

В правой колонке автоматически выражается стоимость 66 рун в древнерусской денежной системе. Чтобы в этом убедиться, нужно учесть денежную «программируемость» уровней абака. Две простые единицы нижнего уровня, каждая по полурезане, будут равны одной резане. Три простые единицы на следующем уровне, каждая из которых обозначает 5 резан, будут равны 15 резанам. Вместе два нижних уровня дают 16 резан. На верхнем уровне расположена одна простая единица, равная одной гривне. Итак, стоимость 66 рун, получаемая на абаке, дает верный результат — 1 гривна 16 резан.

Рассмотрим более сложный пример о стоимости 66 баранов по цене в 10 резан, указанной в древнерусских задачах РП. Исходное число будет записываться на абаке, как и в предыдущем примере, двумя шестерками друг над другом. Найдем удвоенное значение исходного числа и перенесем его на один уровень выше по сравнению с предыдущим примером, так как цена барана в 10 раз больше руны (1 резана и 10 резан):

			о	о	Десятки гривен
		о	ооо	ооо	Единицы гривен
о	о	ооо	оо	оо	Пятки резан
о	о	оо			Полурезаны
Исходная запись числа 66		Удвоенное значение	Удесятирение удвоенного значения		

66 баранов по цене 10 резан будут стоить 13 гривен и 10 резан. Убедимся, что именно такой результат автоматически получается в записи на абаке. Нижние две простые единицы, равные по отдельности пяти резанам, вместе дают 10 резан. На двух верхних рядах отложено 13 гривен. Итак, стоимость 66 баранов, получаемая на абаке, дает верный результат — 13 гривен 10 резан.

Несколько сложнее, но аналогично осуществляется пересчет натуре на деньги в случае цен в 3 резаны или 3 гривны, 6 ногат (15 резан) и т.д., требующих применения действия утроения (сложения исходного числа с удвоенным). Выполнение действия раздвоения на древнерусском абаке легко реконструируется на основе усвоения изложенных выше сведений.

*
* *

Пример из РП рассматривается ниже по данным задачи «О овцах»: 360 446 рун по цене в 1 резану стоят 7208 гривен и 46 резан.

Исходное число рун 360446		Удвоение дает результат 7208 гривен 46 резан		
ооо	о	о	оо	Тысячи гривен (7 тыс.)
о			оо	Сотни гривен (200)
Нет			Нет	Десятки гривен (нет)
оооо		о	ооо	Единицы гривен (8)
оооо		о	оооо	Пятки резан
				(25 + 4 × 5 = 45)
о	о		оо	Полурезаны (1/2 + 1/2 = 1)
				46 резан

Список литературы

1. Черепнин Л. В. Общественно-политические отношения в Древней Руси и «Русская Правда» // Новосельцев А. П., Пашуто В. Т., Черепнин Л. В., Шушарин В. П., Шапов Я. Н. Древнерусское государство и его международное значение. М., 1965.
2. Правда Русская / Под ред. акад. Б. Д. Грекова. Т. 1. Тексты. М., 1940.
3. Бауер Н. П. Денежный счет «Русской Правды» // Вспомогательные исторические дисциплины. М.; Л., 1937.
4. Янин В. Л. Денежно-весовые системы русского средневековья. Домонгольский период. М., 1956.
5. Янин В. Л. Русские денежные системы IX—XV вв. // Древняя Русь. Город, замок, село. М., 1985.
6. Юшкевич А. П. История математики в России до 1917 года. М., 1968.
7. Российское законодательство X—XX веков. Т. 1. Законодательство Древней Руси / Отв. ред. В. Л. Янин. М., 1984.
8. Бобынин В. В. Состояние математических знаний в России до XVI века // Журн. Мин-ва народного просвещения. Ч. 232. № 4. СПб., 1884.
9. Гнеденко Б. В. Очерки по истории математики в России. М.; Л., 1946.
10. Юшкевич А. П. О некоторых статьях «Правды Русской» // Тр. Института АН СССР. Т. II. М.; Л., 1948.

11. Рыбаков Б. А. Просвещение // Очерки русской культуры XIII—XIV веков. Ч. 2. Духовная культура. М., 1970.
12. Симонов Р. А. О методологии изучения математики Древней Руси // Сов. археология. 1970. № 3.
13. Симонов Р. А. Древнерусские математические знания и их значение для исторической науки: Автореф. дис. ... докт. ист. наук. М., 1973.
14. Симонов Р. А. О проблеме наглядно-инструментального счета в средневековой Руси // Сов. археология. 1975. № 3.
15. Симонов Р. А. Древнерусский абак // Тез. докл. сов. делегации на V Междунар. конгрессе славянской археологии. М., 1985.
16. Кузаков В. К. Очерки развития естественнонаучных и технических представлений на Руси в X—XVII вв. М., 1976.
17. Мавродин В. В. Научные знания // Советская историография Киевской Руси. Л., 1978.
18. Колычева Е. И. Мероприятия правительства по регламентации сеньориальной ренты и обычное право // Общество, государство, право России и других стран Европы. Норма и действительность. Ранний и развитый феодализм // Чтения, посвященные памяти академиков С. Д. Сказкина и Л. В. Черепнина: Тез. докл. и сообщ. М., 1983.
19. Виленик Б. Я. Новые доказательства существования русского арханческого абак // Сов. археология. 1984. № 3.
20. Беллюстин В. Как постепенно дошли люди до настоящей арифметики / Под ред. А. П. Юшкевича. М., 1941.
21. Симонов Р. А. «Запись» чисел на древнерусском абак // Древняя Русь и славяне. М., 1978. С. 413—420.

Г. С. ЯБЛОНСКИЙ, Г. Г. ПОЛЯКОВ, Л. Н. РОМАНОВ (Новосибирск)

АНАЛИЗ СПРАВЕДЛИВОСТИ ПРОСТЕЙШИХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВАНТ-ГОФФА (Опыт ретрокинетики)

Классификация кинетических закономерностей была, как известно, дана в работе Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике» (1884) [1]. Именно Вант-Гофф на основе собственного экспериментального материала и литературных данных выделил «нормальные» типы кинетики реакции («la transformation normale»), связав вид кинетической зависимости реакции с общим числом молекул, принимающих в ней участие. С этой точки зрения реакции могут быть разделены на моно-, би- и тримолекулярные (последние крайне редки). В работе Вант-Гоффа [1] приведен в виде таблиц тот экспериментальный материал, на основе которого получены его теоретические обобщения. Со времени опубликования этой работы техника описания экспериментальных данных существенно изменилась: теперь, как правило, используются ЭВМ. Цель настоящей работы — проанализировать, насколько точно Вант-Гофф описал использованные им экспериментальные данные (таблицы приведены по [1], см. Приложение)¹.

В качестве алгоритмов восстановления зависимостей нами выбраны методы быстрого упорядочения и быстрого скользящего контроля [2], которые позволяют не только уточнить параметры предварительно полученных зависимостей, но и найти ранее неизвестный вид зависимостей, удовлетворительно описывающих эксперимент. Такие методы дают ответ на вопрос, целесообразно ли дальнейшее усложнение найденных зависимостей. Более подробная характеристика дана в [2; 3].

Процедура, используемая в этих методах, состоит в следующем.

1. Измеряемая величина (концентрация титр) задается как полином от некоторой переменной. В данном случае это полином от времени либо от какой-то функции времени (при описании использовались экспоненциальные, дробно-рациональные, тригонометрические функции).

2. Далее одночлены выбранного полинома упорядочивались, определялось оптимальное число таких одночленов по критерию минимума среднего риска. Детальная характеристика использованных методов приведена в [2, 3]. Эти методы применены для восстановления кинетических зависимостей по данным, приведенным в книге Вант-Гоффа (см. таблицы Приложения): а) мономолекулярное превращение — разложение дибромантарной кислоты (табл. 1); кинетика превращения хлор-

¹ Роль классической книги Вант-Гоффа в общей истории химической кинетики отражена в [4—10]. Нас же интересует справедливость зависимостей Вант-Гоффа с точки зрения современной техники обработки эксперимента.

уксусной кислоты в водном растворе (табл. 3); б) бимолекулярное превращение — взаимодействие хлорацетата натрия с едким натром (табл. 2); в) кинетика превращения влажной гремучей смеси (табл. 4).

Функциональные выражения и оценка соответствующих законов приведены в таблице основного текста.

Таблица

Реакция	Закон	Среднеквадратичная ошибка		Ошибка скользящего контроля	Коэффициенты
		наш расчет	расчет с параметрами Вант-Гоффа		
Разложение дибромантарной кислоты	$-0,0311t + \alpha_0$	0,0469	0,0469	0,0513	$\alpha_0 = 15,314$ $\alpha_1 = -5,1036$
Превращение хлоруксусной кислоты	$-0,0311t + \alpha_0$	0,1802	0,248	0,223	$\alpha_0 = 23,7222$ $\alpha_1 = 10,8721$
Превращение хлорацетата	$(\alpha_1 t + \alpha_0)^{-1}$	0,0015	0,0018	0,0018	$\alpha_0 = 0,064$ $\alpha_1 = 6,40694 \cdot 10^{-2}$
Превращение влажной гремучей смеси ²	$0,55 \alpha_1 t + \alpha_0$	0,0034	—	0,0045	$\alpha_0 = 1,0065$ $\alpha_1 = -1,48103 \cdot 10^{-2}$

² В [1] уравнения в этом случае не дано.

Кинетику превращения дибромантарной кислоты (см. Приложение, табл. 1) и кинетику превращения хлоруксусной кислоты (Там же, табл. 3) удалось описать экспоненциальными зависимостями:

$$T = \alpha_0 + \alpha_1 e^{-Kt} \quad (1)$$

В случае превращения дибромантарной кислоты $\alpha_0 = 15,314$; $\alpha_1 = -5,1036$ и с учетом того, что имеется соотношение $c = c_0(3 - 2T T_0^{-1})$, где c_0 и T_0 — первоначальные концентрация и титр, c_1 , T_1 — концентрация и титр после частичного превращения [1, с. 44], соотношение (1) можно представить в виде $c = A e^{-Kt}$, что и соответствует зависимости, предложенной Вант-Гоффом для мономолекулярной реакции.

Среднее по выборке отклонение от истинных значений составляет 0,0469, а ошибка скользящего контроля равна 0,0513. Таким образом, экспоненциальный закон здесь выполняется точно. Заметим, что у Вант-Гоффа величины констант всюду даются на каждом временном интервале и они между собой различаются. У нас же, как это сейчас и полагается, найдены значения параметров, удовлетворительно описывающие всю экспериментальную выборку. Для превращения хлоруксусной кислоты:

$$T = 23,72 + 10,87 e^{-Kt}, \quad (2)$$

с учетом того, что имеется соотношение между концентрацией и титром $c = c_0(2T_0 - T) T^{-1}$ [1, с. 54], соотношение (1) также представляется в виде $c = A e^{-Kt}$. Таким образом, и здесь выполняется наблюдаемая мономолекулярная зависимость.

Расчет показал, что возможно уточнение константы, приводящее к некоторому уменьшению средней по выборке ошибки.

Кинетику превращения хлорацетата натрия (Приложение, табл. 2) удалось описать дробно-рациональной зависимостью

$$T = T_0 / (1 - c_0 k t), \quad (3)$$

где $T_0 = 15,97$; $c_0 = 0,0497$.

Минимизация функционала:

$$\sum_{i=1}^n [c^{-1}_i (T_0/T_i - 1) - k t_i]^2$$

дает нам величину $k = 0,1465$. Это значение неплохо совпадает с величинами, приведенными Вант-Гоффом.

Для скорости превращения влажной гремучей смеси Вант-Гоффу не удалось найти кинетического уравнения. Нашему уравнению, представленному в таблице основного текста, соответствует степенной кинетический закон, который в данном случае имеет только эмпирический смысл. Это не удивительно, поскольку известно, что превращение влажной гремучей смеси является реакцией сложной, представляющей собой совокупность нескольких десятков реакций [11].

* * *

Эффективная методика восстановления зависимости ранее неизвестного вида и оценки их параметров была применена к кинетическим данным, приведенным в классической монографии Вант-Гоффа. Показано, что во всех исследованных случаях эти зависимости воспроизвели зависимости, данные Вант-Гоффом.

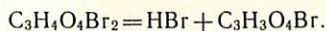
Список литературы

1. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л., 1936. См. также: Вант-Гофф Я. Г. Избранные труды. М., 1984.
2. Коган М. С., Романов Л. Н. О выборе параметров для построения регрессионных моделей // Метеорология и гидрология. 1980. № 7. С. 20—26.
3. Вапник В. Н., Романов Л. Н. Восстановление зависимостей по данным метеорологических наблюдений // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. Т. XIV. 1979. № 2. С. 131—137.
4. Кондратьев В. Н. Очерк истории развития кинетики химических реакций // ВИЕТ. 1956. Вып. 2. С. 3—49.
5. Семенов Н. Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М., 1969.
6. Крицман В. А. Развитие кинетики органических реакций. М., 1970.
7. Крицман В. А., Родный Н. И. О периодизации истории науки (на примере химической кинетики) // ВИЕТ. 1971. Вып. 2(35). С. 15—25.
8. Крицман В. А. Химическая кинетика // Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М., 1981. С. 268—350.
9. Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И. Вант-Гофф. М., 1977.
10. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск, 1983.
11. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск, 1982.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 [1, с. 45]³

Кинетика превращения дибромантарной кислоты (эксперимент Вант-Гоффа)



На основе этого эксперимента была получена кинетическая закономерность мономолекулярной реакции

$$\frac{dc}{dt} = -kc,$$

где c — концентрация.

Таблица 1

Время (t), мин	Титр 11 1/4 см ³ по едкому баритю 0,0894 норм. (T)	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{3T_1 - 2T_H}$ ⁴
0	10,21	—
2	10,53	0,0141
4	10,79	0,0131
6	11,05	0,013
8	11,25	0,0132
13	11,94	0,0138
16	12,29	0,0142
19	12,53	0,0138
22	12,84	0,0143
26	13,03	0,0135
34	13,57	0,0137
39	13,71	0,0129
45	14,05	0,0135
52	14,32	0,0137
60	14,52	0,0135
71	14,69	0,0128
90	15,03	0,0139

³ Значения, приведенные в табл. 1 и 3, представляя собой величины Вант-Гоффа, умноженные на 2,303 (см. [1, с. 45]).

⁴ T — титр, T₁ — первоначальный титр, T_H — титр после частичного превращения. Аналогично c — концентрация, c₁ — первоначальная концентрация, c_H — концентрация после частичного превращения.

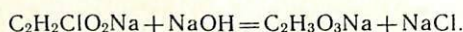
Соотношение между концентрацией и титром имеет вид

$$c_H = c_1 \left(3 - \frac{2T_H}{T_1} \right)$$

Обратим внимание на то, что здесь и ниже Вант-Гофф определяет константу на каждом временном интервале.

Таблица 2 [1, с. 48]

Кинетика взаимодействия хлорацетата натрия с едким натром (эксперимент Шваба в лаборатории Вант-Гоффа)



На основе этих данных была получена кинетическая закономерность бимолекулярной реакции:

Табл. 2

Время (t), мин	Титр 17 3/4 см ³ по серной кислоте 1/20 норм. (T)	$k = \frac{1}{(t_H - t_2)c_2} \cdot \frac{T_2 - T_H}{T_H}$ $t_2 = 4 \quad T_2 = 14,9; \quad c_2 = 0,042$
0	15,97	(0,399)
	(вычисленное)	
4	14,9	—
13	14,1	0,15
23	13,3	0,15
33	12,75	0,138
63	11,15	0,136
93	10	0,131
123	8,95	0,133
153	8	0,138
183	7,3	0,138
258	5,95	0,141
318	5,15	0,144
378	4,55	0,145

Соотношение между концентрациями и титрами здесь имеет вид

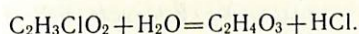
$$c_H = c_1 \frac{T_H}{T_1}$$

где c_1 и T_1 — начальные концентрация и титр; c_H и T_H — концентрация и титр после частичного превращения.

Таблица 3 [1, с. 55]

Кинетика превращения хлоруксусной кислоты в водном растворе (данные лаборатории Вант-Гоффа):

Время, ч	Титр (T)	$\frac{1}{x} \ln \frac{c_1}{c_H} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{2} \frac{2T_1}{2T_1 - T_H}$
0	12,9	—
2	13,45	0,000158
3	13,9	195
4	14,2	192
6	14,6	17
10	15,8	184
13	16,4	176
19	17,6	173
25	18,5	165
34 1/2	20,5	187
43	20,65	155
48	21,3	159



Предполагалась вначале зависимость

$$\frac{dc}{dt} = -kc_1c_2$$

где c_1 , c_2 — концентрация хлоруксусной кислоты и воды соответственно. Поскольку концентрация воды практически не меняется, вместо этой зависимости была выбрана следующая: $\frac{dc_1}{dt} = -kc_1$

Таблица 4 [1, с. 67]

Кинетика превращения влажной гремучей смеси⁵

Время, ч	Количество гремучей смеси	Время, ч	Количество гремучей смеси
0	1	54	0,871
6	0,974	61	0,863
13	0,951	68	0,853
20	0,931	75	0,846
27	0,915	82	0,839
34	0,902	89	0,831
41	0,893	116 1/2	0,808
47	0,881		

⁵ «Результаты этого опыта, — пишет Вант-Гофф, — не согласуются с предыдущими уравнениями» [1, с. 68].