

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1. ПРОГРАММНО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ.

2.1.1. Машинное моделирование равновесных систем.

Принципиальные основы методов обработки данных физико-химических измерений, дающих информацию о равновесной концентрации какой-либо одной частицы в растворе или о свойстве, аддитивно зависящем от равновесного состава и молярных свойств частиц, в литературе достаточно хорошо разработаны. Их можно разделить на три группы [121]:

1. Приближенные методы линейной графической экстраполяции или упрощенного аналитического расчета;
2. Методы, базирующиеся на точном решении систем уравнений, связывающих измеряемое свойство с искомыми параметрами;
3. Машинное моделирование системы путем поиска параметров, (констант равновесия, тепловых эффектов реакций, молярных свойств частиц) на основе принципа максимального правдоподобия.

Подробный обзор этих методов можно найти в [11, 121-123]. Для решения задачи определения параметров реакций по данным физико-химического эксперимента наиболее строгим является метод машинного моделирования, основанный на статистическом принципе максимального правдоподобия [121]. Для проведения исследования было разработано программное обеспечение, учитывающее решение следующих задач:

1. программы не должны иметь ограничений на число и стехиометрию равновесных реакций в системе;
2. программы должны давать максимально возможную информацию о системе;
3. адаптация программ к конкретному физико-химическому методу

а для обеспечения методики измерений должны соответствовать следующим требованиям:

4. алгоритмы обработки данных должны исключать необходимость ввода исходных тех параметров, значения которых известны заранее;

Реализация указанных требований создает возможность построения нового подхода, основанного на статистическом методе максимизации правдоподобия. Задаются математическая модель системы, число и стехиометрия реакций, значения констант равновесия, известные молярные свойства частиц или реакций, форма кинетической функции. На основании этой модели рассчитывают кинетические функции, отклики системы по соответствующим уравнениям, связывающим это свойство с равновесным составом раствора и кинетическими свойствами частиц или реакций. В дальнейшем значения кинетических свойств системы, найденные из модели, будут использоваться для установления. Определение неизвестных параметров по принципу максимизации правдоподобия сводится к отысканию минимума функции F , характеризующей отклонение экспериментальных величин измерения от расчетных, в пространстве искомых параметров (24). Минимум функции найденный молярные свойства частиц или реакций находят путем их варьирования таким же образом, как и константы равновесия. При расчете измеряемого аддитивного свойства по молярным свойствам будут найдены путем решения методом наименьших квадратов системы линейных уравнений. Такой подход позволяет сократить размерность задачи на минимизацию, так как в итерационной программе будут участвовать только константы равновесия изучаемых реакций.

При поиске минимума функции F следует варьировать не значения констант равновесия, а их логарифмы, чтобы исключить уход в область

не имеющих физического смысла отрицательных значений $K_{\text{равн}}$.

Схема обработки данных по принципу максимального правдоподобия дана на рис.2.1. Из указанных на схеме мы выделили четыре блока, которые оказалось возможным сделать универсальными [125]. Такими блоками являются:

- I. программа расчета равновесных составов в системах с произвольным числом и стехиометрией реакций;
- II. программа поиска минимума произвольной функции нескольких аргументов;
- III. программа линейного метода наименьших квадратов;
- IV. программа оценки погрешностей искомых параметров.

Эти блоки, написанные на языке ФОРТРАН-IV, оформлены в виде подпрограмм.

Основным блоком, в значительной мере определяющим универсальность и эффективность работы всей программы в целом, является блок расчета равновесных составов (решение прямой задачи равновесной химии). Следует отметить, что основные идеи, которые мы реализовали на практике, были изложены в достаточно доступной для химиков математической форме в работах А.А.Бутаевского с сотр. [126-130]. В основу алгоритма программы расчета равновесных составов гомогенных и гетерогенных растворов с произвольным числом и стехиометрией реакций, названной нами BASISU, положен метод Бринкли [131], в модификации [130].

Равновесные реакции в системе задаются набором уравнений вида [129]:

$$\sum_{j=1}^M v_{ij} B_j = A_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.1),$$

где v_{ij} - стехиометрические коэффициенты; B_j - символ частиц,

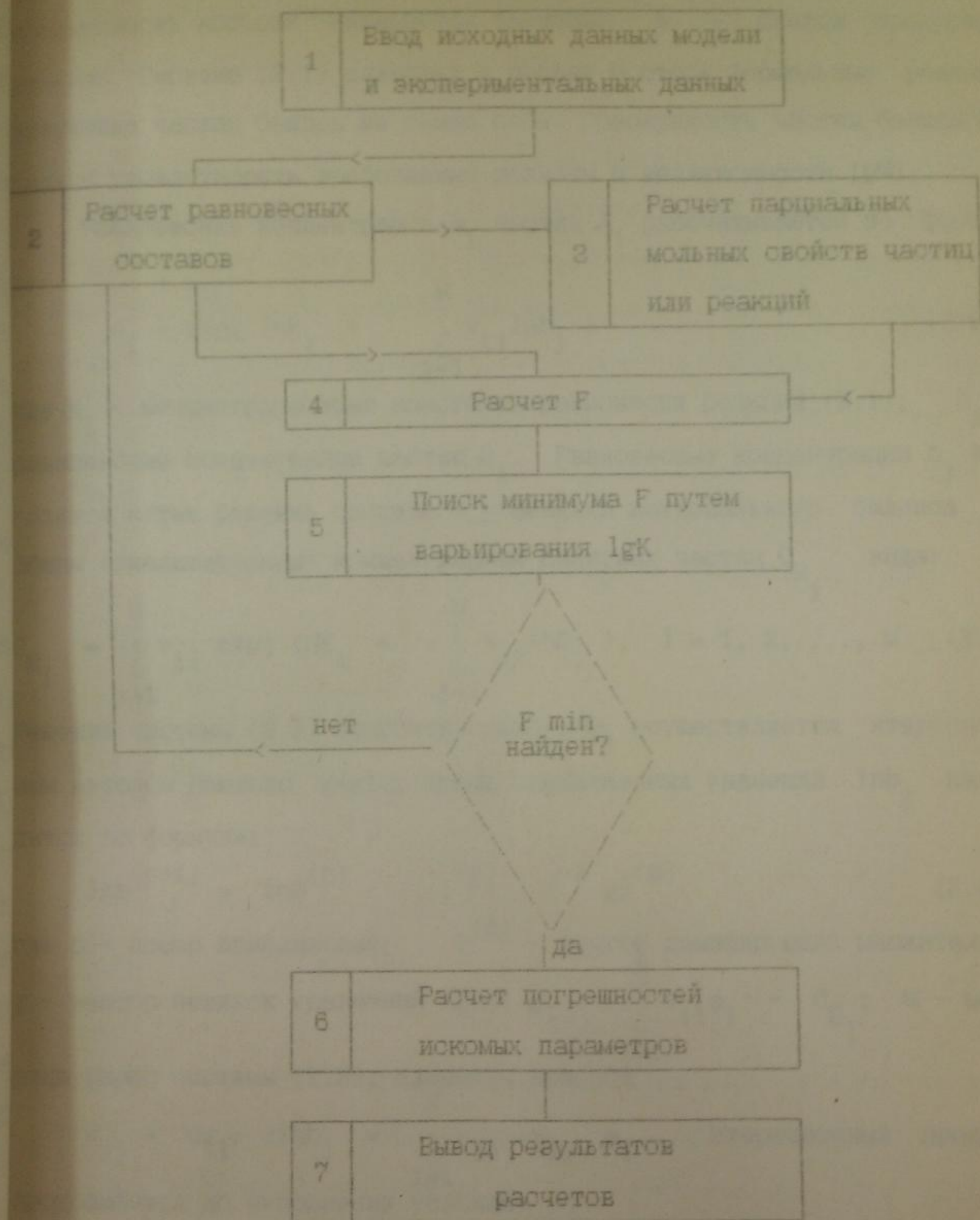


Рис. 2.1. Блок-схема обработки экспериментальных данных по принципу максимального правдоподобия.

совокупность которых называется базисом; A_i - символ продуктов реакций. Система (2.1) включает в первые M строк формальные реакции получения частиц базиса из самих себя. Совокупность частиц базиса B_j должна удовлетворять требованиям полноты и независимости [129].

Равновесные концентрации a_i частиц A_i рассчитываются по формуле:

$$a_i = \exp \left(\ln K_i + \sum_{j=1}^M v_{ij} \ln b_j \right) \quad (2.2),$$

где K_i - концентрационные константы равновесия реакций (2.1); b_j - равновесные концентрации частиц B_j . Равновесные концентрации b_j находятся путем решения системы M уравнений материального баланса по общим (аналитическим) концентрациям базисных частиц C_{B_j} вида:

$$C_{B_l} = \sum_{i=1}^N v_{il} \exp \left(\ln K_i + \sum_{j=1}^M v_{ij} \ln b_j \right), \quad l = 1, 2, \dots, M \quad (2.3)$$

Решение системы (2.3) относительно $\ln b_j$ осуществляется итерационным методом Ньютона. Вектор новых приближенных значений $\ln b_j$ находится по формуле:

$$\ln b^{(p+1)} = \ln b^{(p)} - t^{(p)} (W^{-1} g)^{(p)} \quad (2.4),$$

где p - номер приближения; $t^{(p)}$ - вектор демпфирующих множителей;

g - вектор невязок уравнений (2.3) $g_l = \sum_{i=1}^N v_{il} a_i - C_{B_l}$; W - матрица Якоби системы (2.3), элементы которой

$$W_{lj} = dg_l / d \ln b_j = \sum_{i=1}^N v_{il} v_{ij} a_i.$$

Итерационный процесс продолжается до выполнения условия:

$$(\ln b)^* = | \ln b^{(p+1)} - \ln b^{(p)} | < \text{eps}, \text{ где } \text{eps} - \text{заданная}$$

точность решения. Сходимость итерационного процесса с любого начального приближения доказана в [130], однако, как показала практика расчетов, встречались случаи, когда итерационный процесс заклинивался, не достигая заданной точности $\text{eps} = 1 \cdot 10^{-4}$. Анализ показал,

что такие случаи возникали из-за неудачного выбора базиса. При обработке больших массивов экспериментальных данных задать оптимальный базис для всего массива часто невозможно. Мы ввели в программу автоматический выбор оптимального базиса по алгоритму Круива, описанному в [122]. В базис выбираются такие частицы A_1 , равновесные концентрации которых наибольшие. Преобразование исходного базиса осуществляется следующим образом. Просматривается вектор a_1 равновесных концентраций продуктов реакций A_1 и выбирается частица A_k , для которой $a_k > b_1$ (b_1 - равновесная концентрация 1-ой базисной частицы B_1) и $v_{k1} \neq 0$. Эта частица A_k вводится в новый базис взамен B_1 . Матрица стехиометрических коэффициентов преобразуется путем суммирования каждой 1-той реакции с k-той, предварительно умножив последнюю на $(-v_{11}/v_{k1})$.

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^M v_{1j} B_j &= A_1 \\ -\frac{v_{11}}{v_{k1}} \sum_{j=1}^M v_{kj} B_j &= -\frac{v_{11}}{v_{k1}} A_k \end{aligned}$$

$$\sum_{j=1}^M \left(v_{1j} - \frac{v_{kj} v_{11}}{v_{k1}} \right) B_j + \frac{v_{11}}{v_{k1}} A_k = A_1 \quad (2.5)$$

В суммарных реакциях коэффициенты при B_1 обращаются в нуль. Частица A_k переносится в левую часть взамен B_1 , то есть в исходной матрице первый столбец заменяется на v_{11}/v_{k1} . Естественно, что k-тая реакция переходит в формальную. Вектор $\ln K_1$ преобразуется по формуле:

$$\ln K'_1 = \ln K_1 - (v_{11}/v_{k1}) \ln K_k \quad (2.6)$$

Новые концентрации частиц B_j в новом базисе рассчитываются по соотношениям:

$$\begin{aligned} c'_{B_j} &= c_{B_j} - c_{B_1} (v_{kj}/v_{k1}) & \text{для } j \neq 1 \\ c'_{B_1} &= c_{B_1}/v_{k1} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Таким образом осуществляется замена всех других частиц базиса. При выходе из подпрограммы BASISU начальный базис сохраняется, так как он необходим для дальнейших расчетов. При первом обращении к подпрограмме BASISU из внешнего блока первые M концентраций a_1 частиц A_1 (формальные реакции) задаются равными $1 \cdot 10^{-7}$, остальные значения $a_1 = 0$. При последующих обращениях к подпрограмме BASISU в итерационной процедуре поиска констант равновесия значения a_1 передаются из предыдущего расчета. При небольшом изменении констант равновесия сразу формируется оптимальный базис, что существенно ускоряет расчет. Оптимизация базиса позволяет быстро достигать погрешности $\text{eps} < 1 \cdot 10^{-5}$. В программе предусмотрен контроль правильности расчета по двум параметрам. При числе итераций больше 100 проверяется погрешность расчета $\ln b_j$. Если $(\ln b_j) > 1 \cdot 10^{-3}$, то формируется признак ошибки типа 1. При $(\ln b_j) < 1 \cdot 10^{-3}$ (после 100 итераций) и при достижении заданной погрешности $\text{eps} < 1 \cdot 10^{-6}$ за число итераций, меньшее 100, проверяются величины невязок g_1 . Если максимальная величина g_1 превышает $1 \cdot 10^{-4}$, то формируется признак ошибки типа 2. Однако в нашей практике применения программы BASISU не обнаружены системы, расчет которых оказался бы невозможным из-за ошибок типа 1 или 2.

В программе поиска минимума произвольной функции нескольких аргументов (HOOKMO) использован модифицированный алгоритм Хука и Дживса [132, 133], относящийся к группе ускоренных методов прямого поиска и не требующий расчета производных. Этот метод по сравнению с градиентными требует больше машинного времени, однако практика расчетов показала, что алгоритм хорошо работает в случае "овражного"

характера минимизируемой функции, отличается высокой надежностью и сходится с любых начальных приближений.

Программа линейного метода наименьших квадратов (LSML) представляет собой процедуру линейного МНК с учетом неравноточности измерений:

$$X = (\tilde{A} W A)^{-1} \tilde{A} W Y \quad (2.8),$$

где X - вектор искомых параметров; A - матрица коэффициентов условных уравнений; Y - вектор экспериментальных величин, содержащий y_i ; W - весовая диагональная матрица, элементы которой определяются как $w_i = 1/s_i^2$ (s_i^2 - дисперсия y_i или ее оценка). \sim (волна) - символ транспонирования матрицы.

В отличие от стандартных программ МНК, имеющих в математическом обеспечении большинства ЭЕМ, программа LSML дает на выходе больше информации, в частности, рассчитываются отклонения $(y_{\text{эксп.}} - y_{\text{расч.}})_i$, дисперсии искомых параметров X_i и коэффициенты их парной корреляции.

В программе оценки погрешностей (DISPEK) рассчитывается ковариационная матрица случайных ошибок [134]:

$$D_{\text{сл.}} = (F_{\text{min}}/M) \cdot (\tilde{U} W U)^{-1} \quad (2.9),$$

где F_{min} - значение минимизируемой функции в точке минимума; M - число степеней свободы; U - матрица Якоби вида:

$$\begin{vmatrix} dy_1/dx_1 & \dots & dy_1/dx_N \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ dy_L/dx_1 & \dots & dy_L/dx_N \end{vmatrix} \quad (2.10),$$

где y_i - значения экспериментальных величин; L - число измерений;

x_j - искомые параметры; N - число искомых параметров.

Значения частных производных dy_i/dx_j рассчитываются конечно-разност-

ны методом:

$$dy_i / dx_j = \{ y'_i(x_j + \delta x_j) - y''_i(x_j - \delta x_j) \} / 2 \delta x_j \quad (2.11),$$

где δx_j - приращение параметра x_j ; $y'_i(x_j + \delta x_j)$ и $y''_i(x_j - \delta x_j)$ - рассчитанные по модели значения измеряемого свойства y_i при положительном и отрицательном приращениях параметра x_j . Расчет смоделированных значений y_i производится во внешнем блоке. Там же рассчитываются и значения минимизируемой функции F . В программе DISPEK осуществляется контроль чувствительности функции F к изменению параметров x_j . При

$$dy_i / dx_k = \{ F'(x_1, \dots, x_k + \delta x_k, \dots, x_J) - F''(x_1, \dots, x_k - \delta x_k, \dots, x_J) \} / 2 \delta x_k = 0$$

на печать выводится сообщение о нечувствительности минимизируемой функции к искомому параметру x_k . Кроме того, если F' или F'' меньше, чем значение $F(x_1, \dots, x_k, \dots, x_J)$, то печатается сообщение о том, что не найден минимум F по параметру x_k . Такая ситуация возможна при неправильном задании условий выхода из подпрограммы поиска минимума F (LOOKMO). Из диагональных элементов ковариационной матрицы $D_{сл}$ рассчитываются стандартные отклонения параметров x_j :

$$x_j = (D_{сл. jj})^{1/2} \quad (2.12),$$

где символ jj означает выделение диагональных элементов. Недиагональные элементы ковариационной матрицы

$$D_{сл} = \begin{vmatrix} S_{x_1}^2 & cov(x_1, x_2) & \dots & cov(x_1, x_J) \\ cov(x_2, x_1) & S_{x_2}^2 & \dots & cov(x_2, x_J) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(x_J, x_1) & \dots & \dots & S_{x_J}^2 \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

дают возможность рассчитывать коэффициенты парной корреляции искоемых параметров x_i $\rho_{ij} = cov(x_i, x_j) / S_{x_i}^2 S_{x_j}^2$ (2.14) коэффициенты корреляции ρ_{ij} , принимающие значения от -1 до +1, явля-

ется мерой линейной зависимости одного параметра от другого [134].
 значения ρ_{ij} , близкие по модулю к единице, показывают, что соответствующие параметры не могут быть определены с достаточной точностью по отдельности на основе имеющихся данных, но может быть найдена некоторая их линейная комбинация. Например, сильная корреляция $\lg v_1, \lg v_{i+1}$ суммарных реакций комплексообразования приводит к большим погрешностям обеих констант равновесия. Однако, при $\rho_{ij} = +1$ погрешность $\lg K_{i+1}$ ступенчатой реакции $\lg K_{i+1} = \lg v_{i+1} - \lg v_1$ будет существенно меньше. При значительной корреляции искомых параметров можно получить хорошее описание экспериментальных данных даже в том случае, когда оценка одного из параметров является ошибочной, поскольку ошибка может быть скомпенсирована подходящим изменением другого параметра. Поэтому при обработке экспериментальных данных наряду с погрешностями искомых параметров необходима информация о коэффициентах корреляции. Сильная корреляция x_j может быть обусловлена особенностями изучаемой системы или неудачно выбранными концентрационными условиями эксперимента. В последнем случае корреляция искомых параметров может быть понижена путем проведения дополнительных измерений.

Коэффициенты корреляции позволяют проводить оценку погрешности при расчете ступенчатых констант равновесия из суммарных и наоборот без потери исходной информации о точности по формуле [134]:

$$D(y) = \tilde{V} D(x) V \quad (2.15),$$

где V -матрица Якоби (частных производных dy_i/dx_j), $D(x)$ -ковариационная матрица величин x_j . Для коррелированных величин x_1 и x_2 дисперсия $y = x_1 - x_2$, рассчитанная по формуле (2.15), равна:

$$S_y^2 = S_{x_1}^2 - 2S_{x_1 x_2} \rho_{x_1 x_2} + S_{x_2}^2. \text{ При } \rho_{x_1 x_2} > 0 \quad S_y^2 \text{ меньше,}$$

и в случае некоррелированных величин x_1 и x_2 .

Формула (2.15) позволяет проводить оценку систематической погрешности искомых параметров за счет используемых в расчете постоянных величин P_1 , имеющих ошибки. При сложной зависимости искомых параметров от P_1 элементы матрицы производных V рассчитываются конечностным методом. При изучении сложных систем часто приходится пользоваться литературными данными по термодинамическим характеристикам ($K_{\text{равн.}}$, $\Delta_r H$) отдельных реакций. В этом случае возникают затруднения с назначением коэффициентов корреляции в ковариационной матрице $D(P)$, поскольку в литературе такая информация обычно отсутствует. Некоторые рекомендации по этому вопросу можно найти в [3].

На базе универсальных программных блоков была создана программа расчета равновесных составов растворов (RRSU) и программы обработки данных потенциометрических (PHMETR), калориметрических (HEAT), электрофотометрических (FTMT) измерений, совместной обработки данных потенциометрии и спектрофотометрии (FTPH).

Программа RRSU состоит из управляющей программы и подпрограммы SISU. Управляющая программа осуществляет ввод информации, диагностику некоторых ошибок, обработку исходных данных для передачи в подпрограмму BASISU и вывод на печать результатов расчета. Исходными данными для расчета являются: матрица стехиометрических коэффициентов ν_{ij} реакций вида (2.1), значения логарифмов концентрационных констант равновесия реакций $\lg K_i$, общие концентрации частиц базиса z_j . На печать выводятся равновесные концентрации продуктов реакций z_j при необходимости, долевое распределение заданной частицы по ее равновесным формам. Программа RRSU используется для планирования концентрационных условий проведения эксперимента.

Программа PHMETR [135] предназначена для расчета констант рав-

овесия реакций по измеренным равновесным концентрациям какой-либо одной частицы (индикаторной частицы) в растворе потенциометрическим или другим методом. Программа состоит из основной управляющей программы, трех универсальных подпрограмм (HOOKMO, BASISU, DISPEK) и подпрограммы расчета минимизируемой функции. В расчет задаются массивы: V_{1j} , C_{Bj} , $\lg K_1$, $pC_{\text{инд},1} = -\lg C_{\text{инд},1}$ ($C_{\text{инд}}$ - измеренная равновесная концентрация индикаторной частицы), $\Delta pC_{\text{инд},1}$ - абсолютные погрешности $pC_{\text{инд},1}$. Для изучаемых реакций $\lg K$ имеют оценочные значения.

На печать выводятся: рассчитанные значения $pC_{\text{инд},1}$, их абсолютные и относительные отклонения от экспериментальных величин $pC_{\text{инд}}$, значение минимизируемой функции F в точке минимума, равновесные составы растворов, рассчитанные значения $\lg K$ изучаемых реакций, их стандартные отклонения и коэффициенты корреляции.

Минимизируемая функция F имеет вид:

$$F = \sum_{l=1}^L (pC_{\text{инд},\text{эксп}} - pC_{\text{инд},\text{рассч}})^2 w_l \quad (2.16)$$

Эта функция достаточно удовлетворительно отвечает требованиям эффективности и несмещенности искомых параметров ($\lg K$) [21]. Весовые коэффициенты w_l рассчитываются как величины, обратные дисперсиям $pC_{\text{инд}}$, или их оценкам $w_l = A/s_{pC_{\text{инд},1}}^2$. Значение A выбирается из условия $\sum_{l=1}^L w_l = L$ (L - число экспериментальных точек). В качестве оценок дисперсий могут быть использованы предельные абсолютные ошибки $pC_{\text{инд},1}$ или величины, им пропорциональные, вычисляемые одинаковым образом для всех l . В потенциометрии, основным источником погрешностей $pC_{\text{инд}}$ являются ошибки измерения потенциала электродной системы, в области скачков титрования - и ошибки определения общих концентраций C_{Bj} . Однако области скачков титрования малоинформативны при

пределении констант равновесия и при расчете $\lg K$ обычно не используются. Поэтому в соответствии с уравнением Нернста при равноточности измерения потенциала, что обычно имеет место на практике, будут равны $\Delta p C_{\text{инд},1}$ и чаще всего можно принять $w_1 = 1$.

Программа HEAT [136] предназначена для обработки данных калориметрических измерений с целью расчета констант равновесия и тепловых эффектов реакций в растворах. Программа состоит из основной управляющей программы, четырех универсальных подпрограмм (HOKMO, BASU, LSML, DISPEK) и подпрограммы расчета минимизируемой функции. Структура программы аналогична изображенной на рис. 2.1. Особенность калориметрического метода состоит в том, что измеряемое свойство - тепловой эффект взаимодействия двух систем (двух растворов реагентов или раствора одного реагента и кристаллического препарата другого реагента) - зависит от начального (до взаимодействия) и конечного (после взаимодействия) равновесного состава растворов. Кроме того, в экспериментально измеряемый тепловой эффект входят тепловые эффекты "нехимического" характера: разведения растворов от начальных до конечных концентраций, растворения кристаллического соединения в растворе, не содержащем второго реагента изучаемой реакции. При правильной постановке эксперимента эти "нехимические" эффекты можно достаточно корректно измерить и внести поправки в суммарные тепловые эффекты изучаемых реакций.

Исходные данные для расчета: v_{ij} ; $\lg K_i$; $C_{V, \text{нач},1}$; $C_{V, \text{кон},1}$ (индексы "нач" и "кон" означают начальное и конечное состояние); $\Delta H_{\text{эксп},1}$ - экспериментальные значения изменения энтальпии, скорректированные на "нехимические" эффекты; ΔH_K - молярные тепловые эффекты реакций, для которых эти величины известны. Для изучаемых реакций расчет вводятся оценочные величины $\lg K$, приближенные значения ΔH .

водить не требуется. Расчет $\lg K$ и $\Delta_r H$ изучаемых реакций осуществляется путем минимизации функции вида:

$$F = \sum_{l=1}^L (\Delta H'_{\text{эксп}} - \Delta H'_{\text{расч}})_l w_l^2 \quad (2.17)$$

H' - изменение энтальпии, обусловленное протеканием изучаемых реакций. Величины $\Delta H'_{\text{эксп}}$ и $\Delta H'_{\text{расч}}$ рассчитываются следующим образом [37]. Для нескольких параллельно протекающих реакций, представленных в виде линейно - независимого набора уравнений вида

$v_{ij} B_j = A_i$, суммарный тепловой эффект равен:

$$\Delta H_1 = \sum_i \Delta m_{i1} \Delta_r H_i \quad (2.18),$$

где индекс 1 обозначает номер опыта, Δm_{i1} - изменение числа моль i -го продукта реакции A_i , $\Delta_r H_i$ - тепловой эффект i -той реакции, отнесенный к одному молью продукта A_i . В калориметрии удобно рассчитывать тепловой эффект на 1 моль какой-либо частицы A_i . Пусть эта частица входит в базис как B_k . Разделим левую и правую части уравнения (2.18) на число моль B_k :

$$\Delta H_1 / m_{B_k} = \sum_i (\Delta m_{i1} / m_{B_k}) \Delta_r H_i \quad (2.19)$$

чевидно, что отношение $\Delta m_{i1} / m_{B_k}$ равно $\Delta a_{i1} / C_{B_k}$, где a_{i1} - равновесная концентрация продукта A_i , а C_{B_k} - общая концентрация частиц B_k . Из суммы $\sum_i \Delta a_{i1} / C_{B_k}$ можно выделить слагаемые, для которых известны $\Delta_r H_i$, и перенести их в левую часть уравнения (2.19).

$$(\Delta H_1 / m_{B_k}) - (1 / C_{B_k}) \cdot \sum_n \Delta a_{n1} \Delta_r H_n = (1 / C_{B_k}) \sum_m \Delta a_{m1} \Delta_r H_m \quad (2.20)$$

Левая часть уравнения (2.20) представляет собой величину $\Delta H'_{\text{эксп}}$ в выражении (2.17). $\Delta H'_{\text{расч}}$ в формуле (2.17) рассчитываются как

$(1 / C_{B_k}) \sum_m \Delta a_{m1} \Delta_r H_m$ путем подстановки найденных по линейному весовому методу наименьших квадратов значений $\Delta_r H_m$. Другими словами, ми-

нимизируемая функция F (2.17) является остаточной суммой квадратов отклонений решения системы линейных уравнений (2.20) относительно

ΔG_m по весовому МНК. Таким образом, в итерационной процедуре поиска минимума функции F участвуют в явном виде только $\lg K$ изучаемых реакций. Предусмотрена возможность расчета только тепловых эффектов изучаемых реакций. На печать выводится полная информация об изучаемой системе: рассчитанные значения $\lg K$, ΔG_m , их стандартные отклонения, коэффициенты корреляции, отклонения экспериментальных величин ΔH от рассчитанных, вклады в суммарные величины ΔH отдельных реакций, значение F в точке минимума, равновесные составы растворов.

Программа FTMT предназначена для обработки данных спектрофотометрических измерений с целью определения констант равновесия реакций и молярных коэффициентов поглощения частиц в растворе. Структура программы такая же, как и программы HEAT (рис.2.1). Программа позволяет проводить совместную обработку результатов спектрофотометрических измерений при нескольких значениях длины волны света (до 10). Исходные данные для расчета: v_{ij} ; $\lg K_i$; $C_{E,l}$; A_{kl} - приведенные к односантиметровой кювете значения оптической плотности (k - номер длины волны света, l - номер опыта); δA_{kl} - абсолютные погрешности измерения A ; ϵ_{ki} - молярные коэффициенты поглощения частиц, для которых эти величины известны.

Расчет $\lg K$ изучаемых реакций осуществляется путем минимизации

$$\text{функции вида: } F = \sum_k \sum_l (A'_{k \text{ эксп}} - A'_{k \text{ расч}})^2 w_l \quad (2.21)$$

значения функции F при текущих значениях искомых $\lg K$ рассчитываются следующим образом. При каждой длине волны света составляется система

$$\text{уравнений вида: } A = \sum_n \epsilon_{kn} a_n = \sum_m \epsilon_{km} a_m \quad (2.22),$$

где a - равновесные концентрации продуктов, поглощающих свет в исследуемой области спектра, индексы n и m относятся к частицам с известными и неизвестными значениями ϵ соответственно. Система уравне-

ей (2.22) решается линейным весовым МНК относительно ϵ_m . Остаточные суммы квадратов отклонений, получаемых при решении систем уравнений для каждой длины волны света, представляют собой слагаемые $(A'_{k \text{ эксп}} - A'_{k \text{ расч}})^2 w_1$ в выражении (2.21). Значение минимизируемой функции F получается путем суммирования остаточных сумм квадратов отклонений по всем длинам волн света.

На печать выводится следующая информация: рассчитанные значения K , их стандартные отклонения и коэффициенты корреляции, абсолютные и относительные отклонения экспериментальных величин A от рассчитанных, равновесные составы растворов, значение F в точке минимума, ϵ - молярные коэффициенты поглощения изучаемых частиц, их стандартные отклонения.

Потенциометрия и спектрофотометрия наиболее широко применяются при изучении равновесий в растворах, однако каждый из этих методов в отдельности при изучении сложной системы может оказаться недостаточным и чувствителен. Так рН-метрические измерения теряют чувствительность в сильно кислой и сильно щелочной областях, а спектрофотометрические данные не позволяют получать надежные результаты при изучении устойчивости отдельных комплексных форм, если их спектральные характеристики близки (вырождение системы уравнений (2.22)), и при высокой устойчивости окрашенных комплексных частиц (эффект "малых разностей" [3]). Спектрофотометрия и потенциометрия могут дополнять друг друга при совместной обработке данных, полученных этими методами. Используемый нами подход к обработке экспериментальных данных позволяет сравнительно легко это сделать. В программе FTRN осуществляется расчет $\lg K$ реакций и ϵ частиц путем минимизации функции вида:

$$= \sum_k \sum_l (A'_{k \text{ эксп}} - A'_{k \text{ рассч}})^2 w'_1 + \sum_l (pC_{\text{инд, эксп}} - pC_{\text{инд, рассч}})^2 w_1 \quad (2.23)$$

Эта функция является суммой функций (2.16) и (2.21). На принципиальную возможность такого подхода к обработке данных спектрофото- и рН-метрических измерений указывает В.Н.Кумок [122], но пишет, что по сведениям такой подход еще не применялся. Действительно, в случае относительно простых систем возможно такое предварительное преобразование экспериментальных данных, при котором отпадает необходимость в итерационной процедуре поиска констант. Например, при определении рК индикатора методом А - рН предварительные преобразования упрощают задачу настолько, что излишними становятся даже подробные сведения об аналитических концентрациях веществ [122]. Однако для сложных систем предварительные преобразования экспериментальных данных, упрощающие вычисления констант равновесия, могут быть сделаны далеко не всегда. Кроме того, преобразования экспериментальных данных осложняются необходимостью учета переноса ошибок от экспериментальных величин к величинам, полученным в результате преобразований, особенно если экспериментальные величины коррелированы.

В разработанной нами программе FTRH, основанной на минимизации функции вида (2.23), нет принципиальных ограничений на сложность и полноту изученности системы.

Программы PHMETR, FTMT, FTRH отлаживались и испытывались на примерах хорошо изученных систем с надежными экспериментальными данными. В качестве таких тестовых данных мы использовали результаты классических работ Бьеррума [62] по изучению комплексообразования ионов меди, цинка и никеля с аммиаком. В процессе испытания программ для дальнейшего применения были выявлены некоторые общие принципы

иска наиболее вероятной стехиометрической схемы равновесий в системе (адекватной эксперименту модели). Кратко их можно сформулировать следующим образом:

1) Моделирование системы следует начинать с наиболее простой стехиометрической гипотезы.

2) Усложнение стехиометрической схемы заканчивается, когда отклонения экспериментальных от рассчитанных по модели значений измеряемого свойства не превышают погрешности его измерений. При этом рассчитанные молярные свойства частиц или реакций (ε , ΔG° и др.) должны иметь физико-химический смысл. Например, молярные коэффициенты поглощения не должны быть отрицательными или иметь нереально большие значения.

3) Для проверки отсутствия локальных минимумов минимизируемой функции следует проводить несколько проверочных расчетов с другими начальными приближениями искомых параметров.

4) Необходима проверка на наличие альтернативных стехиометрических схем, то есть схем, одинаково удовлетворительно моделирующих систему. При обнаружении альтернативных моделей необходим анализ возможных путей дискриминации неверных моделей, например, путем расширения плана эксперимента. Если в рамках данного метода выбор наиболее вероятной модели невозможен, следует привлекать данные других методов и теоретические и эмпирические представления для аналогичных систем.

Кроме описанных выше программ обработки данных с целью определения констант равновесия и молярных характеристик частиц мы использовали также программу для определения числа поглощающих свет частиц в растворе TRIANG, разработанную авторами [11]. Программа TRIANG основана на определении ранга матрицы оптических плотностей раство-

ов с различными соотношениями концентраций компонентов.

$$A = \begin{vmatrix} A_{\lambda_1 1} & A_{\lambda_1 2} & \dots & A_{\lambda_1 M} \\ A_{\lambda_2 1} & A_{\lambda_2 2} & \dots & A_{\lambda_2 M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{\lambda_N 1} & A_{\lambda_N 2} & \dots & A_{\lambda_N M} \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

- число длин волн света, M - число растворов.

Матрица A может быть представлена в виде произведения матрицы E олярных коэффициентов поглощения (ϵ) частиц на матрицу их равновесных концентраций C и длину кюветы l

$$A = E \cdot C \cdot l \quad (2.25)$$

$$= \begin{vmatrix} \epsilon_{\lambda_1 1} & \epsilon_{\lambda_1 2} & \dots & \epsilon_{\lambda_1 K} \\ \epsilon_{\lambda_2 1} & \epsilon_{\lambda_2 2} & \dots & \epsilon_{\lambda_2 K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \epsilon_{\lambda_N 1} & \epsilon_{\lambda_N 2} & \dots & \epsilon_{\lambda_N K} \end{vmatrix}; \quad C = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{21} & \dots & C_{M1} \\ C_{12} & C_{22} & & C_{M2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{1K} & C_{2K} & & C_{MK} \end{vmatrix}$$

- число частиц, поглощающих свет, C_{ij} - равновесная концентрация j -ой поглощающей свет частицы в i -том растворе. В теории матриц доказывается, что ранг матрицы произведения не может превышать ранга ни одной из матриц сомножителей:

$$r(A) < \min\{ r(E), r(C) \} \quad (2.26)$$

ражение (2.26) представляет собой неравенство лишь при специальном выборе элементов матриц-сомножителей. Во всех практических задачах, связанных с анализом больших массивов экспериментальных данных, выражение (2.26) рассматривают как равенство [138]. Достаточно, что число изученных растворов и число исследованных длин или заведомо больше числа поглощающих свет частиц, то есть $N < M <$

Если в всех K поглощающих свет частиц линейно независимы, или же линейно независимы равновесные концентрации этих частиц, то $r(A) = K$

число поглощающих свет частиц равно рангу матрицы оптических плотностей. В общем случае линейно независимыми могут быть молярные коэффициенты поглощения только K' частиц ($K' < K$), или же равновесные концентрации K'' частиц ($K'' < K$). Тогда $r(A) = \min\{K', K''\} < K$. Таким образом, в общем случае ранг матрицы оптических плотностей позволяет оценить только нижнюю границу числа поглощающих свет частиц в растворе [138].

Задача определения ранга матрицы, образованной экспериментальными величинами, осложняется необходимостью учета оказывающего влияния погрешностей эксперимента на ранг матрицы. В основе программы TRIANG, приведенной в [111], лежит достаточно простой способ определения ранга матрицы оптической плотности с учетом погрешностей эксперимента, предложенный Уоллесом и Катцем [139].

Матрица оптических плотностей A преобразуется к треугольному виду по методу исключения Гаусса: $A'_{ij} = A_{ij} - (A_{i1}/A_{11}) \cdot A_{1j}$, где A_{11} - наибольший (главный) элемент матрицы A . Соответствующая матрице A матрица погрешностей этих величин S преобразуется с учетом закона распространения погрешностей (формула (2.15)):

$$S'_{ij} = \left[S_{ij}^2 + \left[S_{1j} \cdot \frac{A_{11}}{A_{11}} \right]^2 + \left[S_{11} \cdot \frac{A_{1j}}{A_{11}} \right]^2 + \left[S_{11} \cdot \frac{A_{11} \cdot A_{1j}}{A_{11}^2} \right]^2 \right]^{1/2}$$

Следует отметить, что в [111] эта формула на стр. 315 приведена с ошибкой - третье слагаемое правой части дано как $(S_{11} \cdot A_{1j}/A_{11})^2$. Это не опечатка, так как неверный сомножитель A_{1j} повторяется и в тексте программы на стр. 318.

После полного преобразования матриц A и S проводится сравнение диагональных элементов. Ранг матрицы A равен числу ее диагональных элементов A_{jj} , которые втрое превышают соответствующие элементы матрицы S . Применяемый нами вариант программы TRIANG приспособлен для обработки данных, полученных на спектрофотометре СФ-26 с цифро-

ой регистрацией коэффициента светопропускания. Исходные данные вводятся в виде матрицы коэффициентов светопропускания T , которая преобразуется в матрицу A . Элементы матрицы A рассчитываются как $- \lg T$. По паспортным данным прибора СФ-26 погрешность измерения T (ΔT) принимается постоянной во всем интервале T от 0 до 1. Элементы матрицы S рассчитываются по формуле: $S = dA = 0,43429 dT/T$. Обычно величина dT точно не известна, поэтому проверяется некоторый интервал возможных погрешностей T . Анализ результатов расчетов позволяет сделать вывод о наиболее вероятном минимальном числе поглощающих свет частиц в системе. Обработка спектрофотометрических данных по программе TRIANG применялась нами как вспомогательный метод, дающий информацию для выбора наиболее вероятной модели системы при обработке данных потенциометрического и калориметрического методов.

Разработанный пакет универсальных программ и созданные на его основе программы RRSU, PHMETR, HEAT, FTMT, FTRH широко используются в ряде кафедр Ивановского химико-технологического института (аналитической химии, общей химической технологии, технологии электрохимических производств и др.), на кафедре аналитической химии Ивановского Госуниверситета. Имеется информация об использовании программ на кафедрах общей химии Уральского Политехнического института, органической химии Калининского Госуниверситета, в Краснодарском политехническом институте, в Казахском Госуниверситете, в производственном объединении "Эра" г. Пенза. На основе программы RRSU создана методическая разработка по применению ЭВМ при изучении курса аналитической химии [140], разработан и читается курс для студентов химфака Ивановского Госуниверситета. В 1993 г. через издательство "Вышая школа" опубликовано учебное пособие "Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах" [141].

Список литературы.

1. Роберти Ф. Термодинамика образования комплексов ионов металлов в растворах // Современная химия координационных соединений. - М.: Изд-во иностр. лит., 1963. - 445 с.
2. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. - М.: Мир, 1989. - 413 с.
3. Релеванцев В.И., Пещеницкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. - Новосибирск: Наука, 1978. - 256 с.
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. - М.: Химия, 1988. - 544 с.
5. Дэвис Д.Н., Рендал М. Химическая термодинамика. - Л.: Госхимиздат, 1936. - 532 с.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.
7. Кумок В.Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. - Томск: Изд-ва Томского ун-та, 1977. - 230 с.
8. Biedermann G. Sillen L.G. Studies on the hydrolysis of metal ions. IV. Liquid junction potentials and constancy of activity factors in $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ ionic medium // Ark. Kemi. - 1953. - N 5. - P.425.
9. Devis C.W. The extend of dissociation of the salts in water. Part VIII. An equation of the mean ionic coefficient of an electrolyte in water and a revision of the dissociation constants of some sulphates // J. Chem. Soc. - 1938. - P. 2093.
10. Васильев В.П. Приближенный расчет термодинамических констант нестойкости комплексных соединений // Журн. теорет. и эксперим. химии. - 1966. - С. 353.
11. Хартли Ф., Бергес К., Олжок Р. Равновесия в растворах. - М.: Мир,

1983. - 360 с.

12. Христинсен Дж. Дж., Изаат Р. М. Термохимия растворов неорганических соединений // Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. - М.: Мир, 1970. - С. 15-28.
13. Gerney R.W. Ionic processes in solution. - N.Y.; L.: McGraw-Hill, 1953. - 273 p.
14. Васильев В. П., Ясиновский Ф. Н. Уравнение для пересчета тепловых эффектов на нулевую ионную силу // Журн. неорганич. химии. - 1978. - Т. 23, N 3. - С. 579-584.
15. Комплексообразование в неводных средах / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, А. В. Агафонов и др. - М.: Наука, 1989. - 256 с.
16. Adamson A.W. A proposed approach to the chelate effect // J. Amer. Chem. Soc. - 1954. - V. 76, N 6. - P. 1578.
17. Миронов Е. Е., Исаев И. Д. Введение в химию внешнеферных комплексных соединений металлов в растворах. - Красноярск: Краснояр. ун-т, 1986. - 312 с.
18. Кобозев Н. И. О некоторых правильностях в энтропии химической связи // Журн. физ. химии. - 1948. - Т. 22, - С. 1002.
19. Васильев В. П., Васильева В. Н. Энтропия галогенидных комплексов в газовой фазе // Журн. физ. химии. - 1963. - Т. 37, - С. 1089.
20. Васильев В. В., Коаловский Е. В., Мокеев А. А. Термодинамика реакций образования галогенидных комплексов ртути(II) в водном растворе // Журн. неорганич. химии. - 1980. - Т. 25, N 7. - С. 1765.
21. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984. - 272 с.
22. Васильев В. П., Васильева В. Н. Приближенная оценка основных факторов, влияющих на ΔS_r и ΔS реакций комплексообразования в растворе // Журн. физ. химии. - 1971. - Т. 45, N 3. - С. 564.

С. 2227.

58. Марьина Т.Б. Термодинамическое исследование оксиэтилидендифосфоновой кислоты и ее комплексов с Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в водном растворе. : Дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 - Иваново, 1983.
59. Васильев В.П., Козловский Е.В., Марьина Т.Б., Летягина Р.Н. Термодинамика моноядерных комплексов ОЭДПК с Zn(II) в водном растворе // Журн. неорганич. химии. - 1987. - Т.32. - С.1916.
60. Васильев В.П., Козловский Е.В., Хоченкова Т.Б., Костюшина И.Е. Термодинамика реакций комплексообразования оксиэтилидендифосфоновой кислоты с Cu(II) в водном растворе. // Журн. неорганич. химии. - 1989. - Т.34. - С.376.
61. Васильев В.П., Козловский Е.В., Хоченкова Т.Б. Термодинамика моноядерных комплексов ОЭДПК с никелем(II) в водном растворе // Журн. физич. химии. - 1989. - Т.63. - С.1193.
62. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. - М.: Иностран. лит., 1961. - 308 с.
63. Schwarzenbach G. The chelate effect // Helv. Chim. Acta. - 1952. - V.35. - P.2344.
64. Adamson A.W. A proposed approach to the chelate effect // J. Amer. Chem. Soc. - 1954. - V.76, N 6. - P.1578.
65. Яцмирский К.Б. Хелатный, полихелатный и макроциклический эффекты // Теоретич. и эксперим. химия. - 1980. - Т.16, N 1. - С. 34.
66. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1985. - 455 с.
67. Кукушкин Ю.Н. Правило циклов Л.А.Чугаева // Коорд. химия. - 1977. - Т.3, N 8. - С.1117.
68. Чугаев Л.А. Избранные труды. - М.: Изд-во АН СССР, 1954, Т.1, 640 с.
69. Шорманов В.А. Влияние сольватации реагентов на термодинамические

- verzenates (EDTA) // Nature. - 1964. - V. 201. - P. 389.
117. Дятлова Н.М., Фридман А.Я., Барханова Н.Н. Образование смешанных бидентатных соединений кадмия с этилендиаминтетраацетат-ионом и этилендиамином, глицином и оксалатом в растворе // Журн. неорганич. химии. - 1974. - Т. 19. - С. 1741.
118. Дятлова Н.М., Фридман А.Я., Барханова Н.Н. Влияние дентатности и основности лигандов на устойчивость в растворе смешанных двудентных соединений этилендиаминтетраацетатов меди // Журн. неорганич. химии. - 1974. - Т. 19. - С. 1318.
119. Полякова И.Я., Фридман А.Я., Дятлова Н.М. Образование бигетеронуклеарных соединений нитрилтриацетатов металлов на основе этилендиаминтетраацетат-иона в водном растворе // Координац. химия. - 1985. - Т. 11. - С. 1468.
120. Калачев Е.Н. Термодинамические свойства смешаннолигандных комплексных соединений на основе комплексонов в растворе.: Диссертация на соискание канд. хим. наук. 02.00.04. - Иваново, 1984.
121. Чистякова Г.В. Термодинамика комплексных соединений сложного состава Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} с $Edta^{4-}$, Nta^{3-} , Ida^{2-} , gl^{-} , NH_3 и en в водном растворе.: Диссертация на соискание канд. хим. наук: 02.00.04. - Иваново, 1987.
122. Щербакова Э.С. Методы определения констант равновесия и физико-химических параметров комплексных соединений // Математические вопросы исследования химических равновесий. - Томск: Изд-во Томского ун-та, 1978. - с. 67.

122. Кумок В.Н. Практика решения обратных задач при исследовании химических равновесий // Математические проблемы химической термодинамики. - Новосибирск: Наука, 1980. - с.72.
123. Щербанова Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н. Общий метод обработки с помощью ЭВМ результатов физико-химического исследования комплексных соединений в растворах // Математика в химической термодинамике. - Новосибирск: Наука, 1980. - с.119.
124. Крамер Г. Математические методы статистики. - М.: Мир, 1975.
125. Бородин В.А., Васильев В.П., Коаловский Е.В. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах // Математические задачи химической термодинамики. - Новосибирск: Наука, 1985. - с.219.
126. Бугаевский А.А., Дунай В.А. Расчет равновесного состава и связанных с ним величин на цифровых вычислительных машинах // Журн. аналитич. химии. - 1971. - Т.26, № 2. - С.205.
127. Бугаевский А.А., Дунай В.А. Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на электронных вычислительных машинах // Журн. аналитич. химии. - 1971. - Т.26, № 2. - С.205.
128. Бугаевский А.А. Модификация алгоритмы Крунга для расчета равновесий в растворах // Математические вопросы исследования химических равновесий. - Томск: Изд-во Томского ун-та, 1978. - с.4.
129. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций // Математика в химической термодинамике. - Новосибирск: Наука, 1980. - с.20.
130. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Развитие метода Бринкли для решения различных прямых и обратных задач равновесной химии // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. - с.36.

131. Brinkley S.R.Jr. Calculation of the chemical composition of systems of many constituents // J. Chem. Phys. - 1947. - V.15, N 2. - P.107.
132. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. - М.: Мир, 1975. - 534 с.
133. Уайльд Дж. Методы поиска экстремума. - М.: Наука, 1967.
134. Худсон Д. Статистика для физиков. - М.: Мир, 1970. - 296 с.
135. Бородин В.А., Коаловский Е.В., Васильев В.П. Обработка результатов потенциометрического исследования комплексообразования в растворах на ЭЦМ // Журн. неорг. химии. - 1986. - Т.31, N 1. - С.10.
136. Бородин В.А., Коаловский Е.В., Васильев В.П. Обработка результатов калориметрических измерений на ЭЦМ при изучении сложных равновесий в растворах // Журн. неорг. химии. - 1982. - Т.27, N 9. - С.2169.
137. Васильев В.П., Коаловский Е.В., Бородин В.А. О расчете теплот теплот комплексообразования из калориметрических данных // Журн. неорг. химии. - 1988. - Т.33, N 4. - С.1047.
138. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. - Л.: Химия, 1986. - 200 с.
139. Wallace R.M., Katz S.M. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent system // J. Phys. Chem. - 1964. - V.68, N 12. - P.3890.
140. Коаловский Е.В., Васильев В.П. Расчеты в аналитической химии с применением ЭЦМ. Методическая разработка. - Иваново: Ивановский химико-технологический институт, 1985.
141. Васильев В.П., Бородин В.А., Коаловский Е.В. Применение ЭЦМ в химико-аналитических расчетах. - М.: Высшая школа, 1993. - 112 с.
142. Никулин Н.В., Назаров А.С. Радиоматериалы и радиокомпоненты. -