

В. О. КРУГЛОВ, А. А. БУГАЕВСКИЙ

ОБЩИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ  
ОСАЖДЕНИЯ

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

В аналитической химии и химической технологии часто возникают задачи расчета начальной или равновесной концентрации реактива, необходимой для обеспечения максимального выпадения осадка (исследование оптимального хода анализа, обоснование возможности разделения, оценка ошибок осаждения и т. п.). До сих пор подобные задачи решались лишь приближенно или для частных случаев (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В данной работе предложен общий алгоритм, основанный на способе (<sup>3</sup>) описания химической системы, позднее развитом и модифицированном в (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>).

Включая в базис (<sup>4</sup>, <sup>6</sup>) под номерами  $m$  и  $m-1$  соответственно осадок и реактив-осаждитель, для которых неизвестна как начальная, так и равновесная концентрация, получим систему уравнений

$$g_i = \sum_i v_{ii} a_i - C_i = 0, \quad (1,1)$$

$$C_{m-1} = \sum_i v_{i, m-1} a_i, \quad (1,2)$$

$$C_m = \sum_i v_{i, m} a_i, \quad (1,3)$$

где

$$a_i = \exp \left\{ \ln K_i + \sum_j v_{ij} \ln b_j \right\} \quad (2)$$

равновесная концентрация  $i$ -й частицы, индексы  $i, j, l$  меняются от 1 до  $n, m, m-2$  соответственно;  $K_i$  — смешанная константа равновесия  $i$ -й реакции,  $v_{ij}$  — элементы матрицы стехиометрических коэффициентов,  $b_j$  — активность  $j$ -й частицы базиса,  $C_j$  — ее начальная концентрация (подробнее см. (<sup>4</sup>)).

В нашей задаче  $m+1$  неизвестное:  $\ln b_1, \dots, \ln b_{m-1}, C_m, C_{m-1}$  ( $\ln b_m = 0$ , так как частица  $m$  — осадок). Ее математическая формулировка — минимизировать  $C_m$  при условиях (1,1). Наиболее распространенные методы решения таких задач основаны на сведении условной минимизации к безусловной. Воспользуемся методом, предложенным Эрроу и Удзавой в (<sup>7</sup>). Составим функцию Лагранжа

$$F = \sum_i v_{im} a_i - \sum_l \lambda_l \left( \sum_i v_{il} a_i - C_l \right). \quad (3)$$

Дифференцируя (3) по  $\ln b_k, \lambda_l$ , получим ( $p, k \leq m-1$ )

$$\frac{\partial F}{\partial \ln b_k} = \sum_i v_{im} v_{ik} a_i - \sum_l \lambda_l \cdot \sum_i v_{il} v_{ik} a_i, \quad (4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_i} = - \sum_i v_{ii} a_i + C_i = -g_i, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \ln b_k \partial \ln b_p} = \sum_i v_{im} v_{ik} v_{ip} a_i - \sum_i \lambda_i \sum_i v_{ii} v_{ik} v_{ip} a_i, \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \ln b_k \partial \lambda_i} = - \sum_i v_{ii} v_{ik} a_i = -W_{ki}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda_i \partial \lambda_{i'}} = 0; \quad (8)$$

$W_{ki}$  — элементы матрицы Якоби <sup>(4)</sup>, формулы (4) и (5) определяют элементы вектора  $\nabla$  как прямую сумму векторов:  $\tilde{\nabla} = (\tilde{\nabla}_1, \tilde{\nabla}_2)$ , где волна обозначает транспонирование, а элементы векторов  $\tilde{\nabla}_1$  и  $\tilde{\nabla}_2$  определены формулами (4) и (5) соответственно. Элементы матриц  $C$  и  $W^+$  размера  $(m-1) \times (m-1)$  и  $(m-1) \times (m-2)$ , определенных формулами (5) и (6) соответственно, образуют гессиан  $G$  функции  $F$ ,

$$G = \left\| \begin{array}{cc} C & -W^+ \\ -W^+ & 0 \end{array} \right\|. \quad (9)$$

Пусть уже известно  $p$ -е приближение к решению, тогда поправки к неизвестным определяются в виде

$$\nabla x = G^{-1} \cdot \nabla^{(p)}, \quad (10)$$

где  $\tilde{\nabla} x = (\nabla \ln b, \nabla \lambda)$  — вектор того же размера, что и  $\nabla$ . Следующее приближение находим по формулам

$$\ln b_k^{(p+1)} = \ln b_k^{(p)} - \nabla \ln b_k^{(p)}, \quad (11)$$

$$\lambda_i^{(p+1)} = \max\{0, \lambda_i^{(p)} - \nabla \lambda_i^{(p)}\}. \quad (12)$$

Процесс продолжаем до выполнения неравенства

$$\sum_k |\nabla \ln b_k^{(p)}| + \sum_l |\nabla \lambda_l^{(p)}| < \varepsilon, \quad (13)$$

где  $\varepsilon$  — заданная точность решения.

После нахождения решения искомую начальную концентрацию реактива находим по формуле (1,2), а экстремальное выпадение осадка по формуле (1,3).

Из химических соображений очевидно, что в случае одного осадка решение единственно; в точке решения  $\lambda_i = 0$ .

На подмножестве языка АЛГОЛ-60 была составлена программа и оттранслирована на ЭВМ М-222 с транслятором Сигнал-2. Алгоритм опробован на ряде задач и показал хорошие результаты. Чистое время решения всех примеров — несколько секунд. Несколько лучшую сходимость показал метод поиска, описанный в <sup>(8)</sup>.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
27 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. П. Комарь, Основы качественного химического анализа, Харьков, 1955.  
<sup>2</sup> Л. П. Адамович, Рациональное составление химических прописей, Харьков, 1966.  
<sup>3</sup> S. R. Brinkley jr., J. Chem. Phys., v. 15, 407 (1947). <sup>4</sup> А. А. Бугаевский, Б. А. Дунай, ЖАХ, т. 26, 205 (1974); т. 27, 225 (1972). <sup>5</sup> А. П. Ртищева, Б. А. Воробьев, Теплофизика высоких температур, т. 7, 49 (1969). <sup>6</sup> Г. Е. Шилов, Конечномерные линейные пространства, «Наука», 1969. <sup>7</sup> Р. Дж. Эрроу, Л. Гуревич, Х. Удзава, Исследования по линейному и нелинейному программированию, ИЛ, 1962. <sup>8</sup> А. Фиакко, Г. Мак-Кормик, Нелинейное программирование, М., 1972, стр. 195.