

И. К. КАРПОВ

**РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ
ПУТЕМ ЧИСЛЕННОЙ МИНИМИЗАЦИИ НА ЭВМ ПОТЕНЦИАЛА
КОРЖИНСКОГО**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 15 XI 1971)

В настоящей статье будет показано, что предложенную нами ранее (1) постановку задач физико-химического моделирования геохимических процессов на ЭВМ как задач численной минимизации потенциала Гиббса на множестве ограничений в виде уравнений баланса масс можно распространить на термодинамически и геохимически более общий случай физико-химических моделей, для которых характеристической функцией является потенциал Коржинского (2-5).

Из-за ограниченности объема статьи математические утверждения, необходимые для вывода основных формул, приводятся нами без доказательств.

Чтобы определить равновесный состав закрытой системы в изобарно-изотермических условиях, необходимо решить следующую задачу нелинейного программирования (1):

Задача I. $\min \{G(x) | x \in M\}$, где $G(x)$ — потенциал Гиббса; x — m -мерный вектор состава системы, элемент которого x_j обозначает количество молей компонента j в системе;

$$M = \{x | x \in E^m; Ax = b; x \geq 0\},$$

здесь E^m — m -мерное евклидово пространство; b — n -мерный вектор исходного химического состава системы, в котором элемент b_i — число молей стехиометрической единицы i в компоненте j . Понятие «стехиометрическая единица» эквивалентно понятию «независимый компонент» Гиббса. Однако из-за соображений удобства и простоты при построении и формировании исходной системы уравнений баланса масс в определении стехиометрических единиц вводится дополнительное условие $a_{ij} \geq 0$. Это практически важное обстоятельство оправдывает введение вспомогательного термина «стехиометрическая единица», но следует отметить, что условие $a_{ij} \geq 0$ не является обязательным с математической точки зрения. Наши дальнейшие результаты не зависят от его выполнения.

Примем без доказательств, что $G(x)$ является выпуклой функцией, а M — выпуклым многогранником и, следовательно, задача I является задачей выпуклого программирования с линейными ограничениями. Чтобы перейти от задачи I к задаче определения равновесия в открытой системе (назовем ее задачей II), воспользуемся следующими положениями теории выпуклого программирования.

Существуют необходимые и достаточные условия того, чтобы некоторая точка \hat{x} представляла решение задачи минимизации выпуклой функции $G(x)$ на множестве M . В теории выпуклого программирования эти условия дает теорема Куна — Таккера, представляющая обобщение классического метода множителей Лагранжа для определения экстремума при наличии ограничивающих условий, в том числе на случай, когда последние содер-

жат не только равенства, но и неравенства. Критерий, который дает теорема Куна — Таккера, выражается через обобщенную функцию Лагранжа:

$$\Phi(x, u) = G(x) + u'(b - Ax), \quad (1)$$

здесь u' (штрих обозначает операцию транспонирования) — n -мерный вектор множителей Лагранжа.

В предположении выпуклости $G(x)$ будет иметь место следующая

Теорема. Вектор \hat{x} тогда и только тогда представляет решение задачи I, когда существует вектор \hat{u} такой, что $\hat{x} \geq 0$, \hat{u} произвольного знака,

$$\Phi(\hat{x}, u) \leq \Phi(\hat{x}, \hat{u}) \leq \Phi(x, \hat{u})$$

для всех $x \geq 0$ и u произвольного знака.

Следовательно, $\Phi(x, u)$ в точке (\hat{x}, \hat{u}) должна принимать глобальный минимум в области $x \geq 0$ относительно x и глобальный максимум относительно u , т. е. (\hat{x}, \hat{u}) представляет седловую точку для $\Phi(x, u)$.

Доказательство теоремы состоит в очевидной перефразировке и в распространении результатов, полученных Удзавой ⁽⁶⁾ и конкретизированных затем в ⁽⁷⁾. Следует подчеркнуть тот принципиально важный момент, что для справедливости теоремы не требуется условие дифференцируемости функции $G(x)$, — достаточно того, что она выпуклая.

Приведенный выше вариант теоремы Куна — Таккера приводит к выводу, что задача минимизации $G(x)$ на M эквивалентна задаче минимаксимизации $\Phi(x, u)$. Это дает возможность, исходя из задачи I, перейти через $\Phi(x, u)$ к задаче II. Предварительно дадим термодинамическую интерпретацию множителям Лагранжа. Запишем $G(x)$ в виде

$$G(x) = x'v;$$

здесь v — m -мерный вектор, элемент которого v_j является химическим потенциалом компонента j .

Используя принцип двойственности выпуклого программирования ⁽⁸⁾, приходим к следующему соотношению:

$$\min G(x) = \max b'u, \quad \text{или} \quad (\hat{x})'v = (\hat{u})'b.$$

Последнее выражение наглядно показывает, что в термодинамической интерпретации множитель Лагранжа $(\hat{u})_i$ является химическим потенциалом независимого компонента i (в нашем случае стехиометрической единицы i).

Введем обозначения: $N1$ — множество стехиометрических единиц, относящихся к инертным компонентам, $N2$ — к вполне подвижным компонентам. Если ставится задача определения равновесного состава открытой системы, то в нашей постановке мы задаем $u_i, i \in N2$, и ищем решение для $x, u_i, i \in N1$ и $b_i, i \in N2$. Поэтому, считая содержание вполне подвижных компонентов неизвестной величиной, запишем уравнение баланса масс в виде

$$Ax - y_0 = b_0. \quad (2)$$

Нетрудно убедиться в том, что (2) является эквивалентной формой $Ax = b$ при $y \equiv b2$, где $b_0' = (b1, 0)$, $y_0' = (0, y)$, $b1 \equiv b_i, i \in N1$; $b2 \equiv b_i, i \in N2$.

В канонической форме уравнение баланса масс (2) будет

$$A_0x_0 = b_0,$$

где $x_0' = (x, -y)$ и $A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ A_2 & E \end{pmatrix}$; здесь E — единичная матрица.

Введение дополнительных переменных y_i ($i \in N2$) в уравнение баланса масс задачи I приводит к необходимости расширения вектора v в целе-

вой функции $G(x)$ до $v_0' = (v, u2)$, где $u2 \equiv u_i, i \in N2$, и, соответственно, $u1 \equiv u_i, i \in N1$. Если бы введение дополнительных переменных преследовало чисто формальную цель — преобразование ограничений-неравенств в ограничения-равенства, то в таком случае вектор v расширялся бы до вектора v_0 введением нулевого вектора, который соответствовал бы вектору дополнительных «свободных» переменных в уравнениях баланса масс. Но в нашем случае дополнительные переменные $y_i, i \in N2$, уже не являются просто «свободными» переменными, назначение которых — обращать неравенства в равенства. Они имеют вполне определенное физико-химическое содержание. Это — неизвестные значения мольных количеств вполне подвижных компонентов системы. Их химические потенциалы $u2 \equiv u_i, i \in N2$, задаются внешними условиями и имеют определенное постоянное значение, не зависящее от других параметров состояния системы.

Здесь мы сталкиваемся как раз с той ситуацией, когда новая, содержательная в физическом отношении математическая конструкция не может быть получена чисто математическими средствами. В цепи эквивалентных преобразований возникает необходимость обратиться к аргументам, выходящим за рамки математических построений. При выводе условий равновесия открытых систем этот решающий момент связан с математической интерпретацией физико-химического понятия «вполне подвижный компонент», которое установлено Д. С. Коржинским феноменологически. Функция Лагранжа задачи I с дополнительными переменными будет теперь иметь вид

$$\Phi(x_0, u) = G(x_0) + u'(b_0 - A_0 x_0), \quad (3)$$

здесь $G(x_0) = x'v - y'(u2)$.

Последнее выражение представляет потенциал Коржинского $K(x)$:

$$G(x_0) = K(x) = G(x) - (b2)'(u2),$$

который равен термодинамическому потенциалу Гиббса минус скалярное произведение вектора химических потенциалов вполне подвижных компонентов на вектор их мольных количеств. Считая $u2 = \text{const}$, путем экви-

Таблица 1

Расчет химического равновесия путем численной минимизации потенциала Коржинского в открытой системе: дождевая вода в равновесии с атмосферным CO_2 (г) и кальцитом

Компонент	$-z_T$, кал/моль (25°)	$-z_T^k$, кал/моль (25°)	A_1'			A_2'	Начальное приближение	Расчет	
			H	O	Ca	CO_2		m	$-\lg m$
Ca^{2+}	132 180	132 180	0	0	1	0	10^{-3}	$5,02 \cdot 10^{-4}$	3,3
H^+	0	0	0	0	1	0	10^{-6}	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,3
OH^-	37 595	37 595	1	1	0	0	10^{-9}	$1,97 \cdot 10^{-6}$	5,7
CO_3^{2-}	126 220	27185,44	0	1	0	1	10^{-13}	$9,07 \cdot 10^{-6}$	5,0
HCO_3^-	140 310	41275,44	1	1	0	1	10^{-6}	$9,84 \cdot 10^{-4}$	3,0
H_2CO_3	149 000	49965,44	2	1	0	1	10^{-4}	$1,18 \cdot 10^{-5}$	5,0
H_2O	56 690	56690	2	1	0	0	54,0	55,50949	—
CaCO_3	269 780	170745,44	0	1	1	1	0,8	0,9994976	—
Вектор $(b_1)'$			111,02	56,51	1				

Примечание. $z_T = \Delta Z_{f298} + (Z_T - Z_{298}^0) + (Z_T, p - Z_T, p = 1)$. $z_T^k = z_T - (u_2)' A_2$. В практических расчетах неизвестные значения v_i и $(u_2)_i$ заменяются относительными химическими потенциалами, которые отсчитываются от стандартных термодинамических реперов. Такая замена не влияет на результаты расчетов. Исходные термодинамические данные по (9), m — молярность, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$, активности компонентов водного раствора приняты равными их молярностям. Расчет сделан на БЭСМ-4 по авторской программе «Наискорейший спуск — Вайт».

валентных преобразований функции Лагранжа (3) приходим к

$$\begin{aligned}\Phi(x_0, u) &= \Phi(x, u1) = x'v + (u1)'(b1 - Ax) + (u2)'(-A_2x) = \\ &= G(x) - (u2)'A_2x + (u1)'(b1 - A_1x); \end{aligned}$$

здесь

$$G(x) - (u_2)'A_2x = K(x), \quad (4)$$

так как

$$-A_2x = -y.$$

По теореме Куна — Таккера задача минимаксимизации $\Phi(x, u1)$ будет эквивалентна следующей задаче.

Задача II. $\min \{K(x) | x \in M_1\}$, где $M_1 = \{x | x \in E^n; A_1x = b1; x \geq 0\}$.

Таким образом, мы пришли к математической записи задачи физико-химического моделирования в открытой системе. Справедливо следующее Утверждение. $K(x)$ выпукло.

$K(x)$ представляет сумму выпуклой функции $G(x)$ и линейной $(u_2)'A_2x$, что в итоге дает выпуклую функцию. Следовательно, задача II, так же как и задача I, является задачей выпуклого программирования при линейных ограничениях.

В качестве иллюстрации приведем численный пример решения задачи II. В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчета простой модели открытой системы: определение равновесного состава дождевой воды в равновесии с кальцитом. Вполне подвижным компонентом является CO_2 , потенциал которой задается ее парциальным давлением в атмосфере.

Институт геохимии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
17 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. К. Карпов, Сиб. ГЕОХИ, Ежегодник 1970, Иркутск, 1971. ² Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1936). ³ Д. С. Коржинский, Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 19 (1949). ⁴ Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Изд. АН СССР, 1957. ⁵ А. А. Маракушев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 5 (1969). ⁶ К. Дж. Эрроу и др., Исследования по линейному и нелинейному программированию, ИЛ, 1962. ⁷ Дж. Хедли, Нелинейное и динамическое программирование, М., 1967. ⁸ W. S. Dogn, J. Chem. Phys., 32, № 5 (1960). ⁹ Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, М., 1968.