.Т.33, №5.-с.1100-1110.

Васильев С.С. *Кинетический анализ цепных реакций.6 Преобразование формы решений основных уравнений кинетики цепных реакций для случая трех сортов активных частиц* // Ж.физ.химии.-1960.Т.34, №10.-с.2174-2183.

Васильев С.С. *Кинетический анализ цепных реакций.7 Преобразование формы решений основных уравнений кинетики цепных реакций методами структурной алгебры для любого числа сортов активных частиц* // Ж.физ.химии.-1964.Т.38, №9.-с.2214-2222.

Васильев С.С. *Основные уравнения кинетики цепных реакций: Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и*

реакционной способности.-М.:Издательство АН СССР, 1959.-с.137-149

Васильев С.С. *Элементарные процессы, высокочастотные колебания и распределение энергии в электрических разрядах при средних давлениях*// В кн.: *Химия и физика низкотемпературной плазмы*, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.-156с.

Васильев С.С., Кутолин С.А. *Письмо в редакцию ВМУ*// Вестник Моск.ун-та.сер.2.Химия.-1987.Т.28,№4.-с.411

ДеГроотС.,МазурП. *Неравновесная термодинамика*.М.:Мир,1964.-456 с.

Евдокимов Е.Б. *Новые представления в кинетике мономолекулярных реакций* // Ж.физ.химии.-1981.Т.55, №9.-с.2193-2208.

Евдокимов Е.Б. *Основной закон химической кинетики и базисное уравнение*// Вестник Моск.ун-та.сер.2.Химия.-1979.Т.20, №1.-с.3-22.

Евдокимов Е.Б. *Ответ С.С.Васильеву, С.А.Кутолину* // Вестник Моск.ун-та.сер.2.Химия.-1987.Т.28,№4.-с.412-416.

Евдокимов Е.Б. *Рациональная классификация химических реакций* // Ж.физ.химии.-1983.Т.57, №9.-с. 2119-2140.

Жаботинский А.М. *Концентрационные автоколебания*.-М.:Наука, 1974.-181 с.

Кобозев Н.И. *Обобщение теории промежуточных продуктов и скрытые формы катализа*//Ж.физ.химии.-1959.-Т.33,№5.-с.1002-1015.

Кобозев Н.И. *Физические и математические основы теории активных центров*// Успехи химии.-1956.-Т.25,№5,-с.546-631.

Колмогоров А.Н. *Теория вероятности и математическая статистика*.-М.:Наука,1986.-534 с.

Короткевич М.Н., Вулих А.Н., Кутолин С.А. *Английский патент*, 1.357.418 от 1 июня 1971.

Короткевич М.Н., Вулих А.Н., Кутолин С.А. *Французский патент*, 2.142.203 от 16 июня 1971.

Мигдал А.Б. *Теория конечных ферми-систем и свойства атомных ядер*.-М.:Наука,1983.-430 с.

Нагиев Г.М. *О механике каталитной и неклассической пероксидазной реакции*//Вестник Моск.ун-та.сер.2.Химия.-1984. Т.25, №23,№3.-с.254-258.

Рябов С.Н., Кутолин С.А. *Влияние высокочастотных колебаний на активацию плазмохимических процессов в*

тетрафторметане при пониженном давлении // Ж. физ. химии.-1984. Т. 58, №7.-с.1720-1723.

Свирчук Ю.С. Теория электрической дуги переменного тока: Сб. Теория электрической дуги в условиях вынужденного теплообмена.-Новосибирск:Наука.1977.с.87-114.

Трохименко Я.К., Любич Ф.Д. Инженерные расчеты на микрокаль-куляторах .-Киев:Техника,1980.-383 с.

Хида Т. Броуновское движение.-М.:Наука,1987.-с.304.

^{1*} Соотношение между величинами a , b , c в (30), поскольку уравнение Фоккера-Планка есть уравнение (6) с частными производными, может рассматриваться в форме зависимостей типа $2ac-b \leq 0$, причем решение параболического типа в точности соответствует равенству нулю.

III. ÖËÏ È×ÅÑÈÈÈ ÄÈÇÀÉÏ ÈÀÈ Ì Î ÄÄÈÛ
Ï ÈÈËÏ ÄÈÏ ÈÏ ÄÈÈ È ÄÏ ÄÈÈÒÈ×ÅÑÈÏ È
ÖÈÏ ÈÈ

Компьютерное моделирование функциональной способности гетероциклических азосоединений к проявлению антибактериальной активности в зависимости от состава и строения функциональных групп.

Г.М.Писиченко, С.А.Кутолин
*Химическая Лаборатория
Международной Академии Наук
Центра Ноосферной Защиты,
Кафедра «Химия» Сибирского Государственного
университета путей сообщения, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Исследована биологическая активность 14 азодериватов производных, N - оксид - пиридина и пиримидина. Проведена корреляция биологической активности новой группы азопроизводных на основе N-оксида-пиридина. Обсуждаются возможности компьютерного моделирования свойств изучаемых соединений как функции состава и электронного строения функциональных групп с целью установления основных закономерностей, объясняющих широкий спектр антибактериального действия нового ряда азодериватов.

Антибактериальная активность некоторых гетероциклических азосоединений на основе пиридин-N-оксида.

Исследования в области химии биологически активных гетероциклических азосоединений и их комплексов с металлами является актуальными как в теоретическом так и в прикладном отношении. К

настоящему времени известно большое количество работ по азосоединениям с целью их применения в качестве аналитических реагентов, например, (Черкесов А.И., 1962, Нестеренко П.Н., Морозов К.Б., Иванов В.М., 1987, Seudeal N.D., Thibert R.J., Zak B., 1986), по исследованию ряда других важнейших физико-химических свойств красителей (Батыр Д.Г., Исак В.Г., Харитонов Ю.А., 1986).

Однако направленный синтез биологически активных гетеро-циклических азодериватов пиридина, N-оксид-пиридина, перимедина, имидазола и установления зависимости между химизмом комплексообразования этих соединений с солями переходных металлов, устойчивостью и свойствами, а так же строением соответствующих координационных соединений изучено недостаточно. Между тем можно с уверенностью говорить о том, что координационные соединения металлов (являющихся микроэлементами) с азопроизводными должны обладать определенной симпатностью с биологической активностью лигандов такого типа. Об этом свидетельствуют полученные нами данные по сравнительному изучению антибактериальной активности некоторых азосоединений 8-оксихинолин и устойчивости их комплексов (Крикова Н.И., Писиченко Г.М., 1972).

Однако для того, чтобы разрабатывать способы получения применения не «вслепую», а по заранее намеченному плану, необходимы тщательные и разносторонние исследования в вопросах направленного синтеза биологически активных гетероциклических азосоединений с широким спектром антибактериальной активности. Данный вопрос является актуальным, так как азосоединения почти не используются для лечебных целей, кроме некоторых азопро-изводных на основе салициловой кислоты и гетеро-циклических аминов, производных пиридина, пиридазина и пиримидина (Машков-ский М.Д., 1986), хотя к синтезу

биологически активных веществ такого рода возвращались неоднократно.

Относительно антибактериальной активности азосоединений получены противоположные результаты. Так, Фельдманом и Франковским изучались продукты азосочетания 2,4-дихлоранилина, 2,4-дихлор-5-карбоксианилина с фенолами, алкилфенолами и нафтолами. Активность полученных веществ изучалась на дрожжевых грибах, дерматофитах и некоторых бактериях. Все изученные вещества оказались в той или иной степени биологически активными. Однако продукт азосочетания 2,4-дихлоранилина и 2,4-дихлор-5-карбоксианилина с парааминосалициловой кислотой оказались биологически неактивными.

Интересно отметить, что (Аристов Л.И., 1954), изучая вопрос о зависимости между комплексообразующей способностью азопроизводных N- аминосалициловой кислоты и 8-оксихинолина, взятого в качестве азосоставляющей, установил антитуберкулезную активность этих соединений. Имеются и другие данные в вопросе изучения биологической активности. Новые сульфамидные препараты, содержащие азогруппу, полученные венгерскими исследователями (Jeney Endre, Zsolney Tibor, Zugosi Gyorgy, Czermely Gyorgy, 1961) Эти препараты оказались активными против штаммов золотистого стафилококка, резистентных к известным сульфамидным препаратам и антибиотикам. Описанные азосоединения, обладающие повышенным анальгетическим действием (Martin Henry, Nabicht Ernst, 1961).

Производные пиримидил-5-азо-бензолфосфиновой кислоты оказались пригодными в качестве промежуточных продуктов и лекарственных препаратов, являющихся антагонистами метаболизма нуклеиновых кислот и обладающих активностью против злокачественных опухолей (Танака Куниеси,

Иман Кинъити, 1961). Производные азофенола, по данным других японских авторов (Ринъэй Хадзимэ, Ямадзоэ Хироси, 1965) обладают антибактерицидным и антигельминтным действием.

Таким образом, имеющиеся литературные данные об антибактериальной активности показывают разрозненный характер этого вопроса. Кроме того, в работах имеются немногочисленные данные об антибактериальном действии гетероциклических азосоединений на возбудителей ранней инфекции, что ограничивается возможностью применения их в медицине. Потребность же в средствах для лечения различных инфекционных заболеваний не удовлетворена.

Учитывая важность и перспективность гетероциклических азосоединений на основе N-оксид-пиридина и пиримидина в настоящей работе сопоставлены результаты нашего исследования активности 14 новых азодериватов, производных пиридина, N-оксид-пиридина и пиримидина, обладающих высокой комплексообразующей способностью в реакциях с марганцем (II), железом (II), кобальтом (II), никелем (II), медью (II), цинком (II), серебром (I) и изученной нами ранее антиферментной активностью новой группы органических реагентов азопроизводных на основе N-оксид-пиридина (Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г., 1987).

2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов.

В данной работе обсуждаются результаты изученной возможности компьютерного моделирования свойств изучаемых соединений (табл.1) как функции состава и электронного строения функциональных групп для установления основных закономерностей, объясняющих широкий спектр антибактериального

действия ряда пиридиновых, N-оксид-пиридиновых и пиримидиновых азосоединений (табл.2).

Установление этих закономерностей позволяет нам провести дальнейшие расчеты и обсудить их результаты, касающиеся механизмов антибактериального действия биолегандов на электронном и молекулярном уровнях и корреляции: структура биологически активного соединения - антибактериальная и противотуберкулезная активность. Установление этих закономерностей позволит проводить направленный синтез таких соединений, которые обладают наивысшей антибактериальной и противотуберкулезной активностью.

Синтез азосоединений проведен путем азосочетания диазоритовых 4-амино-пиридин-N-оксида и сульфаниламидов с нафтолом-1, нафтолом-2, резонцином, 8-оксихинолином, 5-хлор-7-йод-8-оксихинолином, 3-никатиномидоми, 2-метил-3-окси-4,5-ди-(оксиметил)-пиридин в кислой (соед.ед.4,5 табл.1,2) щелочной (соед.2,3,6 табл.1) средах. Основные физико-химические характеристики исследуемых соединений описаны в (Писиченко Г.М., Пономарев В.Д., 1976, Писиченко Г.М., 1986, Писиченко Г.М., 1990), (Писиченко Г.М., Иванов Н.А.; Писиченко Г.М., Череватый В.С., Ващенко Т.М., Сысоев Л.Д., 1981; Писиченко Г.М., Ващенко Т.М., Сысоев Л.Д., Череватый В.С., Пономарев В.Д., 1981; Писиченко Г.М., 1981; Писиченко Г.М., Нестерова Л.И., Колесникова А.С., 1987; Писиченко Г.М., Нестерова Л.И., 1989, Архангельская А.С., 1987; Писиченко Г.М., Нестерова Л.И., Архангельская А.С., Корзова Л.Н., Писиченко Г.М., 1989). Синтезированные соединения идентифицированы методами элементного анализа, электронных спектров поглощения, ИК-спектр и др. Изучение антибактериальной активности исследованных соединений проведено в 300 опытах методом дисков и в 180 опытах методом двукратных разведений в жидкой питательной среде. Антибактериальная и

противотуберкулезная активность азосоединений экспериментально установлена и исследовалась в работах (Писиченко Г.М., Пономарев В.Д., 1976; Писиченко Г.М., 1986; Писиченко Г.М., 1990; Писиченко Г.М., Иванов Н.А., 1991). Антибактериальное действие синтезированных соединений было изучено на 13 штаммов микроорганизмов, выделенных в Хабаровской Городской больнице, институте хирургии имени Вишневого, в исследованиях испытывали также музейные штаммы. Все изучаемые культуры были устойчивы к таким широко применяемым антибиотикам, как тетрациклин, эритромицин, левометицин и др. Контрольные исследования проведены с дисками, пропитанными тетрациклином, эритромицином, левометицином.

Результаты испытания представленные в таблице 2 показывают, что ряд синтезированных соединений обладает высокой антибактериальной активностью. Соединения 2,4,5,6 (табл.2) по отношению к большинству штаммов микроорганизмов по своему действию превосходит антибактериальное действие эритромицина (контроль) в 5-18 раз.

Предыдущими работами нашего коллектива (Ерофеев В.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П., 1992) была показана возможность компьютерного моделирования функциональной способности лекарственных веществ (снотворных, седативных, жаропонижающих). Выявлена физико-органическая природа действия таких средств и обнаружена количественная роль влияния функциональных групп этих соединений на их физиологические свойства, а природа физиологического действия в физико-химическом отношении связана с энтропийно-статистической природой действия таких групп. В дальнейшем показано, что квантово-флюктуационная природа строения органических соединений – прекрасный объект для построения компьютерных моделей процессов ингибирования, окисления, одорирования,

расчета канцерогенов и канцероли-тов (Ким А.М., Кутолин С.А., 1992).

Интервал значений суммарного молекулярного веса функциональных групп исследуемых соединений находился в пределах от 109 до 315, а число соединений в модельном эксперименте равнялось 21.

На персональном компьютере IBM PC использовались программы: REGRESS (разработана В.И. Котюковым), STATGRAF, MATCHCAD. С помощью указанных сервисных программ моделировались величины Y (сравнительная зона задержки роста штаммов микроорганизмов, изучаемых методом дисков) как функции молекулярного веса радикалов азосоединений (MR), суммарного числа локализованных (NRL), коллективизированных (NRK) электронов, содержащихся в данном числе функциональных групп (см. методику работы) (Ким А.М., Иванов Н.А. и др., 1988), производений: MRNRL, MRNRK, а также функциональных групп, дополняющих скелет азосоединений. Число аргументов последних, кодируемых как 1 (присутствие функциональной группы) или 0 (ее отсутствие) изменялось от X_6 до X_{18} .

Как показали результаты компьютерного эксперимента, необходимое и достаточное число аргументов X_1 , количественно описывающих в линейной или линейно-квадратичной регрессии равно не более 4, а величины множественных коэффициентов корреляции модели близки к единице, например: 0.997; 0.996; 0.990 и т.п., что свидетельствует о существовании функциональной зависимости между моделируемыми свойствами и аргументами линейной регрессии Y . Тем самым впервые установлено селективное влияние необходимого, достаточного и притом счетного числа функциональных групп азосоединения как функции задержки роста микроорганизмов. Поскольку было обнаружено (Ерофеев В.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П., 1992) что

фармакологическая активность лекарственного вещества есть функция энтропии, рассчитываемая по формуле Пуассона-Смолуховского, которая включает число функциональных групп фармакологического средства, то задержка роста штаммов микроорганизмов есть следствие деградации свободной энергии штаммов, результат хаотизирующего, но избирательного влияния функциональных групп азосоединений, включаемых в модель компьютерного эксперимента.

Обращает на себя внимание тот факт, что моделируемое свойство Y описывалось только необходимым и достаточным числом аргументов, представляющих собой функциональные группы азосоединений, а величины $MR, NRK, NRL, MRNRK, MRNRL$ в искомую модель компьютером не включались. Это представлялось тем более странным, что в предыдущей работе (Ерофеев В.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.П., 1992) указанные факторы в модель включались. Для решения данной задачи, например, пиридиновых и пиримидиновых азосоединений, удалось установить, что функциональная группа 6-метил может быть представлена в компьютерной модели как функция пяти аргументов: $MR(1), NRK(2), NRL(3), MRNRK(4), MRNRL(5)$ с множественным коэффициентом корреляции 0.953 и средним модулем ошибки 0.107 для величины функциональной группы 6-метил принимающей значения или 0, или 1. При этом вклад включаемых параметров рассчитываемых методом исключения, составляет (в %) соответственно для аргументов 1-24.8 ; 2-22.9 ; 3-23.4; 4-15.6; 5-13.4. Тем самым, во-первых, установлено, что природа функциональной группы есть линейная функция величин ее молекулярной массы (MR), числа локализованных (NRL) и коллективизированных (NRK) электронов в ней и их аггравированных масс ($MRNRK, MRNRL$). Во-вторых, фактически, что означает, что любое значение функциональной группы в форме 0

или 1 в компьютерной модели биологической активности азосоединения избирательно кодирует не только молекулярную массу, характер распределения электронов, но и аграммированные массы функциональных групп (табл.3). Поэтому функциональная группа обладает объемными размерами и объемной направленностью в пространстве химического взаимодействия, а закон ее описания (табл.3) отличается от экспериментального на величину не более случайной ошибки, как и для всей матрицы эксперимента, где пороговое значение $X^2=92.86$ много ниже экспериментальных значений $X^2_3=0.02 \dots 71.4$ (см. рис.).

ЛИТЕРАТУРА

- Jeney Endre, Zsolney Tibor, Zugosi Georgy, Czrmele Georgy. *Венгерский патент.*,147872, 1962 *Цит. по РЖХ*,1962 № 6,6л276
- Martin Henry, Habitch Ernst, *Швейц.* Пат.,337198,15.05.59,*Цит. по РЖХ*,1961, №3,3л217
- Seudeal N.D., Thibert R.J., Zak B. «*Micrjchem j*» 1986,34,№2,p.131
- Аристов Л.И., *Диссерт. на соиск. Уч. ст. канд. хим. наук*, Томск, 1954
- Архангельская А.С., Корзова Л.Н., Писиченко Г.М. // *Тезисы докладов 6-Всес. конф. "Органические реагенты в аналитической химии"*. М., 1989. Ч. II, с. 18.
- Батыр Д.Г., Исак В.Г., Харитонов Ю.Я. *Коорд. химия* 1986, т. 12, №4, с. 435
- Ерофеев В.В., Кутолин С.А., Лосев Ю.Ю. и др. *ДАН*, 1992, т. 325, с. 88-92; с. 314-320; с. 518-521; с. 761-771, 1992
- Ким А.М., Кутолин С.А., *Теория КЛОП и компьютерное моделирование свойств органических соединений*. Новосибирск. НГПУ, 1992
- Крикова Н.И., Писиченко Г.М. и др. *Ж. Общая химия*, 1972, т. 42, №2, с. 429
- Машковский М.Д. *Лекарственные средства.*: «Медицина», 1986, ч. II, с. 249

Нестеренко П.Н., Морозова К.Б., Иванов В.М. *Ж. Аналит. Химия*, 1987, т.42, №2, с.219

Писиченко Г.М., А.С. (СССР) № 1352362, 16.06.86

Писиченко Г.М., А.С. (СССР) № 1576532, 8.03.90

Писиченко Г.М., а.с. (СССР) № 352362, 15.07.87

Писиченко Г.М., Архангельская А.С., Корзова Л.Н. // *Тезисы док-ладов в всесоюзной конференции «Органические реагенты в аналитической химии»*. М., 1989. Ч.П, с.18

Писиченко Г.М., Ващенко Т.Н., Череватый В.С., Пономарев В.Д., Сысоев Л.Д. а.с. (СССР) № 860462, 4.05.91

Писиченко Г.М., Иванов Н.А. и др. авт. свид. (СССР) 1683309, 1988, 8.07.91

Писиченко Г.М., Колесникова Ф.С., Доминова И.Г. *Коорд.химия*, 1987, т.13, №2, с.217

Писиченко Г.М., Нестерова Л.И. // *Тезисы 3 всесоюзного совещания по реактивам «Органические, неорганические соединения и биоорганические препараты»*. Ашхабад, 1989, Ч.П, с.64

Писиченко Г.М., Нестерова Л.И., Колесникова А.С., 5-(4-пиридил-азо-оксид)-8-хинолинол «ЧДА». ТУ6-09-40-2082087. Хабаровск, 8с.

Писиченко Г.М., Пономарев В.Д. *Органические расчеты в аналит. химии., ч.П*. Киев: Наукова думка, 1976, с.136

Писиченко Г.М., Череватый В.С., Ващенко Т.Н., Сысоев Л.Д. авт.свид. (СССР), № 851938, 27.03.81

Писиченко Г.М., Нестерова Л.И. // *Тезисы 3-Всес. сов. по химическим реактивам «Органические, неорганические соединения и биоорганические препараты»*. Ашхабад. 1989. ч.П. с.64

Ринье Хадзимэ, Ямадзое Хириси, Япон. Пат., кл.16С3, №16026, 18.10. 62 *Цит. по РЖХ*, 1965, 18Н.156 П

Танака Куениси, Имаи Кинъити, Япон. пат., 3377. 7.05.59, *Цит. по РЖХ*, 1961, № , 22л222

Фельдман И.Х., Франковский Ч.С. *Ж. общ. химии* 1962, 32, 2115

Фельдман И.Х., Франковский Ч.С. *Ж. общ. химии* 1963, 33, 906

Черкасов А.И. *Ж. Аналитическая химия.* 1962, т.17, 1№1, с.16

Спектры поглощения, строение в растворах и применение в аналитической химии некоторых азопроизводных N-оксид-пиридина.

Г.М.Писиченко
*Химическая Лаборатория
Международной Академии Наук
Центра Ноосферной Защиты,
Кафедра «Химия» Сибирского
Государственного университета путей сообщения,
Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Получены 1-((4-пиридил-N-оксид)азо)-4-нафтол и -((4-пиридил-N-оксид)азо)-2-нафтол и -((4-пиридил-N-оксид)азо)-1-нафтол, исследованы их спектрофотометрические характеристики. Определены константы ионизации. Рассмотрено влияние структуры соединения, состава водно-органической смеси на кислотно-основные свойства, процессы специфической сольватизации. Важной особенностью изучаемых оксиазосоединений является то, что в зависимости от состава водно-органической смеси и pH - раствора они могут находиться в азоформе, хинонгидразонной форме или же в виде смеси этих форм. В узком интервале pH растворов N-оксидов-ПАН-1 и N-оксидов-ПАН-4 происходит резкий батохромный и гиперхромный сдвиг, что позволяет использовать их в качестве кислотно-основных индикаторов при количественном определении сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований и тетрабората натрия, показывает более высокую воспроизводимость результатов в сравнении с фенолфталеином и метиловым оранжевым. Определение алифатических одноосновных карбоновых кислот в присутствии N-оксид-ПАН-4 обеспечивает

повышение точности за счет повышения воспроизводимости и уменьшения химической ошибки.

1. Синтез и спектрофотометрическое исследование азосоединений на основе N-оксид-пиридина и нафтола.

Ранее нами были синтезированы и исследованы состояние в растворах и некоторые химико-аналитические свойства азодериватов 8-оксихинолина на основе N-оксид-пиридина (Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г., 1987 и Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г., 1987). Свойства этих соединений во многом определяются наличием N-оксидной группы.

Учитывая важность пиридилазонафтолов как органических реагентов и перспективность новой группы гетероциклических азосоединений на основе N-оксид-пиридина (Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г., 1987 и Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г., 1987), в настоящем сообщении сопоставлены кислотно-основные свойства, состояние в водно-органических средах свойствах 1-[(4-пиридил-N-оксид)азо]-4-нафтола (N-оксида-ПАН-4), 2-[(4-пиридил-N-оксид)азо]-1-нафтола (N-оксида-ПАН-1) и 1-[(4-пиридил-N-оксида)азо]-2-нафтола (N-оксида-ПАН-2), полученных в условиях направленного синтеза. Продолжая исследования физико-химических свойств гетероциклических оксиазосоединений и изучив кислотно-основные превращения в ряду N-оксид-пиридилазонафтолов, мы провели сопоставление с данными, полученными ранее для ПАН-1, ПАН-2 и ПАН-4 (Ершова Н.С., 1974). Кроме того структура N-оксид-пиридилазонафтолов позволяет предполагать наличие новых химико-аналитических свойств и возможность их использования в анализе (Писиченко Г.М., Пономарев В.Д., 1976).

Синтез 1-[(4-пиридил-N-оксида)азо]-2-нафтола и 1-[(4-пиридил-N-оксид)азо]-4-нафтола проведен сочетанием 1-нафтола и 2-нафтола с диазотированным 4-амино-пиридин-N-оксидом и очищены неоднократным переосаждением из щелочных растворов, а так же перекристаллизацией из органических растворителей.

2-[(4-пиридил-N-оксида)азо]-1-нафтол синтезирован по схеме синтеза азосоединением диазотированного амина с 1-нафтолом в щелочной среде. Индивидуальность соединений подтверждена тонкослойной хроматографией, а их чистота - ванадометрическим (Николаенко Л.М., 1965) и хронометрическим титрованием (Бусев А.И., Иванов В.М., 1967), а так же элементным анализом. Доказательство строения азосоединений проведено восстановлением цинковой пылью в аммиачной среде. N-оксид-ПАН-4 при восстановлении образует 1-амино-4-нафтол, N-оксид-ПАН-1 образует 2-амино-1-нафтол. Физико-химические свойства полученных продуктов восстановления удовлетворительно согласуются с данными работы (Гусев С.И., Глушкова И.Н., Кетова Л.А., Песис А.С., 1970). Растворы N-оксид-ПАН-1 и N-оксид-ПАН-2 ($1 \cdot 10^{-3}$ м) приготовлены растворением точной навески в диметилформамиде, н-пропаноле и изопропаноле. Растворы N-оксид-ПАН-4 с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ м готовили растворением точной его навески в этаноле, изопропаноле ДМФА. Необходимые значения pH создавали растворами HCl, NaOH и универсальной буферной смесью, состоящей из 0.04 м по H_3PO_4 , CH_3COOH и H_3BO_3 растворов и 0.2 м NaOH постоянную ионную силу создавали 1 м раствором KCl. Все реагенты имели квалификацию ч.д.а. или х.ч. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометрах СФ-26 ($l=1$ см) и Specord UV*Vis ($l=0.1-0.5$ см). Необходимые значения pH

контролировали стеклянными электродами на иономере ЭВ-74.

Кислотно-основные свойства реагента в водопропа-нольной (2% об.н-пропанола), демитил-формаидновод-ной (2% об. ДМФА) и в системе изопропанол-вода (10% об.изопропанола, N-оксид-ПАН-1)

Основные максимумы поглощения в сильнокислых растворах (конц. H_2SO_4) расположены при 314,370-375,520 нм соответствуют форме H_3R^{2+} в которой протонированы N-оксидная группа и атом азота азогруппы. При разбавлении растворов (рН 0.35-1.7) эта форма реагента переходит в H_3R^+ , которая характеризуется наличием максимумов при 280, 316-318 и 420 нм, что объясняется депротонированием атома азота азогруппы и переходом от хинон-гидразонной формы в азоформу соединения. При дальнейшем уменьшении кислотности (рН=3.5-5.8) происходит незначительный батохром-ный сдвиг ($\Delta\lambda=26$ нм) основного максимуму светопоглощения соответствующий гидратированной форме нейтральной молекулы, что согласуется с данными (Brode W.R., Seldin J.L., Spoenri P.E., Wuman G.M., 1955) при рН \geq 7.5 наблюдается батохромный и гиперхромный сдвиги (табл.1), связанные с отщеплением протона от гидроксильной группы нафтали-нового кольца и преимущественным существованием однократной диссоциированной таутомерно равновесных азо- и гидроазаформ при 450-455 и 550 нм соотношением интенсивностей поглощения $550/455 = 4.0$. В сильно щелочной среде происходит значительное увеличение интенсивности светопоглощения при $\lambda_{max} = 550$ нм и появления нового максимума при 290 нм, обусловленных, вероятно, доминированием формы RON^{2-} , которая появляется при рН >12. (Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г.,

1987). Исследованный азонфтол в зависимости от кислотности (рН 0-14) может, по нашему мнению, существовать в пяти равновесных формах. Из табл.1 видно, что образование диссоциированной по оксигруппе (R⁻) форме (рН 7.4-8.5) характеризуется наличием основного максимума при 580 нм и сольватационным фактором, обусловленного природой изопропанола ($\lambda_{\text{изобест.}} = 270 \text{ нм}$ и 500 нм). В сильно щелочных средах (рН 11.5) максимум светопоглощения лежит при 565 нм ($\epsilon = 37.3 \cdot 10^3$).

Изменения светопоглощения в узком интервале рН - резкий переход окраски реагента в изученных водноорганических смесях при $\text{рН} \geq 7.5$ ($\Delta\lambda = 102\text{-}120 \text{ нм}$) имеют значение для кислотно-основного титрования. Это и позволило использовать N-оксид-ПАН-1 в качестве кислотно-основного индикатора. Практическое использование его для количественного определения сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований, тетрабората натрия и др. показывает, что воспроизводимость результатов выше в сравнении с фенолфталеином и метиловым оранжевым. В конечной точке титрования наблюдаются контрастное изменение окраски из желтой к сиреневой и наоборот.

2. Кислотно-основное титрование.

2.1 Методика определения борной кислоты

Навеску 5.0 растворяют в воде при нагревании и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Аликвотную часть 2-5 мл раствора переносят в колбу для титрования, прибавляют 5-10 мл 30%-ного раствора фруктозы (или 10 мл 1 М раствора моннита, 10 мл 10М раствора глицерина), 0.2-0.3 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора N-оксид-ПАН-1 в пропанол или в изопропанол и титруют раствором NaOH до перехода от желтой к синеволетовой.

2.2 Определение тетрабората натрия

Навеску 4.0-5.0 определяемой соли растворяют в воде при нагревании и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Аликвотную часть 5-10 мл помещают в колбу для титрования, добавляют 0.2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора N-оксид-ПАН-1 и титрируют раствором HCl точной концентрации до перехода окраски от фиолетовой до желтой. Проведено сравнительной определение различных концентраций и других соединений в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого.

3. Электронные спектры поглощения и строения N-оксид-ПАН-2 в растворах.

При изучении электронных спектров поглощения в интервале 250-700 нм установлено, что реагент в системах н-пропанол-вода и ДМФА - вода в зависимости от кислотности и состава водно-органической смеси может находиться по крайней мере в четырех различных равновесных формах: в протонированной по атому азота азогруппы и N-оксидной группе (H_3R^{2+}), H_2R^+ , гидратированной молекулярной формы, образующейся при образовании водородных связей между атомом азота азогруппы и биполярной структуры N-оксид-пиридильной части молекулы реагента с молекулами воды (Brode W.R., Seldin J.L., Spoerri P.E., Wuman G.M., 1955; Иванский В.И., 1967) ($\lambda_{\text{изобест.}} = 454$ нм, $\nu = 22 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) и диссоциированной по оксигруппе (R^{\cdot}) нафталинового ядра. В диметилформамидном растворе (5% об. ДМФА) при pH 3.0-8.5 наличие максимума при 494 нм можно интерпретировать как гидратацией азоформы молекулы N-оксид-ПАН-2, так и существованием таутомерного равновесия в растворе гидратированной молекулярной азоформы и хинонгида-зонной структуры с наличием внутримолекулярной водородной связи N-H...O=C. Эти утвер-

ждения согласуются с данными работ (Нестеренко П.Н., Морозкова Н.Б., Иванов В.М., Большова Т.А., Никитин Ю.С., 1987 и Федоров Л.А., Жуков М.С., Иванов В.М., 1985). Батохромный сдвиг основного максимума поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 542$ нм) и появление нового максимума при 342 нм ($\text{pH} > 12.5$) обусловлено, очевидно, преимущественным существованием формы RON^{2-} реагента, находящейся в равновесии с анионом R^- ($\lambda_{\text{изобест}} = 380.512$ нм) (Иванский В.И., 1967; Черкесов А.И., 1962; Черкесов А.И., 1962). Из спектров поглощения N-оксид-ПАН-2, содержащих 20% об. ДМФА, следует, что в зависимости от кислотности раствора реагент может находиться, по крайней мере, в трех формах: протонированной по атому кислорода пиридил- N-оксида (катионная, $\lambda_{\text{max}} = 455$ нм), сольватированной молекулы азосоединения (HR^*n ДМФА, $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм) и диссоциированной по оксигруппе нафтольного ядра (моноанионная, $\lambda_{\text{max}} = 330$ и 525 нм); при этом азо- и хинонгидразонная формы находятся в равновесии (схема 2) :

Наши выводы о вероятных структурных изменениях реагента согласуются с утверждениями ряда авторов о существовании равновесия ПАН-2 (Ivanov V.M., Halova D., Sommer L., Z.Analyt, 1967) в таком диполярном апротонном растворителе как ДМФА, обладающем высокой сольватирующей способностью вследствие образования связи : **рис.**

между протоном гидроксильной группы азоформы N-оксид-ПАН-2 и карбонильным кислородом ДМФА или образованием ассоциата ДМФА с хинонгидразонной формой изучаемого соединения **рис.**

Для дальнейшего изучения строения и выявления различий в состоянии в водно-органических растворах N-оксид-ПАН-2 и N-оксид-ПАН-4, нами проведено их спектрофотометрическое исследование в диметилформамидноводных смесях. Предварительными исследованиями было установлено, что наиболее заметные изменения в спектрах поглощения

соединений в ДМФА-водных растворах происходит при pH 5.0 - 6.0. В табл.2 приведены основные спектрофотометрические характеристики исследованных соединений. С увеличением содержания ДМФА в смеси максимум поглощения смещается в сторону больших длин волн. Величина сдвига определяется как структурным, так и сольватационным фактором, регулирующим сдвиг таутомерного равновесия в сторону азо- и хинонгидразонной структурою

Отметим также, что еще почти пятьдесят лет назад А.И. Киприанов и Е.С. Тимошенко показали, что изученные ими внутриионовидные красители в водном пиридине имеют более высокую интенсивность поглощения N-оксид-ПАН-2, чем в воде и чистом пиридине (А.И. Киприанов, Е.С. Тимошенко, 1947). Интенсивность поглощения N-оксид-ПАН-2 в 85%-ном водном ДМФА оказалось выше, чем в чистом ДМФА и в смесях с содержанием ДМФА < 85% об.

Постоянство отношения в области максимумов поглощения $\epsilon_{515}/\epsilon_{315} = 1.43 \pm 0.2$ диметилформамидноводных растворов (10-85 % об. ДМФА) обусловлено специфической сольватацией N-оксид-ПАН-2 (Гордон Дж., 1979).

С учетом наших экспериментальных данных, других данных (Федоров Л.А., Жуков М.С., Иванов В.М., 1985; Федоров Л.А, Соколовский С.А., 1987; Писиченко Г.М., 1986) наиболее вероятные структуры N-оксид-ПАН-2 в изучаемых условиях приведены ниже: **схема (19с.)**

Видимо, наличие изобестических точек (рис.4) при 392 нм (кривые 3-8) и 526 нм (кривые 4-7) подтверждает существование данного оксиазосоединения в различных сольватированных состояниях и преимущественное образование его хинонгидразонной структуры в 70-80%-ном ДМФА в воде. Интенсивность основных максимумов поглощения в спектрах N-оксид-ПАН-4 больше, чем в спектрах N-оксид-ПАН-2.

4. Кислотно-основные свойства и строение N-оксид-ПАН-4 в водно-органических растворах различной кислотности.

Сравнительные спектрофотометрические характеристики N-оксид-ПАН-4, полученные в водноэтанольной, водно-изопропанольной и диметилформамидной средах различной кислотности приведены в табл.1. Результаты, относящиеся как к кислой, так и к нейтральной формам исследованного соединения, указывают на его азоструктуру (формы I-III).

Получены спектры поглощения N-оксид-ПАН-4 в водно-изопропанольной и диметилформамидной (по 5% об. органического растворителя) средах в широком интервале рН растворов. Из данных электронной спектроскопии следует, что контрастность реакции при переходе от молекулярной к диссоциированной по оксигруппе форме в интервале рН 7.0-8.6 равны: в водноэтанольной среде - 45 нм, водно-изопропанольном растворе - 118 нм и в системе ДМФА - вода - 105-110 нм.

Вероятны структурные изменения N-оксид-ПАН-4 в широком интервале значений рН различных водно-органических растворов. Разумеется, без дополнительной проверки не может быть исключено наличие таутомерного равновесия анионоидной формы соединения.

Наличие новых максимумов светопоглощения с резким увеличением интенсивности поглощения в длинно-волновой области спектра (570 и 598 нм) при $\text{pH} \geq 9.4$ объясняется, вероятно, наличием частиц RON^{2-} . Вследствие значительного вклада мезомерной структуры, объясняемой легкой поляризуемостью связи $\geq \text{N}^+ - \text{O}^-$ N-оксид пиридина, можно предположить наличие аниона N-оксид-ПАН-4, содержащего гидразогруппу вблизи пиридил-N-оксида (Иванский В.И., 1967).

Дополнительным указанием на образование различных равновесных форм служит наличие нескольких отчетливых изобестических точек.

Графическим методом изучена зависимость оптической плотности от pH, позволившая установить интервалы pH существования различных форм реагентов.

Методом Комаря рассчитаны константы диссоциации и молярные коэффициенты погашения этих форм.

С помощью метода Уоллеса-Каца подтверждено число равновесных форм изучаемых реагентов в спектрах в зависимости от кислотности растворов при различных длинах волн.

5. Сольватация и пересольватация азосоединений на основе N-оксид-пиридина и нафтола в органических и водноорганических растворах.

С целью выяснения природы и устойчивости сольватов, образующихся в растворах N-оксид-ПАН-4 в водно-органических смесях, были подробно изучены изменения в спектрах поглощения растворов азореагента в водно-изопропанольной среде. Для количественной оценки азо-гидразонного равновесия N-оксид-ПАН-4 в растворах мы использовали отношение C_e/A_e , предложенное Савицким для оценки азогидразонного равновесия азопроизводных диалкиламинов (Sawicki E.J., 1957) в растворах.

Здесь C_e - молярный коэффициент погашения раствора в максимуме гидрозонного таутомера ($\lambda_{\max} = 595$ нм), A_e - молярный коэффициент светопоглощения в максимуме поглощения азотаутомера ($\lambda_{\max} = 465$ нм).

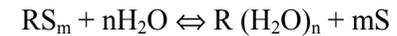
Отношение между молярными коэффициентами погашения гидразо- и азотаутомеров $\epsilon_{595}/\epsilon_{465}$ для изучаемого соединения приведены в табл.3, которое является максимальным в среде, содержащей 90% об. изопропанола.

Таблица 2. Спектрофотометрические характеристики N-оксид-ПАН-2 и N-оксид-ПАН-4 в диметилформамидной среде.

Реагент	Содержание ДМФА, % об.	λ_{\max} , нм	ϵ * 10^{-3}	$\epsilon_{515/\epsilon_{315}}$
		276	6,0	
	10,0	315	6,8	1,42
		500	9,8	
		276	7,0	
	30,0	315	6,8	1,42
		500	9,8	
		276	7,2	
N-оксид-ПАН-2	50,0	315	6,8	1,44
		500	9,8	
		276	8,6	
	70,0	313-318	7,2	1,43
		508	10,3	
	85,0	313-318	7,6	1,45
		520	11,1	
	95,0	318	7,6	1,26
		515	9,6	
	100,0	323	7,6	1,29
		515	9,8	
N-оксид-ПАН-4	20,0	520	14,3	
	40,0	520	15,0	

	60,0	525	15,7	
	80,0	525	16,0	
	100,0	525	16,7	

Разбавление в системе изопропанол-вода не изменяет отношения интенсивности полос в области максимумов полос $\lambda_{\max} = 465$ и 318 нм. Для N-оксид-ПАН-4 $A_{465}/A_{318} = 2 \pm 0,12$ в этих системах оно, вероятно, может быть обусловлено специфической сольватацией биполярной формы N-оксид-ПАН-4, на что было обращено внимание и ранее. Расчет основных равновесий нами проведен на основе следующих соображений. Учитывая имеющиеся литературные данные, можно представить суммарный процесс пересольватации в виде:



В действительности, процесс может быть ступенчатым.

Таблица 3

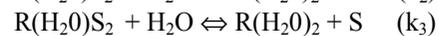
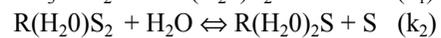
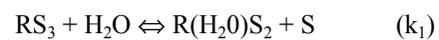
Спектрофотометрические характеристики N-оксид-ПАН-4 в водно-изопропанольной среде, относительное содержание хинонгида-зонной формы и функция пересольватации азореагента в среде.

Содержание изопропанола% об.	λ_{\max} , нм	$\epsilon * 10^{-3}$	$\epsilon_{595}/\epsilon_{465}$	$\epsilon_{465}/\epsilon_{318}$	$N_{орг}/N_{воды}$	Функция
1	2	3	4	5	6	7
	235	19,5				
5,0	324	9,8		2,17	0,01	1,07
	465	18,5				
	240	28,5				
60,0	318	16,0		2,03	0,25	1,11
	465	32,5				
	240	26,5				
80,0	318	12,0	0,27	2,00	0,96	1,39

	465	24,0				
	595	6,5				
	240	25,5				
90,0	318	10,2	0,72	1,76	2,13	5,03
	465	18,0				
	595	13,0				
	240	41,0				
95,0	318	25,5	0,14	2,12	4,65	1,50
	465	54,0				
	595	7,5				
	240	35,0				
100,0	318	17,0	0,47	2,00		
	465	34,0				
	595	16,0				

Введя понятие «функции пересольватации» Φ (Яцимирский К.Б., Васильев В.П., 1959), число таких равновесий и области их существования определены из линейной зависимости оптической плотности раствора при $\lambda=600$ нм от логарифма отношений мольных долей изопропанола и воды.

$\Phi = f(N_{\text{изопропанола}}/N_{\text{воды}})$, что соответствует замещению молекулы органического растворителя в сольвате молекулой воды при увеличении концентрации воды в смеси:



Константы этих равновесий, найденные, согласно уравнению (Писиченко Г.М., Вергейчик Е.Н., Крикова Н.И., 1972 и Яцимирский К.Б., Васильев В.П., 1959):

$\Phi = 1 + \beta_1 N + \beta_2 N^2 + \dots + \beta_n N^n$ и графически, соответственно равны: 1.82 ± 0.1 ; 3.53 ± 0.15 ; 0.5 ± 0.08 . Резкое изменение окраски в узком интервале рН в присутствии ДМФА и изопропанола (2-5 % об.), чувствительность имеют аналитическое значение и дают возможность использовать N-оксид-ПАН-4 в качестве кислотно-основного индикатора при определении сильных кислот, сильных оснований и алифатических одноосновных карбоновых кислот (Писиченко Г.М., 1986). При титровании в точке эквивалентности окраска изменяется от желтой до сине-фиолетовой (2-5% об. изопропанола) или фиолетовой (2-5% об. ДМФА) и наоборот.

6. Способ определения алифатических основных карбоновых кислот.

В колбу для титрования отмеряют аликвоту раствора алифатической одноосновной карбоновой кислоты, добавляют ДМФА (содержание в растворе 2-5% об. ДМФА), 2-3 капли 0.1%-ного 1-[(4-пиридил-N-оксид)азо]-4-нафтола в диметил-формамиде и титруют раствором гидроксида натрия точной концентрации до перехода окраски из желтой в фиолетовую.

Воспроизводимость результатов с использованием N-оксид-ПАН-4 при титровании сильных кислот удовлетворительна по сравнению с метиловым оранжевым и фенолфталеином. Анализ данных показывает, что определение алифатических

одноосновных карбоновых кислот в присутствии N-оксид-ПАН-4 обеспечивает повышение точности (по сравнению с прототипом) за счет повышения воспроизводимости (что характеризует снижение коэффициента вариации в 1.9-4.6 раза) и уменьшения химической ошибки, возникающей из-за несоответствия рН перехода индикатора с рН точки эквивалентности, в 1.8-1.9 раза.

ЛИТЕРАТУРА

Brode W.R., Seldin J.L., Spoerri P.E., Wymen G.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, V.77, p.2762.

Ivanov V.M., Halova D., Sommer L. *Z. Analyt. chem.*, 1967, Bd.230, №6, s.422

Sawicki E.J. *Org. chem.*, 1957, V.22, p. 365.

Бусев А.И., Иванов В.М. *Ж. аналит. химии*, 1967, т.22, с.382.

Гордон Дж. *Органическая химия растворов электролитов*. М.:Мир, 1979, с.551.

Гусев С.И., Глушкова И.Н., Кетова Л.А., Песис А.С. *Ж. аналит. химии*, 1970, т.25, с.260.

Ершова Н.С. *Гетероциклические оксиазосоединения как реагенты на кобальт. Дисс....канд. хим. наук* М.:МГУ, 1974, с.144.

Иванский В.И. *Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа*, 1967, 558с.

Киприанов А.И., Тимошенко Е.С. *Ж. общ. Химии*, 1947, т. 17, с.1468.

Нестеренко П.Н., Морозкова Н.Б., Иванов В.М., Большова Т.А., Никитин Ю.С. *Ж. аналит. химии*, 1987, т.42, с.1648.

Николаенко Л.Н. *Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям*. М.: Высшая школа, 1965, с. 136.

Писиченко Г.М., Вергейчик Е.Н, Крикова Н.И. *Ж. общей химии*, 1972, т.42, №3, с.651.

Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г. *Коорд. химия*, 1987, т.3, №2, с.217.

Писиченко Г.М., Колесникова А.С., Доминова И.Г. *Ж. аналит. химии*, 1987, т.41, №4, с.639.

Писиченко Г.М., Пономарев В.Д. *Органические реагенты в аналитической химии* ч.2, Киев: Наукова думка, 1976, с.136.

Писиченко Г.М. *А.с. (СССР)*, №1352362 А1 от 16.06.86.

Федоров Л.А., Жуков М.С., Иванов В.М. *Ж. аналит. химии*, 1985, т.40, №2, с.215.

Федоров Л.А., Соколовский С.А. *Ж. аналит. химии*, 1987, т.42, №10, с.1753.

Черкесов А.И. *Ж. аналит. химии*, 1962, т.17, №6, с.652.

Черкесов А.И. *Ж. аналит. химии*, 1962, т.36, №9, с.1897.

Яцимирский К.Б., Васильев В.П. *Константы нестойкости комплексных соединений*. М.: Изд. АН СССР, 1959.

IV. ÕËÏ È×ÃÑËËË ÄËÇÀËÏ ÈÀË ÓËÛÒÐÄÄËËÑÏ ÄÐÑÏ ÄÛ ÑÐÄÄÄ

Опасные свойства нитридов в ультрадисперсном состоянии.

В.И.Медведев

доцент, кандидат химических наук

Сибирский Государственный университет

пути сообщения, Новосибирск, Россия

РЕФЕРАТ: Ультрадисперсные системы привлекают внимание исследователей как в силу своих уникальных свойств, так и вследствие отсутствия единых подходов к описанию физико-химических и физических процессов, приводящих к их образованию, эволюции и реакционной способности. Модели конфигурационно-электронного строения микрокластеров могут рассматриваться лишь как нулевые приближения, так как пока не отвечают на многие естественные вопросы, связанные, прежде всего, с поверхностной активностью и эволюцией химического состава.

ПРЕДПОСЫЛКИ НАПРАВЛЕНИЯ

5. Разработка основополагающих теоретических подходов связана, прежде всего, с именем профессора С.А. Кутолина, стоявшего у истоков этого перспективного направления. Опытная проверка и внедрение результатов НИОКР осуществлялась на экспериментальной базе НПО «Технология» (г. Обнинск), ЦНИИМ (г. Санкт-Петербург) и некоторых других. Последние годы интерес к ультрадисперсным средам возрос, что связано с большими перспективами их использования для решения экологических задач. Впечатляющие результаты связаны с высокой адсорбционной способностью ультрадисперсных порошков, метал-плакирующим эффектом, модифицированием реологического поведения и т.п. По этим причинам представляется, что использование описанных принципов позволит объяснить свойства

одиночных ультра-дисперсных частиц и их ансамблей, конструировать материалы с заданными свойствами и решать другие проблемы химического дизайна.

ОПАСНЫЕ СВОЙСТВА НИТРИДОВ

В связи с возрастающим применением нитридов в перспективных направлениях техники и технологии (химическое машиностроение, электротехника, металлургия и т.д.) все более актуальной становится задача их безопасной транспортировки и хранения. Нитриды обладают различными видами опасности и необходимо признать, что к настоящему времени этот вопрос исследован недостаточно.

В рамках специализированных органов ряда международных организаций (ООН, ВОЗ, МОТ, МАГАТЕ и т.д.) проводится систематическая сертификация образцов веществ и материалов с позиций их возможного негативного влияния на человека и окружающую среду. Принимаются во внимание физическое состояние вещества и его химические свойства, которые при определенных условиях могут вызвать взрыв, возгорание, отравление, удушье, облучение, химический ожог, коррозию и т.д. В контексте проявления «опасных» свойств изучаются, наряду с другими бинарными соединениями, нитриды металлов и соединения азота с неметаллами. Очевидно, что наиболее сильно выражены опасные свойства у нитридов в ультрадисперсном состоянии.

Критерии, тесты и методики, по которым оцениваются «опасные» свойства, применяемые в международных и национальных органах, за последние годы существенно сблизились, и на этой основе возникла реальная возможность, и на этой основе возникла реальная возможность выработки единых критериев и оценок свойств изучаемых соединений, в том числе и нитридов. Соответствующие регламенты национальных (ГОСТ 19433-88, Правила МОПОГ.

РД.31.15.01-89.1990) и международных (Recommendation on the transport of dangerous goods 1993, Ordnung für die Internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter 1995) органов дают достаточно близкие классификационные характеристики веществ различных классов опасности. Особенно важно, что названные вышенормативные документы регламентируют порядок безопасной транспортировки веществ, материалов и изделий железнодорожным, морским и авиационным и т.д. транспортом как во внутреннем так и международном сообщении.

Анализ разнородных несистематизированных данных по опасным свойствам нитридов, опубликованных в литературе и полученных автором обзора на основе экспериментальных работ, выявил, что признаками преобладающей опасности нитридов металлов являются : токсичность, пирофорность, выделение горючих (воспламеняющихся) газов при взаимодействии с водой. По транспортной опасности нитриды, в соответствии с (ГОСТ 19433-88, Recommendation on the transport of dangerous goods 1993) относятся к следующим классам , подклассам и категориям опасности:

- 1.5 - вещества, образующие взрывоопасные смеси;
- 4.1 - легковоспламеняющиеся твердые вещества;
- 4.2 - вещества, выделяющие воспламеняющиеся газы при взаимодействии с водой;
- 6.1 - ядовитые вещества;
 - 7 - радиоактивные вещества и материалы;
 - 913 - малоопасные вещества, обладающие признаками грузов класса 4;
 - 915 - малоопасные ядовитые вещества;
- 0 - не обладающие транспортной опасностью.

Поскольку существует хорошо апробированная система технологического обеспечения транспортировки веществ определенных классификационных групп, вышеприведенное отнесение обеспечивает минимальные требования безопасности перевозок так называемых «массовых грузов», т.е. объемы или частота перевозок которых сравнима с таковыми для грузов, не обладающих транспортной опасностью в соответствии с критериями (ГОСТ 19433-88).

Степень проявления опасности зависит от транспортной (а так же торговой) формы перевозимого продукта - нитрида, которые могут быть разделены на следующие значимые формы:

А - компактный материал (наименее опасная);

Б - порошки (гранулы, пылевидные, ультрадисперсные);

В - порошки, диспергированные в жидких средах (минеральных маслах и других жидкостях, обладающих признаками класса опасности 3-ЛВЖ);

Г - порошки нанесенные на твердые носители.

Для оценки преобладающей опасности нитридов применена методика, основанная на выделении наиболее значимых признаков опасности и модельных расчетах и прогнозов их свойств с учетом транспортной формы. В таблицах 2-5 для некоторых практически важных нитридов приведены токсикологические характеристики веществ (Я.М.Грушко 1987, В.А.Фролова и др.1988), результаты прогноза преобладающей опасности и предполагаемый серийный номер по номенклатуре ООН (Recommendation on the transport of dangerous goods 1993).

Приняты следующие сокращения для показателей токсичности:

ПДК - предельно допустимая концентрация, мг/м³

ОБУВ - ориентировочный безопасный уровень воздействия, мг/м³

ПК, ППК - пороговая предпороговая концентрация действия, установленная на лабораторных животных при ингаляционном воздействии, соответственно, мг/м³.

Таблица 1
Нитриды металлов, растворимые или взаимодействующие с водой

Формула	ПДК, мг/м ³	Показатель транспортной опасности			№ ООН		
		А	Б	В		Г	
Li ₃ N	> 10	4.3	4.3	4.3	3	4.	2806
Mg ₃ N ₂	> 10	9	4.3	3		9	3132
UN	0.075	.6	7.6	.1	6	7.	2986

Таблица 2
Нитриды металлов, образующих пирофорные, взрывоопасные аэрозвеси

формула	раствор. в воде	ПДК, мг/м ³	Степ токс.	Показатель транс.опасности				№ ООН
				А	Б	В	Г	
AlN	реак.	6	4	9	4.1, 4.3	3	9	3132
NiN _x	нет	4	3	9	1.5, 4.1	9	9	3077
FeN	нет	> 10	-	0	4.1	9	0	3178

Таблица 3
Нитриды металлов, нерастворимые, обладающие общетоксическим действием.

формула	ПДК мг/м ³	Токсич действие	Показатель транс.опасности				№ ООН
			А	Б	В	Г	
HfN	5	Общетоксическ.	9	9	9	9	3077
HbN	10	ППК=10, ПК=40 ОБУВО.02	9	9	9	9	3077
ZrN	4	степ.токс.- 3	9	6.1	6.1	6.1	3288

Нитриды металлов

форма	Растворим. в воде	Токсическое действие
BN	плохо	ПДК=6, Степ.токс.-3,ППК=1-10,ПК=100-200, ОБУВ=0.02
Si ₃ N ₄	гидролизуется	Слабо выражено
GaN	нет	Летальная концентрация (50%) - 0.1 г/кг
ScN	нет	Коррозионное действие

Пирофорность высокодисперсных нитридов может быть оценена по регрессионным формулам, рассчитанным по методике (С.А. Кутолин, Ю.А.Нейч 1988, В.И. Медведев, Ю.А. Фролов, С.А. Кутолин 1988):

$$Y1 = 534 - 27300 * 5 + 20500 * 8 + 7200 * 13;$$

$$Y2 = 114 - 6850 * 1 - 6270 * 2 + 127000 * 3 + 340 * 7;$$

$$Y3 = 9.26 + 996 * 8 + 9.4 * 13;$$

где Y1 , Y2 , Y3 - максимальное давление взрыва, кПа; нижний концентрационный предел взрываемости, 0.001 кг/м³; предельная концентрация кислорода, % - об., соответственно.

X1, X2, X3, X5, X7, X13 - информационные коэффициенты Чебышева отражающие упрощенную электронную структуру соответствующих элементов в конденсируемом состоянии. Использованный метод обеспечивает удовлетворительную точность и достоверность расчетов и прогнозов взрывопожарноопасных и других свойств практически важных нитридов. Это обстоятельство важно из-за необходимого числа экспериментальных данных и трудоемкости их получения. Результаты данной работы могут быть использованы специалистами промышленности и транспорта при разработке мероприятий для защиты персонала и окружающей

среды, а так же безопасных условий хранения и транспортировки нитридов.

ЛИТЕРАТУРА

Ordnung fuer die Internationale Eisenbahnbeforderung gefaerlicher Guter. Anlage I, Bern, 1995

Recommendation on the transport of dangerous goods, 8 th.ed, UN, N.Y/,1993.-528 p.

Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: Справ.изд. Под ред. В.А. Фролова и др. Л.: Химия,1988.-512 с.

ГОСТ 19433-88 «Грузы опасные. Классификация и маркировка».

Грушко Я.М. *Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу.* Справ.изд. - Л.:1987-192с.

Кутолин С.А., Нейч Ю.А. *Физическая химия цветного стекла.* М.: Стройиздат, 1988.-296 с.

Медведев В.И., Фролов Ю.А., Кутолин С.А. *Обеспечение сохранности высокодисперсных металлических порошков при железнодорожных перевозках с позиций электронного строения элементов . / Обеспечение сохранности грузов и рациональное использование вагонов.* Новосибирск. НИИЖТ,1988,-с.48-52.

ПравилаМОПОГО.РД.31.15.01-

89.Том1М.:В/О”Мортехинформ реклама», 1990, - 664 с.

Ì ÐÀÌ Î ÄÄÄÄÌ Èß ÄŃÒÄŃÒÄÌ ÇÌ ÄÌ Èß

Моделирование успеваемости студентов в интегрированной среде «CHEMLEHR».

Л.Ф. Кабанова

*и.о. доцента, кандидат химических наук
Сибирский государственный университет
путей сообщения, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Интегрированная среда «CHEMLEHR» применяется для построения модели успеваемости студентов в форме закона. Метод использует приемы численной фиксации моторной, ассоциативной, смысловой памяти у студентов, определяемой не только на основе психофизиологических тестов, но и путем регистрации успеваемости студентов по фундаментальным дисциплинам как в процессе школьного обучения, на вступительных институтских экзаменах, так и на коллоквиумах. Обсуждаются возможные причины рассогласованности между оценкой знаний студента экзаменатором и оценкой в модели на статистическом материале группы студентов.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

К тому времени, когда человек достигает зрелости, его интеллект в значительной степени стабилизируется и маловероятно, что он может сильно измениться. Люди с высоким интеллектом при прочих равных условиях имеют больший успех в решении интеллектуальных задач, т.е., задач, включающих изучение новых взаимосвязанных фактов и принципов,

применение этих фактов и принципов к новым ситуациям, изобретение и открытие связи между явлениями и т.д. До некоторой степени ВУЗы стараются ознакомить студентов с областями знаний, требующих использования таких способностей, а успех студентов частично измеряется с помощью экзаменов.

Жесткая политика предварительного отбора приводит к тому, что уровень подготовки и интеллекта у всех принятых примерно одинаков. Однако опыт показывает, что практически нет связи между предсказанием успехов в учебе, сделанными опытными преподавателями во время процедур собеседования при приеме в ВУЗ или вступительного экзамена, и реальными успехами в учебе. Таким образом, интеллект является необходимым, но не достаточным условием успеха, а оценки учителей, отражающих мнение преподавателя об интеллекте школьника, и успехи в школе не являются залогом успешного обучения в ВУЗе. Следовательно, возникает потребность в изобретении или усовершенствовании теста интеллекта. Стандартизированные количественные тесты эффективны в случае, когда нужно получить хотя бы приближенные данные о целой группе обучающихся в кратчайшие сроки.

Групповые (коллективные) тесты не только делают реальными испытания больших групп, но наряду с этим допускают упрощение инструктирования, процедуры тестирования и оценки результатов тестирования лиц, всего лишь обученных проведению тестовых испытаний. Знания и умения подвергаются более быстрой и легкой коррекции, чем психические свойства личности – здесь нужен более точный психологический анализ, который в состоянии осуществить только опытный психолог. Кроме того, к достоинствам группового тестирования следует отнести равенство всех перед совершенно одинаковыми условиями тестирования.

Контроль знаний и умений обучаемого осуществляется с помощью обычных школьных и вузовских экзаменов и контрольных, т.е. с помощью хорошо знакомого нам варианта педагогических тестов, недостаточно надежных и формализованных. Успех же на экзамене зависит не только от недоработок самого студента, но и от ряда многих факторов: экзаменуется знакомый-незнакомый преподаватель, состояние здоровья, домашние неприятности и прежде всего личностные характеристики испытуемого: целеустремленность и настойчивость, волнение и удачливость, честолюбие и заинтересованность во внешнем успехе. Несомненно, опытный педагог в ходе повседневной работы со студентами умеет оценить индивидуальные способности студентов в результате педагогического наблюдения. Однако, что бы контроль знаний и умений учащихся был максимально объективен, необходимо, что бы каждый педагог - пред-метник, а не только педагог- психолог, умел самосто-ятельно использовать методы тестирования. Тестирование уровня интеллектуального и личностного развития студента, кроме информационного обеспечения функций обучения и воспитания, выполняет также и такую самостоятельную функцию как социально-профессиональная селекция. При сравнении результатов теста интеллекта с нашим субъективным мнением о чьем-либо интеллекте можно попытаться найти причину расогласованности , которая может возникнуть из-за недостатков теста, так и из-за ошибок наших субъективных оценок. Регулярные тестовые проверки имеют ряд преимуществ. Они позволяют следить за успехами студента на протяжении учебы в ВУЗе , соотнося результаты теста с интеллектуальным ростом студента.

2. Методика тестирования.

Ранее авторами (Козик В.В., Кутолин С.А., Чехонина Н.А., Третьякова Г.С., 1986; Козик В.В., Кутолин С.А., Рябов С.Н., Третьякова Г.С., 1988; Кутолин С.А., 1995) разработана и описана компьютерная модель, анализирующая необходимое и достаточное число аргументов для описания процесса успеваемости студентов младших курсов по химии. Экспериментально-теоретической основой стало применение особой техники обработки данных об индивидуальных различиях и корреляции между ними – факторного анализа. Используется основанная на модели нормального распределения традиционная «гауссовская» статистика, включая такие известные статистические инструменты как критерий Стьюдента, коэффициент линейной корреляции Пирсона и т.д. Представление в рамках теории статистической достоверности результатов модели способствуют выявлению активных факторов, влияющих на ускоренный процесс обучения. Авторы, используя достижения крупных ученых, строят собственную модель творчества и используют ее для прогнозирования и исследования в будущем, обнаружив явные граничные условия, налагаемые при решении подобных по сложности задач.

Основу настоящей работы составляют так называемые «общие» тесты, осуществляемые по рекомендованной «НИИ физиологии труда» методике (Новокатикян А.О., Крыжановская В.В., 1979). Тесты предназначены для определения уровня способностей и содержат три формы заданий: зрительно-пространственную, цифровую и графическую. В результате такого сочетания материала тот, у кого хорошо развито логическое мышление, не получает преимуществ перед тем, кто хорошо решает численные задачи.

Для успешного выполнения заданий от испытуемого требуется умение концентрировать внимание, мысленно оперировать образами в пространстве,

хорошо развитая перцепция, логическое мышление (своеобразная «визуальная» логика), элементарные знания в объеме средней школы, средний уровень интеллекта, заинтересованность (мотивация) в тестировании. Поскольку группа студентов, как правило, достаточно однородна по мотивации, уровню подготовки, жизненного уклада, опыта и знаний, то внутри этой группы знания оказываются прямой функцией интеллекта.

Испытуемому предлагают самостоятельно найти правильный ответ в течение какого-то промежутка времени, ограниченного временем, отведенным на тестирование. Скорость протекания умственных процессов является важной психологической характеристикой, но не равнозначной интеллекту, так как в любом интеллектуальном тесте определенную роль играет так же и неинтеллектуальные свойства личности: несобранность и отсутствие настойчивости, склонность к поспешным и неметодичным действиям и др. Личностные характеристики играют огромную роль в чисто интеллектуальных функциях. Поэтому:

1. Тестирование проводится преподавателем, проводящим практические занятия (лектором), т.е. знакомым человеком.
2. Выполнение теста по времени не ограничивается. Тест хронометрируется тем человеком, который его выполняет.
3. Испытуемому не оказывается никакой посторонней помощи.
4. Посторонние люди оказывают отвлекающее влияние и их не следует допускать в помещение.
5. Тестирование проводится среди хорошо отдохнувших студентов.
6. Не следует просматривать тестовый материал перед тестированием, так как несоблюдение этого требования дает испытуемому преимущества (изменит время,

затраченное на знакомство с тестами и уменьшит значимость теста).

7. Проверка решений и исправление ошибок недопустимо.

Кроме вышеназванных тестов, проводится диагностика учебных достижений. Аттестационная оценка выставляется учащемуся за цикл обучения в несколько лет , определяющих перспективы дальнейшей учебной или профессиональной карьеры учащегося. «Оперативная» оценка выставляется для того, что бы оценить успешность овладения конкретными знаниями или отдельными разделами учебных дисциплин, а так же промежуточная мера воздействия, призванная правильно стимулировать и подкрепить учебную деятельность студента. Тесты достижений могут быть в определенной степени предсказывать темпы продвижения студентов в то или иной учебной дисциплине, поскольку имеющийся на момент тестирования высокий или невысокий уровень овладения знаниями не может не отразиться на дальнейшем процессе обучения.

3. Подготовка тестирования

Для тестирования необходимо приготовить необходимое количество бланков с изображением трех тестов .

1 тест - кольца Ландольта. Таблица состоит из 10 рядов незамкнутых колец одинакового размера с разрывами в разных местах . Такие однотипы известны как кольца Ландольта.

2 тест - проба Крыжановской. Таблица содержит три ряда из 15 трехзначных чисел, делящихся и не делящихся на 3.

3 тест - изображение трех однотипных лабиринтов, различающихся по размерам (объемам).

4. Проведение тестирования

Тестирование проводится одновременно с 4-6 студентами или со всей группой сразу. Их сажают за отдельные или общие столы на таком расстоянии друг от друга, что бы исключить возможность копирования решений. Столы расставлены так, что бы проверяющему была видна работа каждого студента. Перед началом эксперимента выдаются бланки с заданиями, ручки, хронометры. Задания подробно объясняются. Студентов предупреждают о том, что работать они должны самостоятельно, не советуясь с товарищами, не заглядывая друг другу в бланки.

Эксперимент состоит из одной серии, которая включает три задачи:

5. 1. При беглом просмотре таблицы Ландольта студент должен обозначить цифрами кольца определенной направленности 1 - ; 2-; 3-; 4-; и вычеркнуть кольца с разрывами в любом другом месте.
6. 2. Вычеркнуть числа, которые не делятся на 3.
7. 3. Выбраться из лабиринта (начало движения находится в центре лабиринта) за возможно короткое время с мини-мальным количеством ошибок. Учитывая возможность ошибок в ходе выполнения задания, предусматривается возврат к правильному его выполнению. Кроме того, студент сообщает данные о результатах экзаменов по химии, математике, физике в школе и на вступительных экзаменах в ВУЗ и предполагаемой оценке на экзаменах по химии в грядущую сессию..

5. Обработка данных

Технология тестирования предусматривает традиционный во всем мире сбор «бумажных» данных. Подсчет числа обнаруженных ошибок в каждом тесте, длительность выполнения теста, суммирование количества ошибок и времени, затраченного на выполнение всех заданий, составление протокола производится «оператором» тестирования. При

подсчете числа ошибок при выходе из лабиринта следует учитывать возможность ошибок в ходе выполнения задания, возврат к правильному его выполнению. Интерпретация по нормам и нахождение множественных корреляций, а так же размещение, хранение и доступ к информации осуществляется с использованием новейших компьютерных средств. Размещение информации в систематизированном виде (база данных) облегчает доступ для ее повторного использования и накопления статистической информации, хранение .

По результатам тестирования составляется файл «chemlehr.dat» . Пример числового заполнения матрицы по данным тестов для группы численностью 19 человек состоит в указании: «ФИ» порядкового номера кодируемой фамилии и имени испытуемого (аргумент 1), ОКла - количество ошибок в определении направленности разрывов колец Ландольта (5); Вр - время в сек., затрачиваемое на тест контроля зрительного внимания (6). Тестирование моторной памяти описывается аргументами 7 и 8: ЧКО (3) - число ошибок, Вро- затрачиваемое на тест,сек. Количество ошибок и время, затрачиваемое на выход из лабиринта, фиксируется соответственно в графах Ола (9) и ВР(10). Овр (11) и ОЧО (12) - общее количество ошибок и времени, затраченных на выполнение всех тестов. Матрица содержит так же информацию о различных видах успеваемости студента. Аргументы: Х- химия (2), Ф - физика (3), М - математика (4) - характеризуют степень теоретической подготовки в форме оценки знания соответствующего предмета в школьном аттестате. Степень реальной подготовки абитуриента характеризуется оценками на вступительных экзаменах: ЗМП - математика письменно (15), ЗМУ - математика устно (16), ЗФ - физика (17). Степень подготовки по контролируемому предмету (химии) оценивается во время коллоквиумов: К1 - первый коллоквиум (13), К2 - второй коллоквиум (14). Аргументы СО (18) и Э(19) -

самооценка студентом своих знаний по предмету «химия» и оценка знаний студента преподавателем во время экзаменационной сессии, соответственно.

по, пр - число Z объектов (студентов), признаков (аргументов); пу- номер Y в матрице (например, признаки 18 и 19); lo - линейная (1) или квадратичная (2) зависимость; vred = 1(2) - укороченный вариант печати (расширенный); znach - коэффициент значимости; psigma - коэффициент удаления реализации.

Компьютерная обработка результатов тестирования проводится в интегрированной среде «CHEMLEHR»(в ее основе лежит программа«REGRESS», разработанной проф. Котюко-вым В.И.).»CHEMLEHR”используется для предсказания успеваемости и самооценки студентом успеваемости как результата психологических тестов.

6.Обсуждение результатов

Многофакторная теория интеллекта объединяет показатели многих тестов в родственные подгруппы. За каждой такой подгруппой скрывается определенный латентный Фактор, который определяет общий уровень достижений испытуемого по всей подгруппе тестов. Факторы, которые выделяются в результате факторного анализа, не придумываются и не задаются педагогами из теоретических соображений, а возникают как бы сами собой - в результате появления группировок скоррелированных тестов.

Факторный анализ таблицы обыкновенных отметок вчерашних учеников по разным школьным предметам уже позволяет дифференцировать студентов на учащихся с высоким профилем достижений, средним, низким. Студенты с резко нестабильным профилем достижений – высокие баллы по одним предметам и низкие баллы по другим - встречаются гораздо реже.

Анализ моделей успеваемости показывает, что при высоких коэффициентах множественной корреляции

моделей, близких к единице, роль среднего балла аттестата в успеваемости студента практически равна нулю. Аналогичные результаты были получены и ранее (Козик В.В., Кутолин С.А., Чехонина Н.А., Третьякова Г.С. 1988, Кутолин С.А. 1995). Следовательно, учет этого факта при поступлении в ВУЗ можно классифицировать как недоразумение.

В число латентных факторов входит прежде всего пространственный фактор, позволяющий оценить развитие наглядно - образного мышления и пространственных представлений. Он делится на два: первый (кольца Ландольта) связан с мысленным манипулированием зрительными представлениями в трехмерном пространстве; второй (лабиринт) определяет успешность и скорость пространственных отношений (восприятие жестких геометрических фигур на плоскости). При моделировании успеваемости студента учитываются оба. Но вклад второго, соответствующего оперативной реакции студента (ОР), выше. Вклад данного параметра в модели самооценки и успеваемости, рассчитанные методом исключения составил 16.5 и 17.4% соответственно. Вклад фиксации контроля зрительного внимания (ЗВ) составил 5.7% в модели успеваемости и не вошел в модель самооценки студента.

Числовой фактор тестируется заданием на скорость и точность арифметических вычислений. В данном случае требуется просто знание признаков делимости числа на три, т.е. моторная оперативность (МО) студента. Вклад в модели самооценки и успеваемости составил 10.6 и 11.3% соответственно.

К предмету образовательной деятельности ВУЗа относится формирование познавательных способностей, знаний, умений и навыков по конкретным учебным дисциплинам, системы представлений и понятий, образующих общую научную картину природного и социального мира. Текущая проверка знаний и умений студентов осуществляется

либо в форме обычных контрольных работ, либо в форме коллоквиумов. По сути дела такая форма рутинного контроля есть нечто иное, как не слишком хорошо формализованные и отработанные педагогические тесты предметных знаний - знаний по определенным учебным предметам. В отличие от тестов интеллекта они отражают не столько влияние многообразного накопленного опыта, сколько влияние специализированных программ обучения на эффективность решения тестовых задач. Т.е. коллоквиумы, как тест учебных достижений и интеллекта, обеспечивают контроль за эффективным усвоением учебных знаний и навыков, полноценного умственного и личностного развития, а также позволяют оценивать качество самого образования (эффективность программ, методик, учебников и методов обучения, особенностей работы отдельных педагогов, педагогических коллективов).

Нельзя забывать, что «оперативная» оценка - не только оценка текущих знаний учащихся, но иногда инструмент воздействия на него и может выражать отношение педагога к степени, дисциплинированности, организованности, особенностям поведения и т.д. Уровень сформированности учебной деятельности (усвоение и применение знаний), конечно же, определяется многими факторами: умением «активно слушать», воспринимать новый материал во время объяснений преподавателя на лекции, практическом занятии; умением самостоятельно читать и усваивать новый материал по учебнику и другой учебной литературе; темпом и точностью действия по выполнению письменных заданий на занятии и др. Последующий анализ причин, например, почему Семенов не справился с выполнением задания, позволяет вскрыть важные факторы, воздействующие на данного студента.

Анализ моделей самооценки и успеваемости показывает, что наиболее высок вклад результатов

аттестации знаний на первом коллоквиуме (вклад 15.4 и 27.7 % соответственно), когда контролируется степень усвоения знаний и умения их применять по теме «Строение атома». Здесь успех зависит от уровня способности студента к изучению не только химии, но и физики. Тем не менее тест степени реальной подготовки (итоги вступительных экзаменов) главную роль в успехе на экзамене отводят экзамену по математике (устно) (вклад 16.8). В модели самооценки вклад этого параметра гораздо существенней (вклад 37.3).

Самооценка является личностным параметром умственной деятельности и выполняет прежде всего регулятивную функцию. Самооценка лежит в основе наиболее важного мотива учебной деятельности – мотива достижения. С другой стороны, прогностическая, в которой оценивается еще не полученный результат, определяет уровень притязаний студента, являясь в некоторой степени далеким от совершенства проектом будущего. Таким образом, эффективность учебной деятельности студента зависит не только от системы хорошо усвоенных знаний и владения приемами умственной деятельности, но и от уровня самооценки. Прослеживая уровень самооценки студентов, можно судить о процессе развития личности студента под влиянием учебной деятельности.

Сама по себе самооценка студента – явление неустойчивое, ситуационное. Случается, что в возрасте 18 - 20 лет она еще не сложилась. Нередко бывает так, что в социальном поле (зрительном окружении) хорошо знакомых людей молодой человек чувствует себя уверенным, сильным, умным и т.д., а среди незнакомых или малознакомых теряется. Отсюда ясно, что результаты методики тестирования зависят от того, какое впечатление произвел преподаватель на студента, какой контакт установил. Так что несмотря на кажущуюся пустоту проведения теста самооценки дело совсем непростое. Очень важно, что бы студент

оценивал то, что нужно, а не имитировал шкалирование, подлаживаясь под преподавателя.

Следовательно, высокоразвитое рефлексивное мышление особенно необходимо для методик самооценки, требующих умения взглянуть на себя со стороны. Адекватный уровень самооценки, как правило, наблюдается либо у студентов, обладающих высоким уровнем самооценки, высокой креативностью (универсальной творческой способностью), уверенных в своих способностях; либо у студентов с низким уровнем интеллекта и творческих способностей, держащихся в середняках и довольных своим положением. Студенты с высоким уровнем интеллекта и низким уровнем творческих способностей, стремятся к успеху, который должен выразиться в форме отличной учебы, т.е. в учебе доминирует соревновательная мотивация.

7. Выводы

Если для лиц умственного труда, например, экзаменатора, поставить задачу: дать оценку успеваемости студента, а затем, задав некоторую систему тестов для оценки успеваемости студентов чисто рефлексивным путем, можно убедиться методом статистического анализа, что вы выбрали с определенной степенью достоверности (коэффициент корреляции модели) те необходимые и достаточные критерии, по которым экзаменатор осуществил оценку знаний студента. Т.е. вы построили модель оценки успеваемости студента в форме закона. При этом в рассогласованности оценок возможно присутствует «личная погрешность» преподавателя.

Тестирование уровня интеллектуального и личностного развития студента, кроме информационного обеспечения функций обучения и воспитания, выполняет так же следующие задачи:

1. Помогает педагогу выработать более объективный подход к оценке знаний;

2. защищает студентов от вольного или невольного произвола, который допускают в своих оценках преподаватели, а с некоторыми из них могут складываться в процессе трудной и напряженной студенческой жизни неровные отношения.

ЛИТЕРАТУРА

Козик В.В., Кутолин С.А., Чехонина Н.А., Третьякова Г.С. *«Химия. Моделирование успеваемости лиц умственного труда в процессе обучения. Эвристическая модель творчества (прогноз и оптимизация)»*. Томск:ТГУ,1986-63с. - Деп. НИИПВШ № 555-87 от 14.04.87

Козик В.В., Кутолин С.А., Рябов С.Н., Третьякова Г.С. *«Анализ успеваемости на ЭВМ как пример диалога «учащий-учащийся» в структуре учебной мыследеятельности - рефлексии. Рефлексия рационализации, изобретения, открытия»* Томск:ТГУ,1988-29с. - Деп. НИИПВШ № 873-89 от 17.05.89

Кутолин С.А. *«Рефлексия решения задач умственного труда и диалектика отрицания отрицания»* в сб. *«Рефлексия, образование и интеллектуальные инновации»*. Материалы Второй Всесоюзной конференции «Рефлексивные процессы и творчество». - Новосибирск: Экзор, 6-7 июня 1995 г.-с.50-62

Новокастикян А.О., Крыжановская В.В. *«Возрастная работоспособность лиц умственного труда»*. Киев: Здоровье, 1979 - 206 с.

Котюков В.И., Черемных Г.А., Буторин А.Е. *«Многофакторный статистический анализ данных», часть вторая методических указаний*. Новосибирск: НИИЖТ,1984.

Применение метода компьютерного анализа успеваемости в изучении курса «Концепции современного естествознания»

И.С. Чахлова

*Сибирский Государственный Университет
путей сообщения, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Анализ успеваемости лиц умственного труда преподавателями осуществляется на основе накопленного опыта практической работы, а объективность и глубина оценки знаний зависит от стажа преподавательской деятельности. Для более полной и объективной оценки необходимо учитывать большую совокупность параметров, обуславливающих успеваемость учащихся. В работе (Козик В.В., Кутолин С.А., Чехонина Н.А., 1986) авторами была предпринята попытка применения компьютерного анализа успеваемости студентов начальных курсов по химии.

Разрабатывая дидактическую систему обучения в плане использования технических средств, авторы создали компьютерную модель, анализирующую необходимое и достаточное число аргументов для описания и процесса успеваемости студентов. По аналогии разработанная компьютерная модель была применена в оценке успеваемости студентов младших курсов по предмету «Концепции современного естествознания», что и нашло отражение в данной работе.

1. Постановка задачи

Учебный курс факультета мировой экономики пополнился относительно новым предметом – «Концепции современного естествознания», дающим учащимся основные понятия, теории, законы по

естественным наукам: химии, физике, биологии, философии. Проф. Кутолиным С.А. был разработан теоретический курс «Концепций», который по мнению учащихся, оказался весьма непростым для их восприятия. Полугодовой курс закончился экзаменом, результаты которого, вопреки ожиданиям и опасениям студентов, оказались весьма удовлетворительными.

Возникла необходимость оценить, насколько экзаменационная оценка соответствует реальной глубине знаний студентов (или насколько объективен сам преподаватель, принимающий экзамен, а им являлся автор-разработчик курса Кутолин Сергей Алексеевич).

Для решения возникших задач была применена методика компьютерного моделирования успеваемости студентов, изложенная авторами (Козик В.В., Кутолин С.А., Чехонина Н.А. и др., Томск, 1986) в работе «Химия Моделирования анализа лиц умственного труда в процессе обучения». Данная разработка подтвердила свою жизненность и объективность на примере оценки успеваемости младших курсов по химии, так как дала статически достоверные результаты с высоким коэффициентом корреляции.

2. Построение компьютерной модели успеваемости студентов по курсу «современного естествознания».

Компьютерному анализу подвергались результаты успеваемости студентов групп МЭ - 111, МЭ-113 факультета мировой экономики.

При этом учитывались:

1. Данные об успеваемости студентов, а именно:

1.1 Теоретическая подготовка по фундаментальным предметам для абитуриентов - аттестационная оценка

по физике, химии, математике. Этим показателям в дальнейшем присвоено обозначение x_2, x_3, x_4 соответственно;

1.2 Степень реальной подготовки (СПР) – оценки, полученные на вступительных экзаменах по истории, сочинению, географии (аргументы x_{15}, x_{16}, x_{17});

1.3 Степень подготовки по предмету, а именно оценки, полученные студентами за 1 и 2 коллоквиумы по естествознанию (аргументы x_{13}, x_{14})

2. Психологические показатели, выявляемые в процессе тестирования и предназначенные для оценки работоспособности студентов. Тесты, используемые для этой цели, рекомендованы НИИ физиологии труда (Навакатилен А.О., Крыжановская В.В., 1979). Всего студентам предложено 3 теста:

2.1 Использование колец Ландольта, позволяющее контролировать зрительное внимание (ЗВ). Эксперимент заключается в том, чтобы кольцам, имеющим разрывы в разных направлениях, присвоить определенное цифровое обозначение. Фиксируется число ошибок (x_5) и время, затраченное на работу (x_6).

2.2 Проба Крыжановской, предназначенная для проверки качества выполнения простых мыслительных операций. Испытуемому предлагался ряд трехзначных чисел с заданием вычеркнуть те, которые не делятся на 3. Фиксировалось число ошибок (x_7) и затраченное время (x_8), что позволяло оценивать моторную оперативность.

2.3 Выход из лабиринта. На трех примерах разных по сложности лабиринтов студенты демонстрируют оперативную реакцию (ОР). Фиксируется количество ошибок (x_9) и время (x_{10}).

По завершении подсчитывалось общее количество времени, затраченного на выполнение всех заданий (x_{11}) и общее количество ошибок (x_{12}).

Поскольку на вступительных экзаменах оценка за сочинение не ставилась (сочинение оценивалось в

режиме «зачтено» - «не зачтено») в графе x_{16} всем студентам проставлен 0 (ноль).

Кроме того, студентам было предложено оценить свои знания (так называемая «самооценка» -- параметр x_{18}), а экзаменационная оценка по естествознанию стала обозначаться x_{19} . (Козик В.В., Кутолин С.А., Рябов С.Н., Третьякова Г.С., 1989).

3. Результаты компьютерной обработки успеваемости студентов по естествознанию.

Компьютерному анализу были подвергнуты результаты успеваемости студентов 2 групп факультета мировой экономики. В каждой из групп студентов насчитывалось по 25-26 человек. На первом занятии, когда проводилось тестирование, часть студентов отсутствовала. Таким образом, тестированию в группе МЭ-111 было подвергнуто 17 человек, а в группе МЭ-113 – 20. Однако впоследствии часть студентов по различным причинам из общего списка была исключена, и их результаты не были обработаны. Для наглядности имевшие место причины с указанием количества студентов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Условия тестирования	МЭ-	МЭ-
	111	113
1.Неподвергались тестированию, т.к. не присутствовали на занятиях	9	5
2. Протестированы, но не		

прошли компьютерную обработку:		
2.1 не указали время выполнения теста	4	3
2.2 общее количество времени выполнения превысило 1000 сек.	3	1
2.3 выбыли в процессе обучения	-	3
Итого:	16	12
Прошли тестирование с дальнейшей компьютерной обработкой(всего 23 студента)	9	14

Как следует из табл.2, пригодными для компьютерной обработки оказались результаты успеваемости 9 студентов из одной группы и 14 из другой. Единственным критерием формирования групп в деканате факультета мировой экономики был уровень подготовки по английскому языку. Другие причины, как-то: возраст, наличие до вузовской подготовки, общий уровень знаний во внимание не принимались. С другой стороны, эти группы с одного факультета, лекции по естествознанию для них были общими и читались одним преподавателем; семинарские занятия в этих группах проводились одним преподавателем по общей программе. Учитывая все вышесказанное, можно считать коллективы этих групп однородными. Было решено результаты успеваемости студентов обеих групп объединить и подвергнуть компьютерной обработке совместно. Общее число студентов, таким образом, составило 23 человека. Такая выборка с точки зрения математической статистики является достаточной и репрезентативной (Гмурман В.Е., 1972). Полученные в процессе компьютерной обработки результаты для наглядности представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты сопоставления компьютерного анализа
расчетной экзаменационной оценки с данными экзамена.

	Оцен ка экза. у ^э	Оценк а расчет. у ^р	Δ ^э ош.	№	Оц ен-ка экза. у ^э	О цен- ка расч. у ^р	Δ ^р ош.
	4.000	4.293	0. 293	2	5.000	4. 373	0. 627
	4.000	3.582	0. 418	4	5.0 00	4. 234	0. 766
	3.000	2.754	0. 246	6	0.0 00	1. 895	1. 895
	4.000	3.526	0. 474	8	5.0 00	4. 410	0. 590
	5.000	4.754	0. 246	10	4.0 00	4. 218	0. 218
1	5.000	4.799	0. 201	12	5.0 00	4. 983	0. 017
3	5.000	5.896	0. 896	14	3.0 00	3. 118	0. 118
5	3.000	2.410	0. 590	16	5.0 00	5. 193	0. 193
7	5.000	4.728	0. 272	18	5.0 00	4. 768	0. 232
9	5.000	4.617	0. 383	20	4.0 00	3. 916	0. 084
11	4.000	4.785	0. 785	22	4.0 00	4. 108	0. 108
13	5.000	4.459	0. 541				

Анализ параметров, включенных студентами в модель в процессе их собственной самооценки показал, что они ориентируются на фактор 2 (химия), 4 (математика), 15 (история) и 8 (фактор, соответствующий моторной памяти). Параметры, включенные в модель преподавателем-экзаменатором, следующие: 2,3 (химия, физика), 13 (коллоквиум 1), 10 (оперативная реакция), 11 (суммирующий фактор, характеризующий интеллектуальные способности студента в целом). Как видно, преподаватель, оценивая знания студентов на экзамене, опирается на более сложную модель,

учитывая не только степень теоретической и реальной подготовки по химии и физике, но и оценивает быстроту реакции, свободу и легкость мышления, оригинальность ответа. Высокий коэф-фициент корреляции 84.6% с относительной ошибкой 7.02% убеждает, что выставленные на экзамене оценки являются обоснованными. В результате применения методики компьютерного моделирования успеваемости студентов групп МЭ-111 и МЭ-113 факультета мировой экономики удалось подтвердить, что оценки, полученные студентами на экзамене по концепции современного естествознания являются обоснованными и соответствуют уровню знаний.

ЛИТЕРАТУРА

Козик В.В., Кутолин С.А., Чехонина Н.А., Третьякова Г.С. *Химия. Моделирование анализа успеваемости лиц умственного труда в процессе обучения. Критическая модель творчества (прогноз и оптимизация)*, Томск, ТГУ, 1986, с.20,23,27

Навакатилян А.О., Крыжановская В.В. *Возрастная работоспособность лиц умственного труда*, Киев, 1979, с.206,210

Козик В.В., Кутолин С.А., Рябов С.Н., Третьякова Г.С. *Анализ на ЭВМ успеваемости как пример диалога «учащий-учащийся» в структуре учебной мыследеятельности-рефлексии. Рефлексия рационализации, изобретения, открытия»* Томск: ТГУ, 1988-29с. - Деп. НИИПВШ № 873-89 от 17.05.89

Гмурман В.С. *Теория вероятностей и математическая статистика*, М.: Высшая школа, 1972, с.250.

Интегрированные среды для дистантного обучения студентов по курсу «Химия».

Кабанова Л.Ф.,
Зинченко Т.Е.,
Иванов В.В.(студент СГУПС).

Сибирский государственный университет

путей сообщения, Новосибирск, Россия

РЕФЕРАТ: В данной работе описывается использование в лабораторном практикуме по курсу общей химии программ-тренажеров «» и «», работающих в интегрированной среде «», созданной сотрудниками кафедры химии Сибирского Государственного университета путей сообщения. На примере программы «Применение термодинамических функций для характеристики реакционной способности веществ» («») обсуждается привлечение студентов к созданию различных программных продуктов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Наблюдаемый в настоящее время лавинообразный рост количества информации в любой из отраслей познания требует огромных временных затрат на ознакомление с этой информацией и усвоение её. Существенное повышение качества подготовки специалистов требует внедрения новых форм обучения, развивающих у студентов способность творчески подходить к познавательному процессу.

Студенты нехимических ВУЗов изучают общую химию на 1 курсе. Имеется большой разброс по уровню подготовки студентов как по химии, так и по информатике. После знакомства с несложными тренажерными программами, такими как, например, «ELEMENT» и «PERIOD», работающими в созданной проф. Кутолиным С.А. интегрированной среде «LEXYS» (Кутолин С.А., Писиченко Г.М., 1997), у студентов возникает уверенность в собственных возможностях и появляется интерес к освоению более сложных программ поиска информации, расчета данных или исследования явлений на компьютерных моделях.

2. Интегрированная среда «LEXYS».

Программы «ELEMENT» и «PERIOD»-некоторые из программ интегрированной Среды «LEXYS» предназначены для обучения периодическому закону и позволяют приобрести навыки в описании строения атома по положению хими-ческого элемента в периодической системе элементов Менделеева с помощью следующих способов отображения: 1) электронная конфигурация атома, 2) энергетическая схема орбиталей, 3) модель строения внешнего электронного слоя атома. Тренажеры работают в диалоговом режиме; причем система сама предлагает возможные варианты выбора задания (меню), поэтому общение с разработанными системами не представляет трудности. Ответы на вопросы предполагают свободный диалог с компьютером и требуют сочетания знаний химической семиотики, азов квантовой химии, логики исследования и небольшой опыт работы с компьютером. Вопросы сформулированы так, чтобы в процессе поиска ответов студенты научились ориентироваться среди многообразных химических элементов и видеть различие в строении электронных оболочек s-,p-,d-,f- элементов.

Усвоению материала способствует присутствующий в ней игровой момент. Но учащемуся приходится не просто угадывать правильные ответы, а вникать в смысл задания. Тем самым осуществляется как глубокое усвоение материала, так и контроль за собственным обучением.

3. Программа «ТЕРМОСНЕ»

Другим вариантом внедрения новой информационной технологии в учебный процесс является на наш взгляд привлечение студентов к созданию различных программных продуктов. Так ,

например, при изучении курса общей химии в ВУЗах большое значение имеет приобретение навыков в решении задач, что является одним из основных критериев прочного освоения курса. В соответствующих сборниках химические задачи, требующие количественного расчета, подобраны так, что бы их решение можно было найти аналитическим путем, т.е. путем использования определенных формул или их комбинаций. Обычно в целях экономии времени данные приводятся с небольшим числом значащих цифр, а формулы для начального обучения достаточно просты.

В связи с появлением в учебных заведениях диалогов - вычислительных комплексов возникла возможность использования персональных ЭВМ для решения таких задач. Для составления программ привлекались студенты, изучавшие ранее информатику и знакомые с элементами программирования. Не так важно, что методы для решения задач используются простейшие и с точки зрения вычислительной техники весьма несовершенные. При этом достигаются различные цели: 1) улучшаются и ускоряются вычисления, 2) появляется дополнительный интерес как к численным методам, так и к химии. После первых шагов можно переходить к использованию более совершенных и быстродействующих программ типа: Mathcad и др.), принципы работы которых сложны и понимать их не обязательно. Попытка научить студента сразу более совершенным методам может привести к непониманию, формализму, потере интереса к предмету.

Примером такого рода является создание программы «Применение термодинамической функций для характеристики реакционной способности веществ» (ТЕРМОСНЕ) . В результате химической реакции из одних веществ (исходных) образуются другие вещества (продукты). Сущность реакции заключается в перегруппировке частиц вещества в результате взрыва химических связей и образования новых. С помощью

термодинамических расчетов можно определить тепловые эффекты реакций, изменения энтропии и свободной энергии, возможность протекания реакции в данных условиях, направленность химического процесса; сравнить способности веществ вступать в химическую реакцию.

Блок-схема алгоритма решения термодинамической задачи основана на использовании закона Гесса и его следствий (рис.1). В качестве исходных данных для расчета необходимо задать небольшое количество параметров: число реагирующих веществ и продуктов реакции, стехиометрические коэффициенты в уравнениях соответствующих реакций и справочные данные по стандартным термодинамическим характеристикам. После выполнения программы строится график зависимости энергии Гиббса от температуры. Предусмотрена возможность печати результатов расчета.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Опыт занятий в компьютерном классе убеждает нас, что использование программ-тренажеров типа «ELEMENT» и «PERIOD» существенно облегчает для студентов подготовку к коллоквиумам, зачетам, экзаменам и помогает ближе познакомиться с современными методами хранения и переработки информации. Привлечение студентов к созданию различных программных продуктов способствует развитию творческого подхода к познавательному процессу и появлению дополнительного интереса к самому предмету. Таким образом, при изучении фундаментальных дисциплин, к которым относится и химия, возрастающую роль как инструмента усвоения учебного материала приобретает программированный курс само-обучения по различным разделам.

ЛИТЕРАТУРА

Кутолин С.А., Писиченко Г.М., «Химия» (Установочный конспект лекций для студентов технических ВУЗов нехимических специальностей). Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2-е издание, 1998. 160С, (с дискетой).

Einleitung

Das Design wie das Projekt, die Planung und die mögliche Realisation der gelieferten Aufgabe enthält immer die reflexiven und pragmatischen Anfänge, die solches Projekt zur Realisation in der Form bei weitem nicht seiner Verwirklichung auf der Praxis herbeirufen, aber in der Form des Vorhabens wie die Errichtungen der urwüchsigen Problematik. Und in diesem Sinn das Design wie überholt die Struktur des Vorhabens immer den technischen Beschluss der gelieferten Aufgabe. Das chemische Design wie des Mechanikers der Kornumgebung - ist es die Projekte der Materialkunde wie die Formen der Entwicklung mit den aufgegebenen Eigenschaften der

Materialien des Glases, der Keramik nicht einfach, wurden und der Benutzung der Berg-gesteinsabfalle als die Baukompositionen, und die technischen auf der Praxis festgelegten Beschlüsse, die den Kanervas der Erfindung bilden, registriert offiziell in die Formen des intellektuellen Eigentumes.

Widmend die vorliegende Sammlung "Das chemische Design" 95-J. vom Geburtstag geausstellt des Denkers von der Chemie der Prof. N.I.Kobozew (12.05.1903-24.02.1974) und verstehend, dass wurden viele Probleme, geliefert und entschieden vom ihnen in der theoretischen und angewandten Chemie ein Eigentum der weltumfassenden Wissenschaft und sind in den biographic Nachschlagebuchern [siehe "die Chemiker" festgelegt. Kiew: Naukova Dumka, 1984.-734S.; "Die ausgestellten Chemiker der Welt". M.: HSch., 1991.-655S.], folgt zurueckzugeben sich dennoch der Bericht was der Kanervas der Denkerstaetigkeit des Gelehrten, obwohl bestaendig zum Beschluss und der Errichtung der neuen chemischen Probleme auffuehrte, aber zu allererst wurde vom Beschluss der Aufgabe der Konstruktion des Modelles "die Unordnung" - "die Ordnung", Den Beschluss der Probleme der Konstruktion der Modelle "die Thermodynamik der Information und des Denkens" besetzt. Viel von diesen Problemen in und bis jetzt entscheiden und die Kybernetik, und die Theorie der Wahrscheinlichkeit und der stochastic Funktionen, aber mit ganzer Wahrscheinlichkeit kann behaupten, dass schon in 1945J. der Gelehrte ueber den Problemen der vektorisch-brownen Bewegung der Organismen arbeitete, die so missglueckt waren im offiziellen Druck unterge-worfen der Beleidigung und der Kraenkung (siehe "die verlogene Erfindungen der Prof.N.I.Kobozew" .-die Literatur-Zeitung von 4.02.1950J.). Deshalb "Das chemische Design wie spiegelt die Form "die Unordnung" - "die Ordnung" eigentlich und die Fortsetzung des Kreises der Interessen von N.I.Kobo-zews nach dieser Frage ab.

“ Das chemische Design wie das Modell..... ” - die Annahme der statistischen Einstellung zum Beschluss der Probleme der Modellierung der medikamentösen Stoffe oder den Farbstoffen wie die Strukturen ihrer funktionalen Gruppen. Ausserdem, kann diese Reihe “ die Modellierung ” erfolgreich fortgesetzt sein, erweist sich und auf dem Gebiet des Beschlusses der praktischen Aufgabe der Unversehrtheit der gefährlichen Ladungen dem aufgegebenen ultradispersions (amorphen) Zustand, der erhält Stoffe von der pyroforischen Wirksamkeit. Und, endlich, ” Das chemische Design in der Theorie des Unterrichtens der Naturwissenschaften ” Eigentlich zeugt von der weit gehenden Analogie in der Organisation der Prozesse der Ausbildung und dem Schaffen, vorstellend komplizierter das synergetische Modell (das Modell der hierarchischen Analogie), die zulässt, nicht nur die Arbeitsfähigkeit der Personen der Einschätzung der geistigen Mühe der Studenten nach der Serie der psychophysiologischen Prüfungen, erlaubt der Antinomie der Art zu bewerten: ” Der Lehrer ” - ” Der Student ”, sondern auch, die Frage über die vektorische-brownische Analogie in der Struktur der schöpferischen Suche des Beschlusses der problematischen Situation zu liefern: ” Der Prozess der Aus-bildung ” - ” Der Prozess des Schaffens ”. Deshalb Nikolaj Iwa-novitsch Kobozew dürfte sind berechtigt, von den Wörtern R.M.Rilke jetzt, vor dem Ende des vorliegenden Jahrhunderts sagen:

Ich lebe grad, da das Jahrhundert geht,
Man fühlt den Wind von einem grossen Blatt,
Das Gott und du, und ich beschrieben hat
Und das sich hoch in fremden Händen dreht,
Man fühlt den Glanz von einer neuen Seite,
Auf der noch Alles werden kann.
Die stillen Kräfte prüfen ihre Breite
Und sehn einander dunkel an.

Ότι ἐπιπέδῳ ἀεὶ ἔστι.
Ὅτι ἐπιπέδῳ ἰσοπέδον ἐ
ἴσῳ ἀποπέδῳ ἀποπέδῳ ἴσῳ.

(Ναυκο-παιδαγωγικὸν ἔκδομα)
Das chemische Design.
Die physikalisch-chemischen Modelle und
die Propädeutik in der Naturwissenschaften.

Πечатается в соответствии с

**Уставом Академии (п.2.5),
утвержденным Советом Экспертов
15 июля 1996 г.**

**Is printed according to the Charter
of Academy (item 2.5),
By authorized Advice of the Experts
15 Juli 1996 Y.**

ИБ № 179

Гарнитура Times.Формат 60x84 1/ 16
10 печ.л., 12 уч.изд.л. Заказ 845. Тираж 1100 экз.
Цена договорная
(с дискетой-отдельная цена).

Издательство Chem.Lab.NCD
630111, Новосибирск-111, а/ я-325. ИБ № 11879