**Нечто вроде ТЗ**

До того, как приступать к созданию программы для расчета констант равновесия, по моему убеждению, следует сначала разработать программу для расчета равновесных концентраций реагентов. Это оправдано по двум причинам: 1) такая программа будет являться важной частью программы для расчета констант равновесия; 2) такая программа будет являться ценной самой по себе, поскольку она будет использоваться в целях математического планирования эксперимента.

Принципиальная блок-схема программы для расчета равновесных концентраций имеет следующий вид:

Начало работы

Начало работы

А именно: математическая модель исследуемых равновесий, логарифмы констант равновесия, общие концентрации частиц базиса

Ввод данных

Расчет равновесных концентраций

Вывод данных

А именно: рассчитанные равновесные концентрации и/или степени превращения веществ

Конец работы

Расчет методом Ньютона или аналогичным, применяемым для трансцендентных уравнений

1. **Начало работы**
2. **Ввод данных**

Равновесные реакции в системе задаются набором уравнений вида:

 (1),

*i* = 1, 2, 3, …, N

где:

*Bj* – символ *j*-той частицы, совокупность которых называется *базисом*. ВАЖНО: *Bj* – не переменная, а просто обозначение базисной частицы.

*Ai* – символ *i*-того продукта реакции. ВАЖНО: *Ai* – не переменная, а просто обозначение реакции.

*νij*– стехиометрический коэффициент перед *j*-той базисной частицей в реакции получения *i*-того продукта реакции. И это уже таки переменная. Если *j*-тая базисная частица не участвует в реакции образования *i*-того продукта, *νij* в этом случае приравнивается к 0. В случае, если базисная частица расходуется в *i*-той реакции, ее стехиометрический коэффициент должен быть положительным. Если базисная частица образуется в *i*-той реакции, ее стехиометрический коэффициент должен быть отрицательным.

Базисных частиц всего *M*.

Стехиометрические коэффициенты образуют матрицу, в которой будет *N+M* строк (*N* продуктов реакции + первые *M* строк матрицы, отражающие формальные реакции базисных частиц) и *M* столбцов (по числу частиц базиса).

ПРИМЕР:

Имеем систему реакций, в которой существуют три базисные частицы R1, R2, R3 (т.е. *M* = 3), образующие три продукта реакции P1, P2, P3 (т.е. *N* = 3) в соответствии со следующими реакциями:

R1 + R2 = P1;

R2 + R3 = P2;

2R2 + R3 = P3.

В этом случае, стехиометрическая матрица будет выглядеть следующим образом:

1 0 0

0 1 0 *M* формальных реакций частиц базиса

0 0 1

1 1 0

0 1 1 *N* реакций получения продуктов

0 2 1

*M* столбцов

Таким образом, пользователь должен ввести число частиц базиса *M*, совокупное число реакций *M+N,* стехиометрические коэффициенты для *N* реакций. Первые *M* строк матрицы программа должна заполнить самостоятельно.

После этого пользователь должен ввести логарифмы констант равновесия для *N* реакций получения продуктов. ВАЖНО: для *M* формальных реакций частиц базиса, lg K приравниваются к 0. Это должна делать сама программа.

После этого пользователь должен ввести число рассчитываемых растворов *K*.

После этого пользователь для каждого раствора – от первого до *K*-того – должен ввести общие концентрации частиц базиса – от первой до *M*-ной. ВАЖНО: у пользователя должна быть возможность отметить, являются ли концентрации какой-либо базисной частицы (либо нескольких) *общими или равновесными*. В зависимости от этого несколько изменится расчет равновесного состава.

Итого получается, что входными данными являются: матрица стехиометрических коэффициентов; вектор значений lg K; матрица общих концентраций частиц базиса, имеющая M столбцов (по числу базисных частиц) и K строк, где K – число рассчитываемых растворов.

Крайне желательной является возможность сохранения введенных данных в виде отдельных файлов, например, с расширением .dat или .txt. А также возможность их загрузки и использования в качестве инпута.

На этом ввод данных завершен.

1. **Расчет равновесных концентраций**
   1. Случай, когда все введенные концентрации базисных частиц являются *общими*

Равновесные концентрации ai (это переменная!) продуктов реакции Ai (а это просто обозначение продукта реакции! – см. п. 1) рассчитываются по формуле:

 (2),

где:

ln Ki – натуральный логарифм константы равновесия реакции получения i-того продукта. ВАЖНО: здесь фигурирует именно *натуральный* логарифм, а в п.1 вводятся *десятичные*. Поэтому программа должна автоматически переходить от основания десятичного логарифма к *e* после ввода данных.

bj – равновесная концентрация базисной частицы Bj.

Поскольку равновесные концентрации bj неизвестны, необходимо совместно решить уравнения материального баланса по базисной частице и действующих масс. Выглядит это объединенное уравнение следующим образом:

 (3),

l = 1, 2, 3…, M

ВАЖНО: стехиометрический коэффициент до символа экспоненты имеет индексы *il*.

Систему уравнений (3) необходимо решить относительно ln bj. В старой программе решение осуществлялось итерационным методом Ньютона. Возможно, в современных языках программирования метод Ньютона (как и другие методы решения трансцендентных уравнений, напр. метод Левенберга-Макгвардта и проч.) уже реализованы в виде отдельных подпрограмм/библиотек. Если нет, то метод Ньютона был реализован следующим методом. Вектор новых приближенных значений ln bj находят по формуле:

 (4),

где:

р – номер итерации,

t(p) – вектор демпфирующих множителей,

g – вектор невязок уравнений (3), 

W – матрица Якоби системы (3), элементы которой вычисляются по формуле 

Итерационный процесс продолжается, пока не начнет выполняться условие , где ε – наперед заданная точность решения.

КОММЕНТАРИЙ: я не знаю, откуда брался вектор демпфирующих множителей. Никаких указаний на этот счет в рукописи не имеется. Я подозреваю, что все элементы этого массива просто приравнивались к 1.

В старой программе осуществлялась проверка ошибок по двум параметрам. При числе итераций > 100 проверяется погрешность расчета ln bj. Если она превышает 0,001, то формируется признак ошибки 1. В случае, когда она меньше 0,001или если заданная погрешность ε (а именно, 10-6) была достигнута за число итераций, меньшее 100, проверяются величины невязок gl. Если максимальная величина gl превышает 0,0001, то формируется признак ошибки 2.

КОММЕНТАРИЙ: физический смысл этих действий по поиску ошибок остается для меня загадкой. Кроме того, автор сам же указывает, что ни разу в своей практике он не столкнулся ни с ошибкой 1, ни с ошибкой 2. Вероятно, этим этапом можно пренебречь.

На этом заканчивается расчет равновесных концентраций.

* 1. Случай, когда одна или несколько введенных концентраций базисных частиц являются *равновесными*

Это упрощает расчет по сравнению с описанным в 2.1. Введенные концентрации базисных частиц, отмеченные как равновесные, просто подставляются в ур-я (2) и (3) как известные величины.

1. **Вывод данных**

Результатами расчет являются равновесные концентрации *M* базисных частиц, *N* продуктов реакции в *K* растворах. Рекомендованной формой вывода информации является, таким образом, таблица, содержащая *K* строк, отвечающим *K* разным наборам общих концентраций частиц базиса, и *M+N* столбцов, соответствующих всем базисным частицам и продуктам реакции. ВАЖНО: выводиться должны сами величины равновесных концентраций, а не их натуральные логарифмы! Концентрации должны иметь 5 значащих цифр после десятичной точки. Должен поддерживаться формат представления данных в виде степеней основания 10, например 1.95671·10-8.

Кроме того желательно предусмотреть функцию вывода *выхода* продукта реакции относительно базисной частицы. Выход рассчитывается по формуле:

 (5),

где:

*α* – выход продукта реакции;

*ai* – равновесная концентрация i-того продукта реакции;

*СBj* – общая концентрация базисной частицы номер j;

*νij* – стехиометрический коэффициент

Чтобы увидеть данные по выходу продукта, пользователь должен ввести номер продукта и номер базисной частицы. Рекомендуемая форма представления информации – таблица и/или график в координатах α *vs.* pCBj, где pCBj = - lg CBj. ВАЖНО: желательно предусмотреть возможность одновременного выведения выходов нескольких продуктов реакции относительно одной и той же базисной частицы. Представленные выходы должны иметь 2 цифры после десятичной точки.

Крайне желательно, чтобы при выводе данных отображались также исходные данные, т.е. стехиометрическая матрица, логарифмы констант равновесия, начальные концентрации реагентов. Должна быть предусмотрена возможность сохранения результатов в отдельный файл в формате .dat или .txt и т.д.

**Замечание по интерфейсу ввода:** Программы, с которыми я имел дело, допускают либо последовательный ввод всех данных через командную строку, либо подготовку специального лог-файла (в NotePad++), содержащего все требуемые величины. Командная строка не очень удобна, если нужно вводить десятки величин. Поэтому возможность подготовки файлов с заданием крайне рекомендуется. Возможен третий вариант, хотя, вероятно, он наиболее сложен для практической реализации. Было бы здорово, если бы программа предлагала пользователю заполнить следующую таблицу:

|  |  |
| --- | --- |
| Уравнение реакции | lg K |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Реакция в таблице должна быть записана в формальном виде, например **2**”symbol\_1” + “symbol\_2” = **3**”symbol\_3”. При этом на месте обозначений ”symbol\_1”, “symbol\_2”, ”symbol\_3” могут быть любые совокупности латинских букв. При этом одинаковая совокупность латинских букв, используемая в разных строках, должна восприниматься программой как *одно и то же вещество*. Стехиометрические коэффициенты выделены полужирным. Запрещено использовать цифры в обозначении веществ во избежание путаницы со стехиометрическими коэффициентами. При этом, программа сама выбирает набор базисных частиц, «рассматривая» левые части уравнений реакций и составляет стехиометрическую матрицу. Если базисная частица встречается в правой части одного из уравнений, программа должна умножить стехиометрический коэффициент для этой частицы в этом уравнении на -1.

Рассчитанная стехиометрическая матрица должна демонстрироваться пользователю после завершения ввода всех реакций (может, по нажатию какой-нибудь клавиши/иконки/ввода команды). После этого пользователь может перейти ко вводу общих концентраций частиц базиса, т.е. другой таблицы, которая генерируется в зависимости от данных введенных на предыдущем этапе.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | “Basis\_symbol\_1” | “Basis\_symbol\_2” | … | “Basis\_symbol\_M” |
| Общая концентрация |  |  |  |  |

При этом, количество рассчитываемых точек определяется программой автоматически – сколько введешь строк общих концентраций на этом этапе, столько будет и в выдаче.

При этом, у пользователя должна быть возможность для каждой базисной частицы переключаться между вариантами ввода общей концентрации либо равновесной концентрации. Вариант «общая концентрация/равновесная концентрация» должен относиться либо к столбцу, либо к отдельной ячейке, но не к строке!

**Замечание по расчету равновесного состава:** поскольку задача, фактически, сводится к решению системы трансцендентных уравнений, я полагаю, что для нее может быть применен любой подходящий метод. Не только метод Ньютона. Поскольку на современных ЭВМ программа потребляет весьма малое количество ресурсов (старая программа выполняет расчет за доли секунды), оптимизация метода с целью экономии машинного времени не является актуальной.