**Нечто вроде ТЗ для программы оценивания констант равновесия по экспериментальным данным (потенциометрия)**

Принципиальная блок-схема программы для расчета констант равновесия имеет следующий вид:

4. Расчет вел-ны минимизационной функции

1. Ввод данных

3. Расчет Е0 и В

2. Расчет равновесных концентраций

6. Изменение lg Ki

5. Fmin найден?

Да

7. Расчет погрешностей параметров

8. Вывод данных

1. **Ввод данных**

Входными данными являются:

а) стехиометрическая матрица *νij* размерностью *MxN*, где *M* – число частиц базиса, *N* – число реакций с их участием (число продуктов реакции); *i* – номер реакции, *j* – номер базисной частицы

б) вектор *lg Ki* размерностью *N*;

в) матрица общих концентраций частиц базиса *C(Bjk)* размерностью *MxK*, где *K* – число исследуемых растворов, *k* – номер раствора.

Это те же самые данные, что были в задаче расчета равновесного состава. Дальше отличия.

г) вектор экспериментальных величин ЭДС Ek длиной *K*, где *K* – количество растворов (точек титрования). Для ЭДС неприменимы аналоги длин волн, потому она вектор, а не матрица.

д) вектор абсолютных погрешностей измерения оптических плотностей растворов *δЕk* размерностью *K*;

e) важные скаляры, которыя играю ту же роль, что в предыдущей задаче – молярные коэффициенты светопоглощения. А именно, это «нулевая ЭДС» E0 и Нернстовский наклон B. Необходимо предусмотреть возможность и расчета и вывода этих величин в конце, и задания пользователем этих величин как постоянных. Ну, также, как это было для коэффициентов светопоглощения.

ж) важные скаляры, относящиеся к алгоритму минимизации, но ты это уже сделал.

Кроме того, пользователь должен отметить:

1. Какие константы *lg Ki* необходимо оптимизировать (остальные при этом в дальнейших расчетах варьироваться не будут!);
2. Нужно ли рассчитывать величины Е0 и В или пользователь их задает, как известные.
3. **Расчет равновесных концентраций**

Это мы уже умеем делать. Здесь работает та программа, которую ты уже создал.

1. **Расчет нулевой ЭДС и Нернстовского наклона**

ВАЖНО! Специфика метода потенциометрии заключается в том, что наши величины ЭДС чувствительны к концентрации только \*одного\* из веществ, присутствующих в растворе, будь то ионы водорода, ионы металла или еще какие-нибудь вещества.

Экспериментально измеренные величины ЭДС связаны с нулевой ЭДС, Нернстовским наклоном и равновесной концентрацией аналита через уравнение Нернста:

(1),

При *K* растворах у нас получается система *K* линейных уравнений с 2 неизвестными – E0 и В.

Решать систему уравнений вида (1) следует методом наименьших квадратов:

*X* = (*ӐWA*)-1·*ӐWY* (2),

где *X* – вектор искомых параметров (в нашем случае, это величины Е0 и В), *А* – матрица коэффициентов условных уравнений (перед Е0 коэффициент завсегда равен 1, а перед В – ln*Сk*), *Y* – вектор экспериментальных величин (в нашем случае это *Е*), Ӑ означает, что матрицу А транспонировали, *W* – весовая диагональная матрица, элементы главной диагонали которой определяются как:

 (3),

где *s2k* – дисперсия *Еk*.

Поскольку величины *δЕk*, введенные пользователем в п. 1д, чаще всего представляют собой стандартные отклонения величины *Еk*, то *s2k* = (*δЕk*)2.

Потенциометрические измерения, как правило, равноточны. Поэтому для всех *K* растворов следует ожидать одинаковых значений *δЕk*. Впрочем, следует оставить пользователю возможность вводить разные величины погрешности измерения ЭДС.

ПРИМЕЧАНИЕ. В старой программе возможности вычислять Е0 и В не было, их нужно было определять из независимого эксперимента, что меня всегда угнетало. Не то, чтобы я был настолько ленив, просто будет очень славно, если появится опция выбора – считать эти параметры или подставить определенные заранее.

1. **Расчет величины минимизационной функции**

Минимизируемая функция имеет вид:

 (4),

где экспериментальные значения ЭДС вводит пользователь в п. 1г, а расчетные величины ЭДС получаются по уравнению (1) при подстановке в него корней (величин Е0 и В), найденных МНК в п. 3. Фактически, минимизационная функция представляет собой сумму квадратов невязок в системе линейных уравнений (1). Величины *wl*представляют собой весовые множители – обратные дисперсии величин Е (см. п.3, уравнение (3)). КЕВ, впрочем, в другом месте указывает, что в случае равноточных измерений данные величины могут быть приравнены к 1 (видимо, оттого, что в этом случае мы умножаем квадраты разности на одно и то же число, что не имеет особого смысла).

1. **Проверка минимума Fmin**

Проверка минимума и вариация искомых констант производится полностью аналогично уже сделанной тобой программе.

**7. Расчет погрешностей оптимизированных параметров**

В блоке оценки погрешностей рассчитывает ковариационная матрица случайных ошибок:

 (5),

где Fmin – найденное значение минимума минимизационной функции, М – число степеней свободы (будем считать, что наши измерения равноточны, тогда М определяется как число независимых и одинаково распределенных измерений минус число независимых переменных, т.е. в нашем случае, это будет *K*-*u*, где *K* – число растворов, *u* – число оптимизируемых констант, U – матрица Якоби, в которой будет *K* строк (по числу независимых измерений, сиречь, растворов) и *u* столбцов (по числу оптимизируемых констант) вида:

| *dЕ1/d lg Kq* … *dЕ1/d lg Kz* |

| … … … | (6),

| *dЕK/d lg Kq* … *dЕK/d lg Kz*|

Частные производные – элементы Якобиана – рассчитываются конечно-разностным методом согласно (7):

 (7),

В уравнении (7) вычисляются значения Еk при значениях оптимизированных констант плюс и минус заданная наперед погрешность расчета констант (см. п. 1ж – важные скаляры).

В этом же блоке необходимо провести проверку чувствительности минимизационной функции F к параметрам *lg Ku*. Если выполняется условие:

(8),

то необходимо вывести на экран оповещение о нечувствительности минимизационной функции к параметру *lg Ku*. Кроме того, если F’ или F’’ меньше, чем F(lg K1; …; lg Ku; …; lg KN), то необходимо вывести на экран сообщение, что минимум F не найден.

Диагональные элементы ковариационной матрицы (5) будут представлять собой дисперсии оптимизируемых параметров. Таким образом, стандартные отклонения искомых констант lg Ku будут рассчитываться как:

 (9),

В случае одновременной оптимизации более, чем одной константы равновесия, недиагональные элементы ковариационной матрицы:

 (10),

дают возможность рассчитывать коэффициенты парной корреляции искомых параметров lg Ku:

 (11),

Если все было выполнено правильно, то коэффициенты корреляции должны принимать значения из отрезка [-1;1]. Смысл коэффициентов корреляции в том, что если он близок к 1 по абсолютной величине, две данных оптимизируемых константы, фактически, не были определены независимо друг от друга. Могут быть получены только сведения об их линейной комбинации. При неверном выборе экспериментального плана константы сильно коррелированы для случая одновременного расчет констант протонирования и комплексообразования лиганда, ступенчатые константы комплексообразования, реакции конкурирующего комплексообразования и т.д. Таким образом, информация о коэффициентах корреляции является важной для исследователя и должна выводиться на экран.

**8.** **Вывод данных**

После завершения расчета, на экран должны выводиться следующие значения:

А) Рассчитанные при помощи уже оптимизированных констант равновесия величины равновесных концентраций;

Б) Рассчитанные при помощи уже оптимизированных констант равновесия значения ЭДС и их отклонения от экспериментальных значений (абсолютное и относительное)

ВАЖНО! В старой программе выводятся (ты сам увидишь в файлах) не ЭДС, а pCk аналита, т.е. показатель концентрации аналита. Это:

pCk = - lg Ck (12),

ЭДС связана с этой загадочной величиной соотношением:

 (13).

На мой взгляд, нет принципиальной разницы, в чем работать.

В) Сумма квадратов отклонений и значение Fmin;

Г) Оптимизированные значения lg Ku вместе со стандартными отклонениями. Например, lg K(7) = 10.48±0.52

Д) Если были оптимизированы несколько констант, должны выводиться коэффициенты парной корреляции.

Е) Рассчитанные при помощи уже оптимизированных констант равновесия значения Е0 и В. Для n-электронного окислительно-восстановительного процесса В, в теории, должен быть равен 0,0592/n, но на практике величина Нернстова наклона зависит от общей работоспособности потенциометрической установки, добротности стабилизатора, используемого растворителя и фазы Луны, так что бывает всякое.

Ж) Если минимизационная функция не чувствительна к к.-либо константе или же минимум не найден (вообще или за отпущенное число итераций), должны выдаваться соответствующие предупреждения.