

Ю. ХАЛДНА

ДВА АЛГОРИТМА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТИ ДВУХОСНОВНОЙ КИСЛОТЫ

(Представил О. Эйзен)

Если константы кислотности двухосновной кислоты отличаются друг от друга на три порядка величины или более, то для их вычисления применяют стандартные процедуры, разработанные для одноосновных кислот [1, 2]. Однако часто это условие не выполняется, и рассматриваемые протолитические равновесия перекрываются. Классические методы оценки соответствующих констант кислотности (K_1 и K_2), не требующие применения ЭВМ, изложены в монографиях [1, 2]. С появлением ЭВМ разрабатывались более сложные методы вычисления K_1 и K_2 для перекрывающихся протолитических реакций [3-5]. Однако и эти методы рассматривают, как правило, одновременно лишь одну зависимость измеренного параметра от состава среды. Если перекрывающиеся протолитические равновесия исследуются путем измерения ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения, то неизбежно встает вопрос: нельзя ли отказаться от вычисления K_1 и K_2 при каждой выбранной длине волны в отдельности и обрабатывать весь спектральный материал одновременно? Этим обеспечивалось бы получение по одному значению для K_1 и K_2 , которые вместе описывают все изменения в измеренных спектрах. Решению именно этой задачи посвящена настоящая работа.

Рассмотрим два разных алгоритма. Оба они в сущности представляют собой алгоритмы постепенного уточнения первоначально заданных значений K_1 , K_2 , $\varepsilon_{A,\lambda}$, $\varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$ с целью минимизировать сумму квадратов неувязок в спектрах

$$Z = \sum_{p=1}^{p=R} \sum_{\lambda=1}^{\lambda=L} (\varepsilon_{p,\lambda} - \varepsilon'_{p,\lambda})^2, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{p,\lambda}$ и $\varepsilon'_{p,\lambda}$ — измеренный и вычисленный коэффициенты молярного поглощения соответственно для раствора p при длине волны λ . На каждой длине волны первая протолитическая реакция начинается при $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{A,\lambda}$ и кончается при $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{B,\lambda}$. Вторая протолитическая реакция начинается при $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{B,\lambda}$ и кончается при $\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{C,\lambda}$. Следовательно, уточнению подлежат $2 + 3L = N$ параметров, где L — количество рассматриваемых длин волны. При каждой λ

$$\varepsilon'_{p,\lambda} = \frac{K_1 K_2 \varepsilon_{A,\lambda} + h_1 K_2 \varepsilon_{B,\lambda} + h_1 h_2 \varepsilon_{C,\lambda}}{K_1 K_2 + h_1 K_2 + h_1 h_2}, \quad (2)$$

где h_1 и h_2 — шкалы кислотности, описывающие первую и вторую протолитические реакции соответственно; в случае сильноокислых сред может быть $h_1 \neq h_2$ [6].

Уточнение значений $K_1, K_2, \varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$ на основе алгоритма варьирования коэффициентов уравнения

Основы алгоритма варьирования коэффициентов уравнения изложены в [7]. Коэффициенты (K_1, K_2 и все $\varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}, \varepsilon_{C,\lambda}$) уравнения (2) уточняются поочередным повторением двух циклов. В первом цикле уточняются лишь K_1 и K_2 (все $\varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$ рассматриваются как постоянные). Во втором цикле, наоборот, уточняются все $\varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$ (без изменений K_1 и K_2). Указанные циклы повторяются один за другим до тех пор, пока изменения pK_1 и pK_2 в двух последующих первых циклах не превысят 0,002 единиц.

Уточнение значений $K_1, K_2, \varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$ методом Гаусса—Ньютона

Метод Гаусса—Ньютона [8, 9] заключается в замене нелинейной функции (2) на каждом шаге линейным приближением

$$\varepsilon''_{p,\lambda} = \varepsilon'_{p,\lambda} + \sum_{n=1}^{n=N} \Delta a_n \frac{\partial \varepsilon'_{p,\lambda}}{\partial a_n}, \quad (3)$$

где $\varepsilon''_{p,\lambda}$ — вычисленное по уравнению (2) значение $\varepsilon'_{p,\lambda}$ с использованием имеющихся значений $K_1, K_2, \varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$, которые в уравнении (3) и далее обозначены через a_n . Δa_n — инкремент коэффициента a_n на шаге j . На шаге $j+1$

$$a_{n(j+1)} = a_{n(j)} + \Delta a_n. \quad (4)$$

На каждом шаге итерационной процедуры (4) уточняются значения коэффициентов a_n решением системы линейных уравнений

$$\varepsilon_{p,\lambda} - \varepsilon''_{p,\lambda} = 0 \quad (5)$$

для получения значений Δa_n . Система уравнений (5) имеет относительно большие размеры: в ней $R \cdot L$ строк и $N = 2 + 3L$ столбцов. После ее решения методом регрессионного анализа вычисляются по (4) новые, уточненные значения a_n . Эта процедура повторяется до тех пор, пока значения pK_1 и pK_2 на двух последовательных шагах не изменятся больше, чем на 0,001 единиц.

Сравнение работы программ для ЭВМ, составленных на основе рассмотренных выше алгоритмов

На основе метода варьирования коэффициентов составлена программа УН21, а на базе метода Гаусса—Ньютона — программа УН22. Обе программы составлены на языке Фортран IV и решают одну и ту же задачу — вычисляют K_1 и K_2 исходя из ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения и кислотности растворов. В том и другом случае необходимо задавать исходные значения для $K_1, K_2, \varepsilon_{A,\lambda}, \varepsilon_{B,\lambda}$ и $\varepsilon_{C,\lambda}$. Применение вышеуказанных программ для решения тестовых и некоторых реальных задач позволяет сделать следующие выводы:

1. Обе программы дают практически совпадающие результаты.
2. В случае программы УН21 исходные уточняемые величины могут быть весьма далекими от соответствующих конечных значений. Так, на-

пример, исходные K_1 и K_2 могут отличаться от конечных на 1—2 порядка величины. Не отмечено ни одного случая, когда бы процесс итераций, выполняемых по программе УН21, расходился. Однако решение одной и той же задачи по программе УН21 требует больше машинного времени, чем по программе УН22.

3. Программа УН22 нуждается в относительно близких к конечным значениям первоначальных оценках K_1 и K_2 . Они могут отличаться от конечных лишь в несколько раз. В противном случае процесс итераций может расходиться. Известно, что методу Гаусса—Ньютона свойственна медленная сходимость, т. е. требуется больше итераций для стабилизации решения [9]. В случае программы УН22 этого не наблюдалось: для достижения требуемой стабильности решения было достаточно выполнить лишь несколько шагов.

Автор выражает благодарность Х. Таал и Р. Юга за оказанную ими помощь при работе с ЭВМ ЕС 1052.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., 1964, 21—95.
2. King, E. J. Acid-Base Equilibria. Oxford—London—New York—Paris, 1965, 23—137.
3. Schwartz, M. L., Gelb, R. I. Statistical analysis of titration data. — Anal. Chem., 1978, 50, 1571.
4. Kimberly, M. M., Goldstein, J. H. Determination of pK_a values and total proton distribution pattern of spermidine. — Anal. Chem., 1981, 53, 789—793.
5. Motekaitis, R. J., Martell, A. E. Program PKAS: a novel algorithm for the computation of successive protonation constants. — Can. J. Chem., 1982, 60, 168—173.
6. Халдна Ю. Л. Методы вычисления $pK_{\text{вн}+}$ слабых оснований. — Успехи химии, 1980, 49, № 7, 1174—1194.
7. Халдна Ю. Л. Метод итераций для уточнения коэффициентов уравнения, предложенного для описания наблюдений. — Уч. зап. Тартуск. ун-та. Труды по химии, 1976, 10, № 2, 118—121.
8. Закускин В. Л. Справочник по численным методам решения уравнений. М., 1960, 125—130.
9. Петрович М. Л. Регрессионный анализ и его математическое обеспечение на ЭС ЭВМ. М., 1982, 134.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/II 1983

O. HALDNA

KAKS ALGORITMI KAHEALUSELISE HAPPE HAPPELISUSKONSTANTIDE ARVUTAMISEKS

Esitatud algoritmide alusel koostatud arvutiprogrammid võimaldavad arvutada kahe omavahel kattuva protolüütilise tasakaalu konstantide väärtused, lähtudes ultravioletsetest neeldumisspektritest ja keskkonna happelisusest. Mõlemal juhul on kasutatud üheaegselt kõiki spektraalandmeid ning minimeeritud eksperimentaalsete ja arvutatud molaarsete ekstinktsioonikoefitsientide vahede ruutude summa. Üks esitatud algoritmidest baseerub võrrandi koefitsientide varieerimise meetodil ja teine Gauss-Newtoni meetodil mittelineaarsete võrrandisüsteemide lahendamiseks. On võrreldud nimetatud algoritmide alusel koostatud programmide omadusi.

TWO ALGORITHMS FOR CALCULATING DIPROTIC ACIDS ACIDITY CONSTANTS

Two algorithms are presented for calculating successive acidity constants of diprotic acids using a set of UV-VIS spectral data and acidities of the solutions. In both cases all spectral data are used simultaneously for calculations; the quantity to be minimized is the sum of squares of deviations between the measured and calculated molar extinction coefficient values. The first algorithm is based on the coefficient variation method, while the second makes use of the Gauss-Newton method of solving systems of nonlinear equations. Characteristic features of the two respective computer programs are compared.