

В. О. КРУГЛОВ, А. А. БУГАЕВСКИЙ

ОБЩИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. В. Таланасевым 22 X 1973)

Определение параметров равновесий в растворах является важнейшей задачей равновесной химии. Они необходимы при расчете технологических процессов и аналитических прописей, знание их позволяет моделировать на ЭВМ поведение произвольно сложных систем. Известные значения констант равновесия часто неудовлетворительны (в ⁽¹⁾, например, их точность оценена в 0,2–0,3 логарифмические единицы). Большинство методов определения констант (^(2,3)) неудовлетворительны, так как не дают объективной оценки точности и несовершенны в математическом оформлении (особенно ненадежны графические; они часто дают ошибки в несколько раз).

Воспользуемся формализмом Бринкли (^(4,5)). Введем обозначения: n — число частиц в системе, m — размерность базиса, α — число различных «точек», отличающихся начальными концентрациями, p — число неизвестных $\ln b_k$ ($\forall k$, где k отвечает за номер «точки»), q — количество неизвестных параметров (константы равновесия, E^0 цепи, оцениваемые параметры формул, описывающих коэффициенты активности и т.д.) N — ($n \times m$)-матрица стехиометрических коэффициентов; Γ_k, g_k, c_k соответственно n -, u -, u -мерные векторы равновесных концентраций, невязок и начальных концентраций, Γ, g, c — их прямые суммы. K — вектор смешанных констант равновесия (n -мерный). Предположим, что в результате эксперимента стала известна часть $\ln b_k$ ($\forall k$), размещенная под номерами от $p+1$ до n , тогда

$$g_k = N\Gamma_k - c_k, \quad (1)$$

$$\Gamma_k = \exp \{ \ln K + N \ln b_k \} \quad (2)$$

и при $\alpha > q/(n-p)$ появляется возможность определить неизвестные параметры

$$\xi = (\xi_1, \dots, \xi_k, \xi_{\alpha+1}, \dots, \xi_{\alpha+q}) \quad (3)$$

минимизацией функции

$$F = \bar{g} W g, \quad (4)$$

где волна — транспонирование, W — весовая матрица, $\xi_k, k \leq \alpha$, — неизвестные $\ln b_k, \xi_{\alpha+l}, l \leq q$, — остальные q параметров. Воспользуемся градиентными методами минимизации

$$\nabla = (\partial F / \partial \xi), \quad (5)$$

$$G = (\partial^2 F / \partial \xi \cdot \partial \xi). \quad (6)$$

Можно видеть, что гессиан G содержит лишь α ненулевых подматриц размера $p \times p$, одну ($q \times q$)-подматрицу (стоят на диагонали) и α ($q \times p$) подматриц, стоящих по краям; остальные элементы — нули. Далее

$$\xi^{(p+1)} = \xi^{(p)} + \lambda^{(p)} S^{(p)}, \quad (7)$$

где p — номер итерации, λ — шаг, а S — вектор поправок. Исходя из начальных значений $\xi^{(0)}$, ведем уточнение до удовлетворения неравенства

$$\|V\| + |F^{(p+1)} - F^{(p)}| < \varepsilon, \quad (8)$$

где ε — точность решения, $\|\cdot\|$ — знак нормы, а S и λ выбираются по правилам ⁽⁶⁾, там же доказана сходимость к локальному минимуму. Полные формулы для V и G опущены ввиду громоздкости. Далее, дисперсионная матрица

$$D = F^{(\infty)} G^{-1} / (\alpha u - \alpha p - q). \quad (9)$$

Доверительная область для параметров получается по методам ⁽¹⁰⁾. Разложение G на треугольные матрицы ⁽⁶⁾ резко сокращает объем вычислений, тогда в ЭВМ можно хранить лишь ненулевые элементы гессиана; кроме того, применение указанных в ⁽⁶⁾ правил выбора S и λ позволяет решить во многих случаях проблему сходимости.

Достоинством данного метода является то, что он обеспечивает объективную оценку точности; производные, в отличие от ^(2, 3, 9), вычисляются в аналитическом виде, что резко сокращает время счета и повышает точность. Техника оборачивания G допускает обработку на М-222 матриц до 200 порядка при времени счета около 2 час. Аналогичный метод использован ранее ^(7, 8) для частных случаев, причем в последнем случае для IBM-1130.

В отличие от ⁽⁶⁾, можно рекомендовать выбор диагональных элементов W пропорциональными Γ (или равными 1), $W_{ij} = 0$ при $i \neq j$, при этом первое более обосновано, чем в ⁽⁸⁾, так как среди элементов s могут встречаться неположительные. Рекомендуемое там же упрощение G не обосновано из-за сильного искажения, поскольку отсутствует стремление невязок к нулю (неточность эксперимента). Оптимизация шага сильно убыстряет сходимость, увеличивая время одной итерации. Приводимые в ⁽⁸⁾ примеры не могут считаться характерными, так как начальное приближение близко к решению. Недостатки метода — общие для градиентных.

Целесообразно готовить начальное приближение расчетом состава при заданных $\xi_{\alpha+l}$ ($l \leq q$) по методу ^(4, 5). Для нахождения минимума ⁽⁴⁾ можно также использовать любые методы поиска (например, глобальный случайный поиск). Описанный метод легко обобщается на случаи э.д.с., распределения, растворимости и т. д.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
27 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. G. Sillen, Stability constants, La Ricerca Scientifica, Roma, Anno 28, 1958; J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 8, 176 (1958). ² Ф. Россотти, X. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, М., 1965. ³ C. W. Childs, P. S. Hallman, D. D. Perrin, Talanta, v. 16, 1119 (1969). ⁴ S. R. Brinkley jr., J. Chem. Phys., v. 15, 107 (1947). ⁵ А. А. Бугаевский, Б. А. Дунай, ЖАХ, т. 26, 205 (1971). ⁶ А. Фиакко, Г. Мак-Кормик, Нелинейное программирование, М., 1972, стр. 198, 221. ⁷ А. П. Борисова, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1966. ⁸ A. Sabatini, A. Vacca, J. Chem. Soc., v. 16, 1693 (1972). ⁹ L. G. Sillen, Acta chem. scand., v. 16, 159 (1962). ¹⁰ С. Уилкс, Математическая статистика, «Наука», 1967, стр. 304.