

УДК 519.853.62:544.341

О МЕТОДЕ ВНУТРЕННИХ ТОЧЕК ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ¹

В.П. Ильин, К.Г. Моргунов, А.Н. Чайко

Рассматривается проблема термодинамического равновесия многокомпонентных систем с заданным валовым составом как традиционная обратная задача. Предложена модификация соответствующей оптимизационной постановки, для которой с учетом специфики целевого функционала и на базе метода внутренних точек разработан двухуровневый итерационный процесс, позволяющий найти решение, удовлетворяющее условиям Каруша-Куна-Таккера. Полученные результаты численных экспериментов подтверждают сходимость метода и показывают его более широкую область применения по сравнению с аналогами.

Ключевые слова: условная оптимизация, метод внутренних точек, возмущенные условия Каруша-Куна-Таккера, метод Ньютона, физико-химическое моделирование, термодинамическое равновесие.

Введение. Математическое моделирование является одним из основных средств термодинамического анализа многокомпонентных и многофазных химических систем при изучении естественных или техногенных явлений и процессов, [1]. Так, развитие исследований в области геохимии природной эволюции невозможно без проведения численного эксперимента.

Наиболее перспективным направлением решения рассматриваемых задач является метод минимизации свободной энергии Гиббса. Задачу определения равновесного состояния системы можно представить следующим образом. Пусть заданы внешние условия (температура, давление), в которых находится термодинамическая система, а также ее валовый

¹Работа поддержана грантом РФФИ N 08-01-00526, а также грантом 2.1.1.702 Министерства науки и образования РФ РНП

состав, определяющий общее количество содержащихся различных элементов (независимых компонент) в системе и выражающийся обычно через стехиометрические коэффициенты и мольные количества составляющих вещество зависимых компонент. Примерами элементов могут быть атомы или свободные электроны, а зависимых компонент — молекулы или химические радикалы. Пусть также задан набор несмешивающихся фаз: газообразных, конденсированных (однокомпонентных), а также жидких или твердых растворов, которые взаимодействуют между собой и потенциально могут находиться в стационарном состоянии. Требуется определить, какие именно химические соединения из заданного набора будут присутствовать в гетерогенной системе с заданным составом фаз при достижении термодинамического равновесия.

Математическая проблема определения компонентного распределения многофазной системы по заданному валовому составу может рассматриваться как традиционная обратная задача, для решения которой естественно применение оптимизационных алгоритмов. Классический барьерный метод минимизации [2] близко связан с развитым позже методом внутренних точек (МВТ). Идея состоит в том, чтобы преобразовать задачу на условный экстремум с ограничениями типа неравенств к задаче безусловной оптимизации. К целевой функции добавляется штрафное слагаемое, благодаря которому итерационное решение не покидает допустимой области. Значительное развитие теория барьерных и штрафных функций получила в работе [3]. Комбинации МВТ, неопределенных множителей Лагранжа для задач условной минимизации, применение алгоритмов Ньютона к системе уравнений, выражающих необходимое условие оптимальности, и поиска вдоль последовательных направлений рассмотрены, например, в [4,5]. Большой цикл разработок по алгоритмам термодинамического моделирования выполнен и реализован в пакете прикладных программ (ППП) «Селектор» [6]. Аналогичные работы проведены также в [1,7,8]. Опыт по созданию банка данных термодинамической информации, пакета программ для ее обработки и решения некоторых задач термодинамического моделирования отражен в [9,10].

1. Задача физико-химического моделирования. Равновесному состоянию системы, состоящей из r фаз, отвечают концентрации x_j зависимых компонент, при постоянных давлении и температуре соответ-

ствующих минимуму функции свободной энергии Гиббса [6]

$$G(x) \equiv \sum_{\alpha=1}^r \left[\frac{1}{RT} \sum_{j \in l_\alpha} g_j x_j + \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} \right] + \sum_{j \in l_1} x_j \ln \gamma_j \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $x = (x_1, \dots, x_n)^t$ (индекс t обозначает транспонирование), R — универсальная газовая постоянная, T — температура в K , g_j — стандартный изобарно-изотермический потенциал одного моля компонента j при заданных температуре и давлении, γ_j — коэффициент активности j -го компонента раствора, $L = \{1, \dots, n\} = \bigcup_{\alpha=1}^r l_\alpha$ — множество всех индексов j — номеров зависимых компонент, $l_\alpha = \{\sum_{k=0}^{\alpha-1} n_k + 1, \dots, \sum_{k=0}^{\alpha-1} n_k + n_\alpha\}$ — подмножества зависимых компонент в фазе α , а n_α — число компонент в фазе с номером α , $\alpha = 1, \dots, r$, $n_0 = 0$, $n_\alpha \geq 1$ при $\alpha \geq 1$, $\sum_{k=0}^r n_k = n$. В частности, через l_1 будем обозначать подмножество индексов j для всех зависимых компонент в растворе, включая растворитель (воду). Величина $X_\alpha = \sum_{j \in l_\alpha} x_j$ есть суммарное количество вещества в соответствующей фазе при $n_\alpha > 1$.

Ограничениями для задачи (1) являются соблюдение закона сохранения вещества (или заряда), который определяется уравнениями баланса масс (или условием электронейтральности раствора)

$$b_i = \sum_{\alpha=1}^r \sum_{j \in l_\alpha} a_{i,j} x_j, \quad i = 1, \dots, m, \quad (2)$$

где b_i — общее мольное количество i -го компонента, $a_{i,j}$ — стехиометрический коэффициент, показывающий число атомов i -го химического элемента в одной молекуле j -го независимого компонента системы, или величина заряда частицы, а также условие неотрицательности x_j :

$$x_j \geq 0, \quad j = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Коэффициенты активности будем определять из уравнения Дебая-Хюккеля в третьем приближении для не очень концентрированных растворов [7]:

$$\lg \gamma_j = -\frac{A_T Z_j^2 \sqrt{I}}{1 + B_T d \sqrt{I}} + C_T I, \quad I = \frac{1}{2} \sum_{j \in l_1} Z_j^2 x_j. \quad (4)$$

Здесь d — средний эффективный диаметр гидратированного иона, Z_j — заряд иона, A_T , B_T и C_T — зависящие от температуры и давления параметры, а I — ионная сила.

Минимизируя функционал $G(x)$ в (1) при условиях (2) и (3), получим состав системы, соответствующий термодинамическому равновесию.

Перепишем выражение для $G(x)$ из (1) в эквивалентном виде

$$G(x) = \sum_{\alpha=1}^r \left[\sum_{j \in l_\alpha} c_j x_j + \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} \right] = \sum_{\alpha=1}^r [G_{1,\alpha} + G_{2,\alpha}],$$

где использованы обозначения

$$c_j = \begin{cases} \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j, & j \in l_1, \\ \frac{g_j}{RT}, & j \in L \setminus l_1, \end{cases}, \quad G_{2,\alpha} = \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} = \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln x_j - X_\alpha \ln X_\alpha.$$

Введем для величины X_α обозначение $x_{n+\alpha}$, а также подмножество индексов $l'_\alpha = l_\alpha \cup \{n + \alpha\}$, откуда получим, что

$$G_{2,\alpha} = \sum_{j \in l'_\alpha} \rho_j x_j \ln x_j, \quad \rho_j = \begin{cases} 1, & j \in l_\alpha, \\ -1, & j = n + \alpha. \end{cases} \quad (5)$$

Положим $c_{n+\alpha} = 0$ ($\gamma_{n+\alpha} = 1$ и $g_{n+\alpha} = 0$), тогда

$$G_{1,\alpha} = \sum_{j \in l_\alpha} c_j x_j = \sum_{j \in l'_\alpha} c_j x_j. \quad (6)$$

Комбинируя (5) и (6), получаем представление, аналогичное (1):

$$G(\bar{x}) = \sum_{\alpha=1}^r \left[\sum_{j \in l'_\alpha} c_j x_j + \sum_{j \in l'_\alpha} \rho_j x_j \ln x_j \right], \quad (7)$$

где $\bar{x} = (x, x_{n+1}, \dots, x_{n+r})^t \in \mathbb{R}^{n+r}$. Величину $G(\bar{x})$, задаваемую формулой (7), будем формально называть модифицированным представлением функционала Гиббса. Из определения X_α вытекают соотношения

$$\sum_{j \in l'_\alpha} \rho_j x_j \equiv \sum_{j \in l_\alpha} x_j - x_{n+\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, \dots, r,$$

которые могут быть добавлены к (2). Введем матрицу $\bar{A} \in \mathbb{R}^{m+r, n+r}$

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,n_1} & \dots & a_{1,n_1+\dots+n_{r-1}+1} & \dots & a_{1,n} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m,1} & \dots & a_{m,n_1} & \dots & a_{m,n_1+\dots+n_{r-1}+1} & \dots & a_{m,n} & 0 & \dots & 0 \\ 1 & \dots & 1 & 0\dots 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & 0\dots 0 & 1 & \dots & 1 & 0 & \dots & -1 \end{pmatrix},$$

и вектор $\bar{b} = (b, 0, \dots, 0)^t \in \mathbb{R}^{m+r}$. Тогда модифицированную задачу минимизации можно привести к виду

$$G(\bar{x}) \rightarrow \min, \quad \bar{A}\bar{x} = \bar{b}, \quad \bar{x} \geq 0.$$

Заметим, что в силу (4) коэффициенты активности зависят от концентраций, $\gamma_j = \gamma_j(x)$. С учетом данного факта и модификации (7) имеем, что функционал $G(\bar{x})$ представляется в виде суммы слагаемых, каждое из которых является функцией только одной переменной x_j , за исключением выражений, содержащих x_j для $j \in l_1$, т.е. относящихся к зависимым компонентам раствора. Матрица Гессе $\nabla^2 G(\bar{x}) = \left\{ g_{i,j} = \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} \right\}$ при этом является «почти» диагональной и для всех строк с номерами $i \notin l_1$ содержит только по одному ненулевому элементу $g_{i,i}$

2. Двухуровневый оптимизационный метод внутренних точек с масштабированием. Рассмотрим задачу нелинейного программирования

$$f(x) \rightarrow \min, \quad Ax = b, \quad x \geq 0, \quad (8)$$

где $A : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$, $m \leq n$ — линейный оператор, заданный $m \times n$ матрицей, $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ — два раза непрерывно дифференцируемая целевая функция.

Задаче (8) соответствует серия подзадач минимизации функционала $B^{(p)}$, содержащего барьерный параметр,

$$B^{(p)}(x) \rightarrow \min, \quad Ax = b, \quad (9)$$

где $B^{(p)}(x) = f(x) - p \sum_{j=1}^n \ln x_j$, $p > 0$, есть комбинация целевой и логарифмических барьерных функций.

Предположим существование изолированного локального минимума x^* в задаче (8), удовлетворяющего условиям оптимальности. Если $x^{(p)}$ —

решение (9) при $p > 0$, а p рассматривается как непрерывный параметр, то $x^{(p)}$ задает гладкую траекторию, сходящуюся при $p \rightarrow 0$ к x^* [5].

Составим для задачи (9) функцию Лагранжа (лагранжиан)

$$L(x, y) = f(x) + y^t(Ax - b) - p \sum_{j=1}^n \ln x_j,$$

где вектор $y = \{y_i\} \in \mathbb{R}^m$ – множитель Лагранжа для ограничений типа равенств, и запишем необходимые условия Каруша-Куна-Такера (ККТ) оптимальности для (9):

$$\hat{F}_p(x, y) = \begin{pmatrix} \nabla f(x) + A^t y - p h \\ Ax - b \end{pmatrix} = 0, \quad (10)$$

где $h = (\frac{1}{x_1}, \dots, \frac{1}{x_n})^t$. При приближении $x^{(p)}$ к x^* число обусловленности матрицы Гессе барьерного функционала обычно возрастает. Более того, она плохо обусловлена в некоторой области, содержащей решение, см. [5]. Для преодоления этой ситуации введем переменные $z = pX^{-1}e$, откуда получаем нелинейное соотношение вида $XZe = pe$, здесь $X = \text{diag}(x_j)$, $Z = \text{diag}(z_j)$ суть диагональные матрицы и $e = (1, \dots, 1)^t$. Добавление этого уравнения к (10) приводит к возмущенным условиям ККТ:

$$F_p(x, y, z) = \begin{pmatrix} \nabla f(x) + A^t y - z \\ Ax - b \\ XZe - pe \end{pmatrix} = 0, \quad p > 0, \quad z \geq 0. \quad (11)$$

Итак, задача (8) является в общем случае проблемой минимизации нелинейного функционала со множеством локальных экстремумов и седловых точек. Это задача нахождения глобального минимума, мы же ограничимся поиском изолированного локального минимума $x^* \in \mathbb{R}^n$, который улучшает некоторую конфигурацию $x^0 \in \mathbb{R}^n$ в смысле неравенства: $f(x^*) < f(x^0)$ и удовлетворяет необходимым условиям ККТ. Выполняются следующие стандартные предположения: существует решения данной задачи x^* , матрица Гессе $\nabla^2 f$ непрерывна по Липшицу в окрестности x^* , матрица A имеет полный ранг m , а также для всех $\eta \neq 0$, удовлетворяющих свойству $A\eta = 0$, справедливо условие $\eta^t \nabla_x^2 L(x^*, y^*, z^*) \eta > 0$.

При фиксированном $p = p^s$ применим к системе уравнений (11) метод Ньютона. Линеаризованная система ККТ в приращениях имеет вид

$$\begin{pmatrix} \nabla^2 f(x^k) & A^t & -E \\ A & 0 & 0 \\ Z^k & 0 & X^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где векторы правых частей $b_1 = \nabla f(x) + A^t y - z$, $b_2 = Ax - b$, $b_3 = XZe - p^s e$ берутся с предыдущего приближения (индекс k опущен для краткости). Поскольку матрицы Z, X — диагональные, из третьего блочного уравнения системы легко выразить $\Delta z = -X^{-1}(Z\Delta x + b_3)$ и подставить в первое. Получится система вида

$$\begin{pmatrix} K & A^t \\ A & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix}, \quad (13)$$

где $K = \nabla^2 f(x^k) + X^{-1}Z$ — блочно-диагональная (в случае модифицированного представления функционала Гиббса) матрица, $u \in \mathbb{R}^n$, $f = -(b_1 + X^{-1}b_3)$ и $v \in \mathbb{R}^m$, $g = -b_2$ — вектор-столбцы неизвестных и правых частей соответственно. Она имеет меньший размер и специальный вид, известный как задача с седловой точкой. Поскольку матрица K невырождена, то дополнение Шура $S = AK^{-1}A^t$ определено корректно, и применение разложения Холецкого для обращения S позволяет найти решение (13) по формулам

$$v = S^{-1}(AK^{-1}f - g), u = K^{-1}(f - A^t v).$$

Пусть v — тройка переменных (x, y, z) , а вектор $\Delta v = (\Delta x, \Delta y, \Delta z)^t$, полученный из системы (12), назовем ньютоновским шагом. Введем обозначения $\tilde{v} = (x, z)^t$ и $\Delta \tilde{v} = (\Delta x, \Delta z)^t$. Чтобы точки последовательности $\tilde{v} + \beta \Delta \tilde{v}$ оставались внутренними точками (то есть для каждого $j = 1, \dots, n$ выполнялось $x_j z_j > 0$), мы будем подбирать масштабирующий множитель β так, чтобы выполнялось неравенство $\tilde{v} + \beta \Delta \tilde{v} > 0$, [4]. Следовательно, формула для β задается как

$$\beta = \min(\min(\min_{\Delta x_i < 0} -\frac{x_i}{\Delta x_i}, 1), -\frac{1}{\min(Z^{-1}\Delta z, -1)}).$$

Последовательность x^k , доставляющая минимум барьерному функционалу (11), сходится к решению исходной задачи (8) при стремлении к

нулю барьерного параметра p , $p^s \rightarrow 0$, когда $s \rightarrow \infty$. За начальное значение p^0 выберем произвольное положительное число, очередное приближение p^{s+1} будем получать из предыдущего по формуле $p^{s+1} := p^s \gamma$, где $\gamma < 1$. Отметим, что в данном случае присутствует два итерационных процесса, в одном, «внешнем», получаются значения последовательности x^k , другой, «внутренний», необходим для разрешения системы нелинейных уравнений (12) при заданном параметре p^s . Критерием остановки служит выполнение условия, что $\|\tilde{v}^{k+1} - \tilde{v}^k\| / \|\tilde{v}^k\| \leq \varepsilon$, где $\varepsilon \ll 1$ — заданное малое число.

3. Численные эксперименты. В данном разделе приводится демонстрация эффективности расчетов некоторых систем, полученных на основе реализованного метода МВТММ, а также их сравнение с результатами моделирования с помощью программного комплекса «Селектор», [6]. Химические процессы в приведенных примерах протекают при температуре $T = 25C^\circ$ и давлении $P = 1$ бар. Значения параметра ε полагались равными 10^{-2} для «внутренних» итераций и 10^{-12} для «внешних». Начальные значения x_j взяты равными 10^{-3} , если не оговорено иначе. Точное решение исследованных задач неизвестно.

При построении алгоритма расчета химической системы мы делаем вначале предположение о независимости γ_j от текущих значений x_j . Тогда при записи условий оптимальности и в методе Ньютона эти коэффициенты можно принять за известные величины, в результате чего матрица Гессе вместо блочно-диагональной становится диагональной. При этом значения γ_j , вычисленные по x_j предыдущей итерации, используются на следующей, а первая итерация проводится при $\gamma_j = 1$. В [6] показано, что для умеренно неидеальных систем (а мы ограничиваемся рассмотрением таковых) расчет со значениями γ_j , отстающими на одну итерацию, не влияет на сходимость численного алгоритма. Результаты, полученные нами, также подтверждают это утверждение.

Пример 1. Расчет химического равновесия в концентрированных рассолах. За основу расчета была выбрана модель специфических ионных взаимодействий SIT [11], в которой используется формула с минимальным количеством параметров:

$$\lg \gamma_j = -\frac{AZ_j^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} + \sum \varepsilon_{j,k} m_k,$$

где коэффициент $\varepsilon_{j,k}$ — параметр ионных взаимодействий между ионами

j и k , зависящий не только от ионной силы, но также от температуры и давления. Принимается равным нулю для ионов одинакового заряда. Значения параметров $\varepsilon_{j,k}$ обычно получают из концентрационной зависимости коэффициентов активности или осмотических коэффициентов. Возможности программной реализации алгоритма показаны на примере расчета равновесного состава в рассоле, насыщенном относительно MgCl_2 с концентрацией 2.0 [моль/кг H_2O], приведены в табл. 1. Параметры ионных взаимодействий $\varepsilon_{j,k}$ равны: для Mg^{+2} и Cl^- – 0.19, для H^+ и Cl^- – 0.125, остальные данные взяты в соответствии с работой [11], $n = 7$, $r = 1$.

Т а б л и ц а 1

Равновесный состав системы $\text{MgCl}_2(\text{тв.})(2.0 \text{ моль/кг } \text{H}_2\text{O})\text{--H}_2\text{O}$

Компоненты	Концентрации частиц	Коэффициенты γ_i
MgOH^+	1.431×10^{-6}	0.475
MgCl^+	3.590×10^{-1}	2.119
Mg^{+2}	1.640	0.167
Cl^-	3.640	1.141
HCl	6.171×10^{-7}	1.0
OH^-	2.060×10^{-8}	0.644
H^+	8.349×10^{-7}	1.005

Для расчета потребовалось 22 итерации метода Ньютона и 20 «внешних» итераций по параметру p . Рассчитанные значения рН и ионной силы I равнялись 5.282 и 6.078. Приведенные результаты демонстрируют эффективность алгоритма МВТММ для решения актуальных задач физико-химического моделирования с учетом межионных взаимодействий, что позволяет расширить область применения таких алгоритмов по сравнению с возможностями ПК Селектор и пакета программ НСН [7], которые не позволяют исследовать данный пример.

Пример 2. В табл. 2 приведены результаты расчета равновесного состава при взаимодействии воды с кварцем, взятым в количестве 1.0 [моль/кг H_2O], рекомендованного в [12] в качестве тестового примера, $n = 5$, $r = 2$

Т а б л и ц а 2

Равновесный состав системы H_2O -1,0 [моль/кг H_2O] SiO_2 .

Компоненты	Нач. значение	11	12	13
SiO_2	8.0×10^{-1}	9.996×10^{-1}	9.996×10^{-1}	9.996×10^{-1}
H_4SiO_4	2.0×10^{-1}	3.061×10^{-4}	3.061×10^{-4}	3.061×10^{-4}
H^+	1.0×10^{-2}	7.278×10^{-8}	9.523×10^{-8}	9.949×10^{-8}
OH^-	1.0×10^{-2}	7.278×10^{-8}	9.523×10^{-8}	9.949×10^{-8}
H_2O	55.1	55.509	55.509	55.509
$G(x)$	-5661.9	-5664.2	-5664.2	-5664.2

Расчет занял 13 итераций метода Ньютона и 8 «внешних» итераций по параметру p , данная таблица содержит абсолютные значения концентраций для трех последних шагов и подтверждает сходимость МВТММ.

Пример 3. В табл. 3 приведено сравнение результатов расчета равновесного состава для системы 1.0 [моль/кг H_2O] $\text{PbS}(\text{тв.}) + 0.1[\text{моль/кг } \text{H}_2\text{O}]\text{NaCl}$, выполненного по программе Селектор, с результатами расчета, выполненными по разработанному алгоритму. Термодинамические данные взяты из БД "Supcrt98"[13], , $n = 16$, $r = 2$

Т а б л и ц а 3

Равновесный состав системы
1.0[моль/кг H_2O] $\text{PbS}(\text{тв.}) + 0.1[\text{моль/кг } \text{H}_2\text{O}]\text{NaCl}$.

Компоненты	МВТММ	ПК "Селектор"
PbCl_4^{-2}	3.0757×10^{-14}	5.7618×10^{-11}
PbCl_3^-	3.6018×10^{-13}	6.1030×10^{-10}
PbCl_2	7.5363×10^{-12}	1.1816×10^{-08}
PbCl^+	3.2438×10^{-11}	5.0677×10^{-08}
Pb^{+2}	2.9822×10^{-11}	4.5137×10^{-08}
S_2^{-2}	2.7620×10^{-15}	-
HS^-	3.9562×10^{-11}	9.2660×10^{-15}
H_2S	3.0619×10^{-11}	7.0647×10^{-15}
HCl	1.5354×10^{-09}	1.6074×10^{-09}
NaCl	1.0387×10^{-03}	1.0713×10^{-03}
Cl^-	9.8961×10^{-02}	9.8931×10^{-02}
Na^+	9.8961×10^{-02}	9.8931×10^{-02}
OH^-	1.2709×10^{-07}	1.2507×10^{-07}

Компоненты	МВТММ	ПК "Селектор"
H ⁺	1.2546×10^{-07}	1.2340×10^{-07}
H ₂ O	55.510	55.509
PbS(тв.)	1.0000	1.0000

Для расчета потребовалось 34 итерации метода Ньютона и 25 «внешних» итераций по параметру p . Рассчитанные значения рН были равны 6.9015 и 7.0337 для МВТММ и «Селектора» соответственно, величины ионной силы I — 9.896×10^{-2} и 9.89×10^{-2} . Результаты расчетов по разным программам находятся в хорошем соответствии и демонстрируют применимость МВТММ для эффективного моделирования сложных многокомпонентных систем.

Заключение. Предложена модификация оптимизационной постановки задачи термодинамического равновесия, для которой реализован и экспериментально исследован алгоритм решения задач нелинейного программирования — метод внутренних точек. Для решения систем линейных и (на базе итеративной линеаризации) нелинейных уравнений разработаны и реализован двухуровневый итерационный процесс, эффективно учитывающие специфику и параметризацию целевого функционала. Предложенный алгоритм успешно апробируется на практических и методических задачах определения равновесного состава разнообразных термодинамических систем.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белов Г.В. Термодинамическое моделирование. М.: Научный Мир, 2002.
- [2] Васильев Ф.П. Методы оптимизации. М.: Факториал Пресс, 2002.
- [3] Fiacco A.V., McCormick G.P. Nonlinear programming: unconstrained minimization techniques. New York: John Wiley and Sons, 1968.
- [4] Gay D.M., Overton M.L., Wight M.H. A primal-dual interior method for nonconvex nonlinear programming // Advances in nonlinear programming. Dordrecht: Kluwer. 1998. P. 31-56
- [5] Argaez M. Exact and Inexact Newton Linesearch Interior-Point Algorithms for Nonlinear Programming Problems. Houston: Rice University. 1997.
- [6] Karpov I.K., Chudneneko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical process: thermodynamic relations, conditions of equi-

libria, and numerical algorithms // American Journal of Science. 1997. V. 297. P. 767-806.

[7] Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ. 1992.

[8] Акинфеев Н.Н. Алгоритм расчета гетерогенных равновесий для микро-эвм // Геохимия. 1986. №6. С. 882-889.

[9] Моргунов К.Г. База термодинамических данных и программное обеспечение, предназначенное для решения задач построения диаграмм минеральных равновесий // Вестник наук о земле РАН. 2004. №1. С. 1-16.

[10] Чайко А.Н. Минимизация свободной энергии в равновесной термодинамике // Труды конференции молодых ученых. Новосибирск. Изд-во ИВМиМГ СО РАН, 2005. С. 187-195.

[11] Ciavatta L. The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. Roma: Annal. Chim. 1980. P. 551-567.

[12] И.К. Карпов, А.И. Киселев, Ф.А. Летников Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск: СО АН СССР. 1971.

[13] Johnson J., Oelkers E., Helgeson H. SUPCRT92 // Computer & Geosciences. 1992. V. 18. P. 899-947.

АВТОРЫ

Валерий Павлович Ильин

Институт вычислительной математики и математической геофизики
СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 6

ilin@sscc.ru

+7-383-3306062

Константин Григорьевич Моргунов

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга 3

morgynov@uiggm.nsc.ru

+7-383-3304071

Александр Николаевич Чайко

Институт вычислительной математики и математической геофизики
СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 6

alexander.chaiko@gmail.com

+7-923-2428919