

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ



ХАРЬКОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени В. Н. Каразина

О. Н. КАЛУГИН

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



ХАРЬКОВ – 2006

УДК 546.011
ББК 24.1я7
К17

*Рекомендовано к изданию ученым советом химического факультета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 11 от 16.12.06)*

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент кафедры химической метрологии ХНУ имени В. Н. Каразина А. В. Дрозд;
кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии национального технического университета "ХПИ" М. Н. Волобуев

О. Н. Калугин Математические методы неорганической химии: Методические указания по курсу. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 67 с.

Методические указания содержат описание лабораторных работ по спецкурсу "Математические методы неорганической химии". Перед описанием работ помещены аннотация, программа курса и список рекомендованной литературы. В Приложениях приведены рекомендации по оформлению работ и даны примеры входных и выходных файлов авторской программы LOPT, используемой для выполнения одной из работ.

Методические указания составлены в соответствии с учебными программами фундаментальных, профессионально ориентированных и специальных химических дисциплин и предназначены для студентов химических специальностей высших учебных заведений.

Наличие теоретических основ к каждой лабораторной задаче позволяет использовать методические указания для самостоятельного изучения математических методов, используемых в химии.

УДК 546.011
ББК 24.1я7

© ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006
© Калугин О.Н., 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
АННОТАЦИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	5
ПРОГРАММА КУРСА	7
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	9
Лабораторная работа № 1	11
Лабораторная работа № 2	12
Лабораторная работа № 3	16
Лабораторная работа № 4	21
Лабораторная работа № 5	26
Лабораторная работа № 6	31
Лабораторная работа № 7	35
Лабораторная работа № 8	38
Лабораторная работа № 9	40
Лабораторная работа № 10	45
Лабораторная работа № 11	50
ПРИЛОЖЕНИЕ А	55
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	56
ПРИЛОЖЕНИЕ В	57
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	58

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические указания содержат описание лабораторных работ по спецкурсу "Математические методы неорганической химии", который в течение нескольких лет преподается на кафедре неорганической химии химического факультета Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Перед описанием работ помещены аннотация, программа курса и список рекомендованной литературы, в Приложениях А-В – рекомендации по оформлению работ. В Приложении Д даны примеры входных и выходных файлов авторской программы **LOPT**, используемой для выполнения одной из работ.

Каждая лабораторная работа, как правило, состоит из следующих разделов:

- теоретические предпосылки;
- задание;
- описание процедуры выполнения работы;
- примеры оформления ключевых результатов.

Методические указания составлены в соответствии с учебными программами фундаментальных, профессионально ориентированных и специальных химических дисциплин и предназначены для студентов химических специальностей высших учебных заведений. Наличие теоретических основ к каждой лабораторной задаче позволяет использовать методические указания для самостоятельного изучения применения математических методов в химии.

АННОТАЦИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

1. **Математические методы неорганической химии.**
2. Лекторы: Калугин Олег Николаевич, доцент кафедры неорганической химии.
3. Статус: нормативная.
4. Курс, семестр: IV курс, 8 семестр.
5. Количество кредитов: 7. Всего 126 академических часов, в том числе лекций – 32 часа, лабораторных занятий – 64 часа, самостоятельная работа – 30 часов.
6. Предварительные условия для изучения: общие дисциплины “Неорганическая химия”, “Физическая химия”, “Высшая математика”, “Информатика”, “Физика”; специальные дисциплины “Исследовательские приемы неорганических материалов”.
7. Описание дисциплины (содержание, цели, структура): *Предметом* дисциплины являются математические методы, используемые для исследования веществ и химических явлений, а также их численная реализация. Научными основами дисциплин являются: основы высшей математики, логически-абстрактное представление о физико-химических свойствах неорганических веществ, атомно-молекулярное учение о строениях вещества, теоретические основы современных методов исследования, основы информатики и владение персональным компьютером. *Цель:* предоставить студентам теоретические знания по численным методам решения физико-химических задач, возникающих при исследовании неорганических веществ и химических процессов при их участии. Особенностью курса является то, что каждая тема (раздел) программы сопровождается выполнением практической работы с применением персонального компьютера и комплекса программ, разработанных специально для этого курса на кафедре неорганической химии ХНУ. Большое внимание в рамках практических работ уделяется компьютерному дизайну результатов каждой работы по действующим стандартам в области оформления результатов научных исследований. *Содержание и структура:* программа дисциплины включает 7 разделов: (1) Элементы математической статистики и теории ошибок. (2). Элементы линейной алгебры и линейный метод наименьших квадратов. (3). Интерполяция данных и приближение функций. (4). Численное дифференцирование. (5). Численное интегрирование. (6). Методы оптимизации. Методы одномерной оптимизации (минимизации). Методы многомерной минимизации и нелинейный метод наименьших квадратов. Особенности применения методов многомерной нелинейной минимизации при исследовании растворов электролитов. Особенности применения методов многомерной нелинейной минимизации при обработке спектроскопических данных. (7) Ряды Фурье и интегральные преобразования Фурье (факультативно).

8. Формы и методы обучения: лекции, лабораторные занятия, индивидуальная работа, решение проблемных задач.
9. Форма организации контроля знаний: письменный контроль лабораторных работ (отчеты), индивидуальная защита лабораторных работ, письменный (с использованием компьютеров) экзамен в 8 семестре.

Критерии оценивания. Исходя из ориентации на развивающий (проблемный) тип обучения, главным критерием оценки студента(ки) является не столько способность воссоздавать полученное знание, сколько умение формулировать научно-поисковые проблемы по программе курса и логически и четко формулировать методы их решения.

Оценки (по европейской системе):

- A** – уверенное владение теоретическими основами математических методов за программой курса, умение построить и обосновать алгоритм решения сформулированной задачи, умение выполнить необходимые компьютерные расчеты и провести их детальный анализ;
- B** – хорошее владение теоретическими основами математических методов по программе курса, умение построить и обосновать алгоритм решения сформулированной задачи, умение выполнить необходимые компьютерные расчеты и дать их оценку;
- C** – удовлетворительное владение теоретическими основами математических методов по программе курса, понимание алгоритма решения сформулированной задачи, умение выполнить необходимые компьютерные расчеты;
- D** – владение элементарными основами математических методов по программе курса, понимание алгоритма решения сформулированной задачи, умение выполнить необходимые компьютерные расчеты;
- E** – минимальное понимание основ математических методов, умение провести простейшие расчеты по поставленной задаче.

Соответствие действующей государственной системе:

A, B – “отлично”, **C, D** – “хорошо”, **E** – “удовлетворительно”.

10. Учебно-методическое обеспечение:

- программа;
- рабочий план изучения дисциплины;
- учебники;
- справочники;
- учебные пособия кафедры; руководства к выполнению лабораторных работ;
- экзаменационные билеты;
- авторские компьютерные программы, SigmaPlot, Maple (Origin, MS Excel).

11. Язык преподавания: русский и украинский.

ПРОГРАММА КУРСА

“МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ”

Тема № 1. Элементы математической статистики и теории погрешностей

Случайная величина, математическое ожидание, дисперсия и среднее квадратичное отклонение. Законы распределения случайных величин. Равномерное распределение; нормальное распределение (Гаусса-Лапласа), правило “трех сигм”. Генераторы случайных чисел, их компьютерная реализация.

Типы погрешностей: систематические, случайные и промахи; абсолютные и относительные; ошибки вычислений и округлений.

Систематические погрешности: источники и их исключение, ошибки косвенных измерений. Примеры: взвешивание, приготовление растворов, определение физико-химических величин (электрометрическое и спектроскопическое).

Случайные погрешности: количественные характеристики, погрешности косвенных измерений. Статистическая обработка результатов количественных измерений.

Тема № 2. Элементы линейной алгебры и линейный метод наименьших квадратов

Элементы матричной алгебры: типы матриц, матричные алгебраические операции, определители, собственные значение и знаковая определенность матриц.

Сходство и различие корреляционного и регрессионного анализа. Элементы корреляционного анализа. Постановка задачи регрессионного анализа. Предположения и алгоритм оценивания параметров регрессии по методу наименьших квадратов. Свойства оценок МНК (следствия теоремы Гаусса-Маркова), статистические свойства оценок МНК. Взвешенный ЛМНК, критерии применения.

Тема № 3. Интерполирование данных и приближение функций

Постановка задачи. Критерии метода решения (ЛМНК или классическая интерполяция). Полиномиальная интерполяция: программная реализация, схема Горнера; аппроксимационная теорема Вейерштрасса, глобальный интерполянт, базис Лагранжевых полиномов. Кусочная интерполяция, интерполирование кубическим сплайном.

Тема № 4. Численное дифференцирование

Разностные отношения. Погрешность аппроксимации разностными отношениями. Некорректность операции численного дифференцирования. Некорректность первого рода, ошибки округления. Некорректность второго рода.

Тема № 5. Методы оптимизации

Постановка задачи: физико-химическая и математическая. Классификация методов оптимизации.

Методы одномерной оптимизации (минимизации) – методы нахождения корней уравнений: методы деления отрезка (метод “золотого” сечения и деления отрезка пополам), методы с использованием производных (метод касательных, метод Ньютона).

Методы многомерной минимизации и нелинейный метод наименьших квадратов. Формальная задача нелинейной регрессии, переформулировка ее в задачу многомерной оптимизации: геометрическая и аналитическая интерпретация, примеры постановки задач в реальных исследовательских задачах (электронметрических и спектроскопических).

Итерационные методы оптимизации (минимизации). Методы с использованием дифференцируемости целевой функции: метод параболоидов (Ньютона-Канторовича). Критерии окончания минимизации, необходимые и достаточные условия глобального минимизатора. Статистическая оценка параметров нелинейной регрессии. Трудности и модификации метода параболоидов. Алгоритм метода параболоидов.

Методы без вычисления производных: метод деформируемого многогранника. Регулярные многогранники – симплексы. Адаптация многогранника к топологии целевой функции – идея метода деформируемого многогранника. Геометрическая интерпретация.

Особенности применения методов многомерной нелинейной минимизации при исследовании растворов электролитов. Построение модели зависимости исследуемой величины от зависимой переменной (на примере зависимости молярной электропроводности от концентрации). Расчет равновесного состава в случае симметричных электролитов. Несимметричные, смешанные и сложно ассоциированные электролиты и их природные и антропогенные аналоги (морская вода, сточные воды, технологические электролиты и др.). Расчет равновесного состава в несимметричных электролитах, метод Бринкли.

Особенности применения методов многомерной нелинейной минимизации при обработке спектроскопических данных. Построение модели зависимости оптической плотности от длины волны. Использование функций Лоренца, Гаусса и интегральных сверток. Выделение тренда (базовой линии).

Тема № 6. Численное интегрирование

Постановка задачи. Классификация типов интегрируемых функций.

Простейшие формулы численного интегрирования: формула прямоугольников, формула трапеций, Формула Симпсона. Квадратурные формулы интерполяционного типа. Формулы Ньютона-Котеса. Адаптивные квадратурные алгоритмы. Метод Гаусса вычисления определенных интегралов.

Тема № 7 (факультативная). Ряды Фурье и интегральные преобразования Фурье

Дискретное и непрерывное преобразование Фурье. Быстрое Фурье-преобразование (БПФ). Примеры использования Фурье преобразования: экспериментальные спектры и временные корреляционные функции, временные ряды и спектральная плотность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Худсон Д. Статистика для физиков. – М.: Мир, 1970. – 296 с.
2. Математическая статистика: Учебник / Иванов В.М., Калинина В. Н., Наумова Л. А. и др. – М.: Высш. школа, 1981. – 371 с.
3. Справочник по прикладной статистике: В 2-х т. / Под ред. Э. Ллойда, У. Ледермана, Ю. Н. Тюрина. – М.: Финансы и статистика. – Т. 1, 1989. – 510 с. Т. 2, 1990. – 526 с.
4. Тюрин Ю. Н., Макаров А. А. Анализ данных на компьютере. – М.: Финансы и статистика, 1995. – 384 с.
5. Форсайт Дж., Малькольм М., Модлер К. Машинные методы математических вычислений. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
6. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
7. Романенко В. Н., Орлов В. Г., Никитина Г. В. Книга для начинающего исследователя-химика. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
8. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. – М.: Мир, 1989. – 540 с.
9. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. – М.: Физматгизд, 1962. – 349 с.
10. Демиденко Е. З. Линейная и нелинейная регрессии. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 304 с.
11. Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы. – М.: Наука, 1989. – 432 с.

12. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. – М.: Мир, 1988. – 416 с.
13. Зангвилл У. И. Нелинейное программирование. Единый подход. – М.: Сов. радио, 1973. – 312 с.
14. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. – М.: Мир, 1975. – 560 с.
15. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – 534 с.
16. Бейко И. В., Бублик Б. Н., Зинько П. Н. Методы и алгоритмы решения задач оптимизации. – К.: Вища школа, 1983. – 512 с.
17. Фиакко, Мак-Кормик Г. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации. – М.: Мир, 1972. – 240 с.
18. Демидович Б. П., Марон И. А. Основы вычислительной математики. – М.: Наука, 1970. – 664 с.
19. Васильев Ф. П. Численные методы решения экстремальных задач. – М.: Наука, 1988. – 552 с.
20. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

Лабораторная работа № 1
Построение графиков с использованием пакета SigmaPlot
и работа с графическими файлами

Задание

1. С использованием пакета SigmaPlot построить двумерный график и произвести сохранение записной книжки SigmaPlot.

2. Экспортировать полученный рисунок в графический файл в формате *.jpg.

3. Импортировать полученный файл в документ Microsoft Word и оформить лабораторную работу по правилам оформления квалификационных работ (см. Приложения А, Б, В).

4. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации следующие файлы: name.lw1.jnb, name.lw1.jpg, name.lw1.doc.

Примечание: «name» – имена файлов должны соответствовать имени студента.

Пример кода в окне «User-Defined Transform»
для программы SigmaPlot

Код	Описание
x=data(1,10,1)	Формирование аргумента
col(1)=x	Запись аргумента в колонку № 1
y=0.1*x^2	Вычисление функции
col(2)=y	Запись функции в колонку № 2

Лабораторная работа № 2

Вычисление систематических погрешностей косвенных измерений с использованием пакета **MAPLE**

1. Теоретические предпосылки

Систематическая относительная δy и абсолютная Δy погрешности результата косвенных измерений $y = f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$ ($x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$ – непосредственно измеряемые величины) вычисляется по формулам

$$\delta y = \Delta y / y = \frac{1}{|f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)|} \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i, \quad (2.1)$$

$$\Delta y = \delta y \cdot y, \quad (2.2)$$

где Δx_i – систематическая абсолютная погрешность непосредственно измеряемой величины x_i .

2. Задание

1. Вывести формулы для вычисления погрешностей косвенных измерений (см. задачи ниже).

2. С использованием пакета **MAPLE** произвести вычисление погрешностей косвенных измерений по выведенным формулам. Сохранить файл **MAPLE** с именем `name.lw2.mws` и экспортировать его в формате **Reach Text Format** в файл с именем `name.lw2.rtf`.

3. Импортировать полученный файл `name.lw2.rtf` в документ **Microsoft Word** и оформить лабораторную работу по правилам оформления квалификационных работ.

4. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации следующие файлы: `name.lw2.mws`, `name.lw2.rtf` и `name.lw2.doc`.

5. Распечатать файл `name.lw2.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Задача № 1. Вычислить относительную и абсолютную погрешность определения массы взвешиваемого вещества (x) на аналитических весах ВЛА-200 за счет неучета силы Архимеда (взвешивания в воздухе). Для вычислений воспользуйтесь формулой

$$m_x = \frac{\Delta m_{brass} \left(1 - \frac{d_{air}}{d_{brass}}\right) + \Delta m_{Al} \left(1 - \frac{d_{air}}{d_{Al}}\right) + \Delta m_{opt}}{1 - \frac{d_{air}}{d_x}}, \quad (2.3)$$

где Δm_{brass} , Δm_{Al} , Δm_{opt} – разность между значениями масс отдельно латунных и алюминиевых разновесов, а также показаний оптической шкалы при двукратном взвешивании. Для расчетов примите следующие плотности веществ: $d_{air} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ г/см³, $d_{Al} = 2.7$ г/см³, $d_{brass} = 8.0$ г/см³. Недостающие данные возьмите из табл. 2.1 и справочной литературы.

Таблица 2.1. Результаты взвешивания веществ при температуре 25 °С (массы даны в граммах)

№ опыта	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Вещество	Вода	Ацетон	Метанол	Этанол	KCl	NaCl	Ацетонитрил
Масса тары	32.9845	28.1234	54.8923	12.1951	11.9745	5.9234	52.9867
Масса вещества с тарой	81.8734	134.5783	180.8172	53.5663	20.7843	56.8765	208.1251

Задача № 2. Вычислить относительную и абсолютную погрешность определения плотности неизвестного вещества d_x пикнометрическим методом с использованием аналитических весов ВЛА-200 и плотности бидистиллированной воды d_w как стандарта. Для вычислений воспользуйтесь формулой

$$d_x = d_w \frac{(m_{p+x} - m_p)}{(m_{p+w} - m_p)}, \quad (2.4)$$

где m_p , m_{p+w} и m_{p+x} – массы пикнометра (пустого), пикнометра с водой и неизвестным веществом соответственно. Недостающие данные возьмите из табл. 2.2 и справочной литературы.

Задача № 3. Вычислить относительную и абсолютную погрешность определения постоянной кондуктометрической ячейки K по результатам ее калибровки водными растворами хлорида калия при 25 °С. Для вычислений воспользуйтесь формулой

$$K = \kappa_{KCl} / \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_w} \right), \quad \kappa_{KCl} = A c / 1000, \quad (2.5, 2.6)$$

где R_w и R_s – сопротивление воды и водного раствора хлорида калия с молярной концентрацией c ; κ_{KCl} , Λ – его удельная и молярная электрические проводимости. Примите, что систематические погрешности соответствующих величин равны: $\Delta R = 0.1$ Ом, $\Delta \Lambda = 0.05$ См·см²/моль, $\delta c = 0.02$ %.

Таблица 2.2. Результаты взвешивания пикнометров при температуре 25 °С (массы даны в граммах)

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Масса пустого пикнометра	11.9845	10.1234	14.8923	12.1951	11.9745	15.9234	12.9867
Масса пикнометра с веществом	23.8734	21.5783	23.8172	20.5663	20.7843	26.8765	20.1251
Масса пикнометра с водой	23.7865	20.5783	24.7281	21.9876	19.3421	26.2113	21.1672

Недостающие данные возьмите из табл. 2.3 и справочной литературы. Величину молярной электропроводности водного раствора хлорида калия рассчитайте по уравнению (2.7) (Barthel; $1 \cdot 10^{-4}$ М < c < $5 \cdot 10^{-2}$ М) или (2.8) (Sändig, Feistel, Grösch, Einfeldt; $c < 1.0$ М)

$$\Lambda = 149.873 - 95.01\sqrt{c} + 38.48c \log c + 183.1c - 176.4c^{3/2}, \quad (2.7)$$

$$\Lambda = 150.000 - 99.28\sqrt{c} + 135.798c - 120.788c^{3/2} + 57.891c^2 - 11.725c^{5/2}. \quad (2.8)$$

Таблица 2.3. Результаты измерения сопротивления воды и водных растворов хлорида калия в калибруемых кондуктометрических ячейках 25 °С

№ п/п ⇒	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
c , моль/дм ³	0.011000	0.012000	0.009000	0.010500
R_w , кОм	504.0	300.3	255.4	378.4
R_s , Ом	715.31	692.73	728.42	710.16
№ п/п ⇒	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
c , моль/дм ³	0.011500	0.010300	0.009950	0.013452
R_w , кОм	778.4	567.4	453.2	378.4
R_s , Ом	675.41	703.56	718.4	710.16

Пример кода для программы **MAPLE** для вычисления погрешности
определения плотности пикнометрическим методом

> **Task1: Density;**

Density

> **mp:=15.0000; mpх:=25.0000; mpw:=24.0000; dw:=0.998;
dm:=0.0002; dd:=0.000001;**

mp := 15.0000

mpx := 25.0000

mpw := 24.0000

dw := .998

dm := .0002

dd := .1 10⁻⁵

> **dx := (mpx-mp) / (mpw-mp) ;**

dx := 1.111111111

> **delta := dd/dw+2*dm/ (mpx-mp) +2*dm/ (mpw-mp) ;**

δ := .00008544644845

> **delta_ :=evalf[2] (delta*100) ; (относительная погрешность)**

delta_ := .0085

> **ddx :=evalf[2] (delta*dx) ; (абсолютная погрешность)**

ddx := .000094

Лабораторная работа № 3

Исследование свойств равномерного и нормального распределений

1. Теоретические предпосылки

1.1. Равномерное распределение

Непрерывная случайная величина (СВ) x имеет равномерное распределение на интервале $[a, b]$, если на этом интервале плотность распределения СВ $f(x)$ постоянна, а вне его – равна нулю, т. е.

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x < a \\ const, & a \leq x \leq b. \\ 0, & x > b \end{cases} \quad (3.1)$$

Из условия нормировки вычислим значение константы:

$$\int_a^b f(x) dx = 1, \quad const = \frac{1}{b-a}. \quad (3.2)$$

Окончательно имеем:

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x < a \\ 1/(b-a), & a \leq x \leq b. \\ 0, & x > b \end{cases} \quad (3.3)$$

Определим числовые характеристики СВ x :

а) математическое ожидание (МО):

$$M(x) = \int_a^b \frac{x}{b-a} dx = \frac{x^2}{2(b-a)} \Big|_a^b = \frac{b^2 - a^2}{2(b-a)} = \frac{b+a}{2}; \quad (3.4)$$

б) дисперсия σ_x^2 и среднеквадратичное отклонение (СКО) σ_x

$$\sigma_x^2 = \int_a^b \left(x - \frac{(a+b)}{2} \right)^2 \frac{1}{b-a} dx = \frac{(b-a)^2}{12}, \quad \sigma_x = \frac{(b-a)}{2\sqrt{3}}. \quad (3.5, 3.6)$$

2.2. Нормальное распределение (НР) – закон Гаусса-Лапласа

Аналитический вид функции плотности вероятности согласно НР задается уравнением

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\xi}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (3.7)$$

Числовые характеристики НР являются одновременно параметрами уравнения (3.7):

а) математическое ожидание (МО):

$$M(x) = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx = \xi; \quad (3.8)$$

б) дисперсия

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \xi)^2 f(x)dx = \sigma^2. \quad (3.9).$$

2. Задание

1. С использованием пакета [SigmaPlot](#) произвести следующие действия:

- в новом файле [name.lw3.jnb](#) создать три секции ([Section](#)), в каждой из которых рабочую страницу ([Worksheet](#)) озаглавить в соответствии с количеством случайных чисел в выборке, т. е. 1000, 10 000, 100 000 соответственно;
- на каждой рабочей странице по данным, выданным преподавателем (см. табл. 3.1), с использованием сервиса «[User-Defined Transform](#)» (пример кода см. ниже) произвести построение гистограмм нормального и равномерного распределений, вычисление числовых характеристик выборок (опция [View > Statistics](#) или клавиша F6) и формирование данных для построения функции плотности вероятности;
- в каждой секции построить гистограммы и графики, как показано в примере (см. ниже);
- произвести сохранение файлов [name.lw3.jnb](#), [name.lw3.xfm](#);
- экспортировать полученные рисунки в графические файлы в формате [*.jpg](#).

2. Импортировать полученные рисунки в документ [Microsoft Word name.lw3.doc](#) (см. пример ниже). В этом же документе оформить сравнительную таблицу с числовыми характеристиками полученных (сгенерированных) выборок случайных величин (см. пример ниже).

3. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации (либо носитель преподавателя) следующие файлы: [name.lw3.jnb](#), [name.lw3.xfm](#), [name.lw3.doc](#).

4. Распечатать файл [name.lw3.doc](#) и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Таблица 3.1. Данные для построения распределений

№ задания ⇒	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Число случайных величин (n)	1000	1000	1000	1000
	10000	10000	10000	10000
	100000	100000	100000	100000
МО (mo)	10	15	20	25
СКО (sko)	2	4	6	8
№ задания ⇒	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Число случайных величин (n)	1000	1000	1000	1000
	10000	10000	10000	10000
	100000	100000	100000	100000
МО (mo)	30	35	40	45
СКО (sko)	10	12	14	16

**Пример кода в окне «User-Defined Transform»
для программы SigmaPlot**

Код	Описание
<pre> ; Gaussian n=100000 mo=20 sko=5 col(1)=gaussian(n, 0/0, mo, sko) xi=col(1) maxx=max(col(1)) col(2)=data(0, maxx, 1) hist=histogram(col(1), col(2)) col(3)=hist ; dzeta=mean(xi) sigma=stddev(xi) maxf=max(hist) x=col(2) f=maxf*exp(-1/2*((x- dzeta)/sigma)^2) col(4)=f ; ; uniform distribution col(6)=random(n, 0/0, 0, 2*mo) col(7)=histogram(col(6), col(2)) </pre>	<p>Часть 1. Построение гистограммы нормального распределения по заданным преподавателем значениям числа случайных величин (n), МО (mo) и СКО (sko)</p> <p>Часть 2. Определение числовых характеристик конечной выборки СВ и построение функции плотности вероятности нормального распределения</p> <p>Часть 3. Построение гистограммы равномерного распределения по заданным преподавателем значениям случайных величин (n) и МО (mo)</p>

Пример оформления таблицы к лабораторной работе № 3

Таблица 3.2. Числовые характеристики выборок случайных величин

n	1000	10000	100000
МО (задано)	20	20	20
МО (получено)	19.9017	20.0184	20.0271
СКО (задано)	5	5	5
СКО (получено)	4.9603	5.0046	4.9976

Пример оформления рисунков к лабораторной работе №3

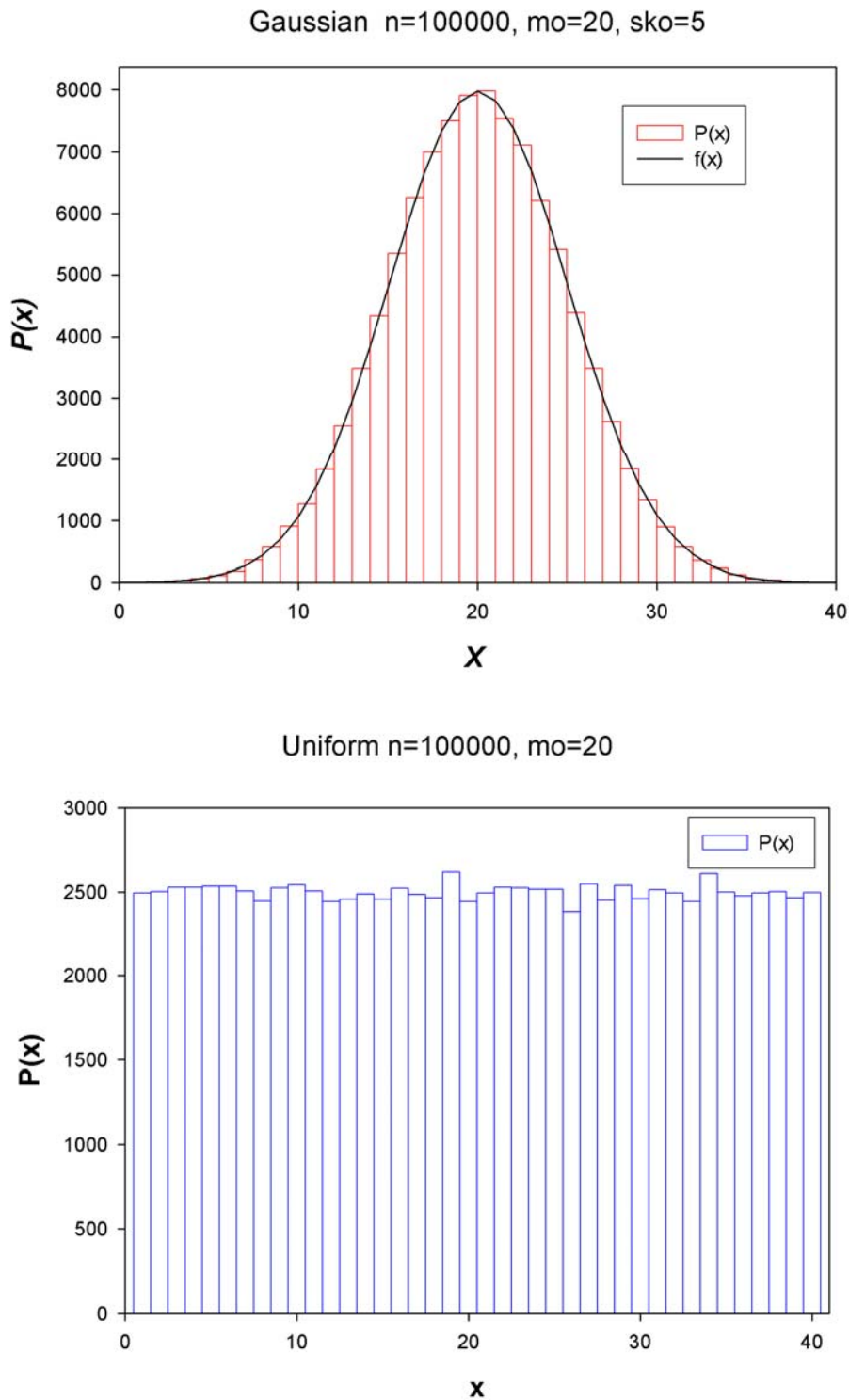


Рис. 3.1. Гистограммы нормального (вверху) и равномерного (внизу) распределений для количества случайных чисел $n = 100\ 000$, а также функция плотности вероятности нормального распределения (вверху)

Лабораторная работа № 4

Статистическая обработка результатов количественных измерений

1. Теоретические предпосылки

1. В подавляющем большинстве случаев в качестве экспериментального значения измеряемой случайной величины используются математическое ожидание (МО) этой СВ. Для оценки МО случайной величины x для конечной выборки используют среднее арифметическое (СА) СВ x

$$M(x) \approx \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4.1)$$

2. В качестве меры рассеяния СВ относительно ее МО \approx СА используют выборочную дисперсию СВ

$$\sigma_x^2 \approx s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (4.2)$$

а оценкой среднего квадратичного отклонения будет выборочное СКО («`stddev`» в английской нотации программы `SigmaPlot`)

$$\sigma_x \approx s_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (4.3)$$

3. В качестве случайной погрешности измерения случайной величины используют

а) СКО среднего арифметического (СКОСА) СВ («`stderr`» в английской нотации программы `SigmaPlot`)

$$s_{\bar{x}} = \frac{1}{n} s_x^2, \quad s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}; \quad (4.4)$$

б) для конечного числа измерений более правильной оценкой случайной погрешности является доверительный интервал, который находят по формуле

$$\pm \Delta x = \pm t_{p,f} s_{\bar{x}}, \quad (4.5)$$

где $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента, который учитывает отклонение от нормального распределения для конечного числа измерений. $t_{p,f}$ задает интервал отклонения СВ x от ее МО \bar{x} (среднего арифметического) для числа степеней свободы $f = n-1$ и доверительной вероятности p ($0 < p < 1$).

Таблица 4.1. Значения коэффициентов Стьюдента $t_{p,f}$ для различных значений числа степеней свободы $f=n-1$ и доверительной вероятности p

$p \downarrow, f \Rightarrow$	1	2	3	4	5	15	20	∞
0.95	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.13	2.09	1.96
0.99	63.66	9.98	5.84	4.60	4.03	2.95	2.85	2.58
0.999	636.6	31.6	12.9	8.61	6.86	4.07	3.85	3.29

2. Задание

1. С использованием пакета `SigmaPlot` произвести следующие действия:

- в новом файле `name.lw4.jnb` по данным, выданным преподавателем (см. табл. 4.2), с использованием сервиса «`User-Defined Transform`» (пример кода см. ниже) произвести генерирование выборок случайных величин и определение СКОСА и доверительных интервалов СВ для двух различных уровней случайного шума – 0.1 % и 1 %;
- построить график зависимости СКОСА СВ от размера выборки для двух различных уровней случайного шума – 0.1 % и 1 %, как показано в примере (см. ниже);
- произвести сохранение файлов `name.lw4.jnb`, `name.lw4.xfm`;
- экспортировать полученный рисунок в графический файл в формате `*.jpg`.

2. Импортировать полученный рисунок в документ `Microsoft Word name.lw4.doc` (см. пример ниже). В этом же документе оформить сравнительную таблицу с числовыми характеристиками полученных (сгенерированных) числовых характеристик выборок случайных величин (см. пример ниже).

3. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации (либо носитель преподавателя) следующие файлы: `name.lw4.jnb`, `name.lw4.xfm`, `name.lw4.doc`.

4. Распечатать файл `name.lw4.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Таблица 4.2. Данные для генерирования выборок СВ

№ п/п	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Число случайных величин (n)	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20	3, 5, 10, 20
МО (m ₀)	6	7	8	9	16	17	18	19

**Пример кода в окне «User-Defined Transform»
для программы SigmaPlot**

Код
n=20
x=5
p=0.01
sigma=x*p
cell(1,1)=x
cell(1,2)=sigma
cell(1,3)=p
col(2)=gaussian(n,0/0,x,sigma)
dsv=col(2)
m=mean(dsv)
skosa=stderr(dsv)
cell(3,1)=n
cell(4,1)=skosa
cell(5,1)=m
p2=0.001
sig=x*p2
cell(11,1)=x
cell(11,2)=sig
cell(11,3)=p2
col(12)=gaussian(n,0/0,x,sig)
ds=col(12)
mn=mean(ds)
skoca=stderr(ds)
cell(13,1)=n
cell(14,1)=skoca
cell(15,1)=mn

Таблица 4.3. Числовые характеристики выборок случайных величин

Уровень случайного шума 0.1 % (0.001)				
n	3	5	10	20
МО (задано)	5	5	5	5
МО (получено)				
СКОСА				
Дов. интервал, 0.95 вероятности				
Дов. интервал, 0.99 вероятности				
Уровень случайного шума 1 % (0.01)				
n	3	5	10	20
МО (задано)	5	5	5	5
МО (получено)				
СКОСА				
Дов. интервал, 0.95 вероятности				
Дов. интервал, 0.99 вероятности				

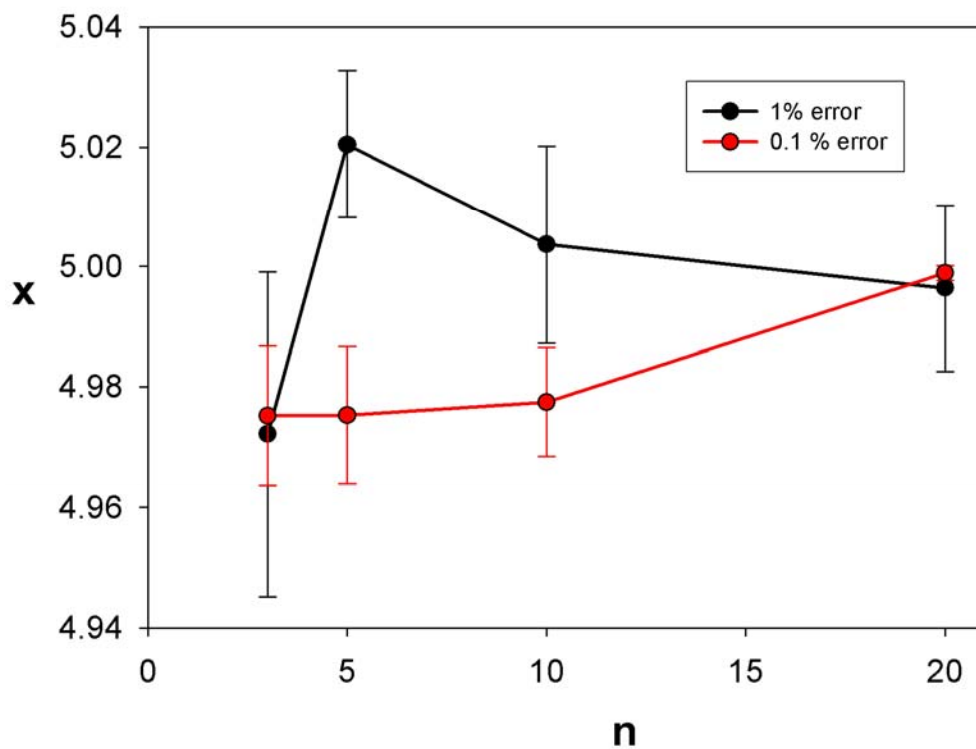


Рис. 4.1. Зависимость среднего значения случайной величины от размера выборки для различных уровней случайного шума

Лабораторная работа № 5
Применение ЛМНК и ЛМНК с весами для
обработки экспериментальных данных

1. Теоретические предпосылки линейного метода наименьших квадратов (ЛМНК)

Обычный ЛМНК

1. Пусть определено значение некоторой физико-химической величины y в зависимости от некоторого аргумента x в k экспериментальных точках. Зависимость между x и y может быть нелинейной.

2. Зададим (выберем) такую модель зависимости y от x , чтобы y была линейной функцией от набора искомым параметров $a_1 \dots a_n$

$$y^{th} = a_1\gamma_1(x) + a_2\gamma_2(x) + a_3\gamma_3(x) + \dots + a_i\gamma_i(x) + a_n\gamma_n(x), \quad (5.1)$$

где γ_i – любые функции от x , в том числе нелинейные, а зависимость y от a_i – линейная.

3. Предполагаем, что каждое измерение в j -й точке содержит случайную погрешность $e_j = y_j - y_j^{th}$, которая нормально распределена. Тогда для всей совокупности пар (x_j, y_j) можно записать следующие уравнения в матричной форме:

$$\mathbf{Y}_{k1} = \hat{\mathbf{Y}} + \mathbf{E} = \mathbf{X}_{kn} \mathbf{A}_{n1} + \mathbf{E}_{k1}, \quad (5.2)$$

где

$$\mathbf{Y}_{k1} = \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_k \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}_{n1} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{E}_{k1} = \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_k \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X}_{kn} = \begin{pmatrix} \gamma_1(x_1) \dots \gamma_i(x_1) \dots \gamma_n(x_1) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \gamma_1(x_j) \dots \gamma_i(x_j) \dots \gamma_n(x_j) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \gamma_1(x_k) \dots \gamma_i(x_k) \dots \gamma_n(x_k) \end{pmatrix},$$

k – количество строк, равное количеству экспериментальных точек, n – количество столбцов, равное количеству искомым параметров.

4. Решение:

$$Q = Q(\mathbf{A}) = \sum_{j=1}^k e_j^2 = \mathbf{E}^T \mathbf{E} = (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\mathbf{A})^T (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\mathbf{A}) =$$

$$\mathbf{Y}^T \mathbf{Y} - 2\mathbf{Y}^T \mathbf{X}\mathbf{A} + \mathbf{A}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X}\mathbf{A} \Rightarrow \min. \quad (5.3)$$

Найдем искомые параметры исходя их свойств производной функции многих переменных в точке минимума:

$$\frac{\partial Q}{\partial \mathbf{A}} = -2\mathbf{X}^T \mathbf{Y} + 2\mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{A} = 0,$$

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{A} = \mathbf{X}^T \mathbf{Y}; \Rightarrow (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^T \mathbf{X}) \mathbf{A} = \mathbf{I} \mathbf{A} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y},$$

$$\hat{\mathbf{A}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}. \quad (5.4)$$

5. Свойства оценок параметров $\hat{\mathbf{A}}$ по ЛМНК

Согласно теореме Гаусса-Маркова, МНК дает оценки параметров, которые являются а) несмещенными, т. е. МО параметров равно их истинному значению $M(\hat{\mathbf{A}}) = \mathbf{A}$, б) эффективными в классе несмещенных оценок (т. е. являются наиболее точными оценками).

Следствием теоремы Гаусса-Маркова является то, что

$$Cov(\hat{\mathbf{A}}) = \sigma^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \quad \text{для } k \rightarrow \infty, \quad (5.5)$$

а несмещенной оценкой для дисперсии аппроксимации σ^2 является статистика

$$\sigma^2 \approx s^2 = \frac{\mathbf{E}^T \mathbf{E}}{k - n} = \frac{1}{k - n} \sum_{j=1}^k e_j^2. \quad (5.6)$$

Таким образом,

$$Cov(\hat{\mathbf{A}}) = s^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}. \quad (5.7)$$

С использованием матрицы $Cov(\hat{\mathbf{A}})$ можно найти стандартную ошибку и доверительный интервал для каждого искомого параметра

$$s_{a_i} = \sqrt{s^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})_{ii}^{-1}} = \sqrt{Cov(\hat{\mathbf{A}})_{ii}} = \sqrt{\frac{1}{k - n} \sum_{j=1}^k e_j^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{X})_{ii}^{-1}}, \quad (5.8)$$

$$\Delta a_i = t_{p, k-n} s_{a_i}, \quad p = 0.95 - \text{доверительная вероятность}. \quad (5.9)$$

Взвешенный ЛМНК

6. Используется для математической обработки неравноточных экспериментальных данных. Пусть задана положительно определенная известная матрица \mathbf{W} – матрица весов, которая имеет диагональную структуру

$$\mathbf{W}_{k1} = \begin{pmatrix} w_1 & 0 \\ \cdot & \\ w_j & \\ \cdot & \\ 0 & w_k \end{pmatrix}, \quad (5.10)$$

и ее j -й диагональный элемент определяется соотношением $w_j = 1/s_j^2$, где s_j – среднее квадратичное отклонение среднеарифметического (СКОСА) значения зависимой переменной в j -м эксперименте (измерении).

Чем меньше среднее квадратичное отклонение среднего значения в j -й экспериментальной точке, тем больше вес в этой точке. Для концентрационно-зависимых переменных в физико-химических экспериментах с растворами иногда выбирают веса согласно соотношениям, основанным на использовании концентрации растворенного вещества

$$w_j \sim c_j, \quad w_j \sim c_j^2. \quad (5.11)$$

7. Тогда для оценок параметров $\hat{\mathbf{A}}$ и матрицы ковариации $Cov(\hat{\mathbf{A}})$ имеем

$$\hat{\mathbf{A}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{W}^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{W}^{-1} \mathbf{Y}, \quad (5.12)$$

$$Cov(\hat{\mathbf{A}}) = s^2 (\mathbf{X}^T \mathbf{W}^{-1} \mathbf{X})^{-1}. \quad (5.13)$$

2. Задание

(предполагает использование авторской программы [mnkw_plm.exe](#), автор: О. Н. Калугин)

1. Взять у преподавателя файл, в котором содержатся три колонки цифр: аргумент (молярная концентрация, независимая переменная), значения функции (молярная электропроводность, зависимая переменная) со случайными погрешностями и истинные значения функции (без погрешностей).

2. С использованием пакета [SigmaPlot](#) сформировать матрицу весовых множителей \mathbf{W} , пропорциональных $\sim 1/c$, имея в виду, что в программе [mnkw_plm.exe](#) по умолчанию производится операция $w_j = 1.0/w_j^2$, т. е. в действительности это будет соответствовать весовым множителям, пропорциональным c^2 . При этом желательно весовые множители масштабировать таким образом, чтобы они были максимально близки к единице.

3. По заданному примеру (файл [mnkwplme.mnk](#)) сформировать входной файл для программы [mnkw_plm.exe](#) с двумя наборами данных: с весовыми множителями и без них (т. е. $w_j=1.0$), предполагая, что зависимость молярной

проводимости от концентрации описывается уравнением типа $\Lambda = a_1 + a_2c + a_3c^2$.

4. Выполнить программу `mnkw_plm.exe` с входным файлом `mnkwplme.mnk` и выходным (файлом результатов) `mnkwplme.res`.

5. По результатам применения ЛМНК с использованием пакета `SigmaPlot` построить зависимость молярной электрической проводимости от концентрации для 4-х наборов значений функции (молярной электропроводности): 1) со случайными погрешностями, 2) истинные значения функции (без погрешностей), 3) рассчитанные по МНК с весами, 4) рассчитанные по МНК без весов (см. пример рис. 5.1). Экспортировать полученный рисунок в графический файл в формате `name.lw5.jpg`.

6. Импортировать полученный рисунок в документ `Microsoft Word name.lw5.doc`. В этом же документе оформить сравнительную таблицу с результатами построения регрессии по ЛМНК (см. пример табл. 5.1) и сделать вывод о целесообразности использования весовых множителей.

7. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации (либо носитель преподавателя) следующие файлы: `name.lw5.jnb`, `name.lw4.doc`.

8. Распечатать файл `name.lw5.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Пример оформления таблицы к лабораторной работе № 5

Таблица 5.1. Результаты математической обработки зависимости молярной электрической проводимости от концентрации по уравнению

$\Lambda = a_1 + a_2c + a_3c^2$ **с использованием ЛМНК**

ЛМНК с весами	
a_1	40.716 ± 0.091
a_2	$-1.5930 \cdot 10^{+4} \pm 8.1 \cdot 10^{+2}$
a_3	$7.97 \cdot 10^{+6} \pm 1.7 \cdot 10^{+6}$
Q	$7.7 \cdot 10^{-3}$
s_Λ	$3.9 \cdot 10^{-2}$
ЛМНК без весов	
a_1	
a_2	
a_3	
Q	
s_Λ	

Пример оформления рисунка к лабораторной работе № 5

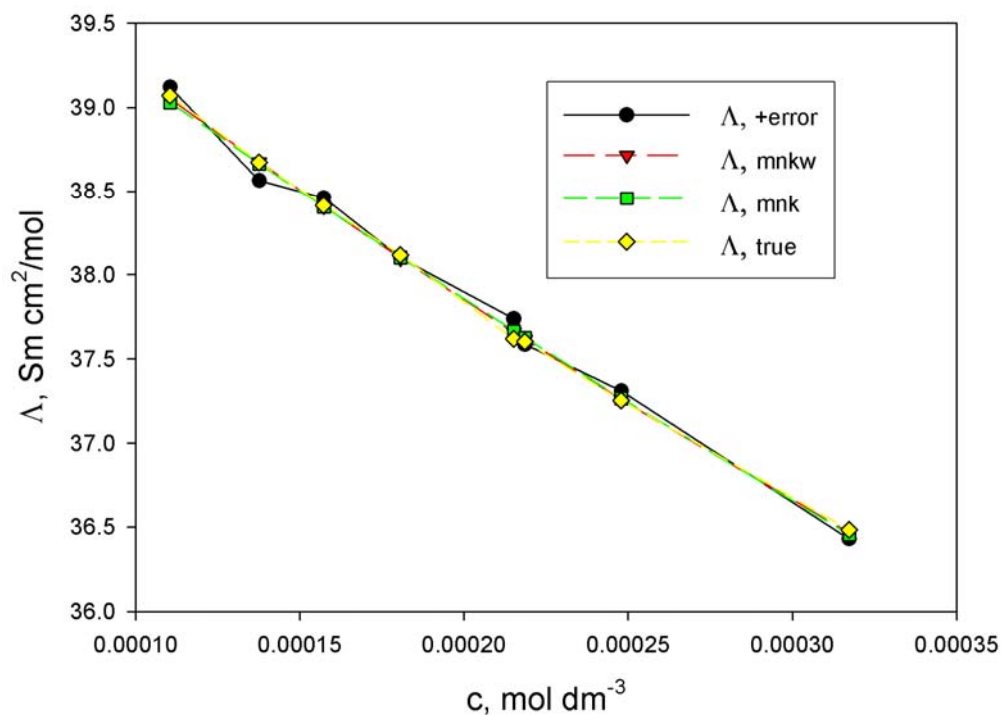


Рис. 5.1. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации:
 « Λ +error» – данные со случайными ошибками, « Λ +mnkw» –
 результаты расчета по ЛМНК с весами по уравнению

$$\Lambda = a_1 + a_2c + a_3c^2,$$

 « Λ +mnk» – результаты расчета по ЛМНК без весов,
 « Λ , true» – данные без случайных погрешностей

Лабораторная работа № 6

Интерполирование данных с помощью ЛМНК

1. Теоретические предпосылки

Постановка задачи

Предположим, что задано множество вещественных абсцисс $x_1 \dots x_k$ и соответствующие ординаты $y_1 \dots y_k$. Здесь $x_1 < x_2 < \dots < x_k$, а каждое y_i – некоторое вещественное число, отвечающее x_i , определенное математически или являющееся результатом какого-либо наблюдения.

Задача одномерной интерполяции состоит в построении такой функции f , что $f(x_i) = y_i$ для всех i , и при этом $f(x)$ должна принимать «разумные» значения для x , лежащих между заданными точками.

Критерий выбора метода интерполяции

Если точки (x_i, y_i) являются результатами экспериментальных измерений, содержащих существенно отличный от нуля уровень случайных ошибок, то значениям $f(x_i)$ позволяют отличаться от y_i , желая отразить характер изменения данных и даже поправить некоторые из содержащихся в них ошибок. В этом случае в качестве глобального интерполянта обычно выбирают степенной полином, коэффициенты которого находят с помощью ЛМНК.

Запишем полином в виде

$$P(x) = a_1 + a_2x + \dots + a_nx^{n-1}, \quad (6.1)$$

где $n-1$ – высшая степень полинома, а a_i – искомые параметры. Тогда

$$P(x_j) = y_j^{th}. \quad (6.2)$$

Матрицу \hat{A} искомых коэффициентов находим в рамках метода ЛМНК по уравнению

$$\hat{A} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}, \quad \mathbf{X}_{kn} = \begin{pmatrix} 1 \dots x_1^i \dots x_1^{n-1} \\ \dots \dots \dots \\ 1 \dots x_j^i \dots x_j^{n-1} \\ \dots \dots \dots \\ 1 \dots x_k^i \dots x_k^{n-1} \end{pmatrix}, \quad (6.3, 6.4)$$

т. е. $\gamma_i(x_j) = x_j^{i-1}$, причем $n < k$.

С помощью ЛМНК найдем также стандартные отклонения для параметров s_{ai} и дисперсию аппроксимации σ_{an}^2 .

Выбор оптимальной степени полинома

Набор критериев выбора оптимальной степени полинома.

1. Обычно функции, описывающие физико-химические процессы, являются гладкими. Поэтому требуют, чтобы n (или максимальная степень полинома $n-1$) было минимальным.

2. Так как предполагают, что исходные значения зависимой переменной содержат случайные погрешности, требуют, чтобы вектор отклонений расчетных значений $P(x_j) = y_j^{th}$ от экспериментальных y_j был знакопеременным и случайным.

3. Нужно выбирать такую степень, чтобы $\text{Arg} [\min \sigma_{an}^2(n)] = n_{opt}$. Этому критерию обычно соответствуют степени полинома, не превышающие 4.

4. Требуют, чтобы для всех искомым параметров уравнения (6.1) выполнялось соотношение $s_{ai} < |a_i|$.

2. Задание

1. Взять у преподавателя файл, в котором содержатся три колонки цифр: текущий индекс, независимая переменная (аргумент), значения функции со случайными погрешностями.

2. По заданному примеру (файл `example.mnk`) сформировать входной файл `name.mnk` для программы `mnkw_plm.exe` с шестью наборами данных со значениями n , равными 2, 3, 4, 5, 6, 7, предполагая, что глобальным интерполянтном зависимости x от y является полиномом уравнения (6.1).

3. Выполнить программу `mnkw_plm.exe` с входным файлом `name.mnk` и выходным (файлом результатов) `name.res`.

4. По результатам применения ЛМНК с использованием пакета `SigmaPlot` построить зависимость дисперсии аппроксимации от максимальной степени полинома (см. пример рис. 6.1). Выбрать оптимальное значение максимальной степени полинома $P(x) = a_1 + a_2x + \dots + a_nx^{n-1}$.

5. Для выбранной степени построить зависимости заданных и рассчитанных значений y от x (см. пример рис. 6.2). Построить аналогичную зависимость для вектора отклонений расчетных значений зависимой переменной от экспериментальных (см. пример рис. 6.3).

6. С использованием пакета `SigmaPlot` вычислить значение y в точке $x = 25$, т. е. интерполированное значение функции и указать его на рис. 6.2 (точное значение равно 1.284).

7. Экспортировать все рисунки в графические файлы в формате `name.lw6.1.jpg`, `name.lw6.2.jpg`, `name.lw6.3.jpg`.

8. Импортировать полученные рисунки в документ `Microsoft Word name.lw6.doc`. В этом же документе для выбранной степени заполнить таб-

лицу с информацией о параметрах и их стандартных отклонениях (см. пример табл. 6.1).

9. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации (либо носитель преподавателя) все необходимые файлы.

10. Распечатать файл `name.lw6.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Пример оформления таблицы к лабораторной работе № 6

Таблица 6.1. Результаты математической обработки зависимости x от y по уравнению $P(x) = a_1 + a_2x + \dots + a_nx^{n-1}$ с использованием ЛМНК для $n = 3$

i	a_i	S_{ai}
1	40.716	0.091
2	$-1.5930 \cdot 10^{+4}$	$8.1 \cdot 10^{+2}$
3	$7.97 \cdot 10^{+6}$	$1.7 \cdot 10^{+6}$

Пример оформления рисунков к лабораторной работе № 6

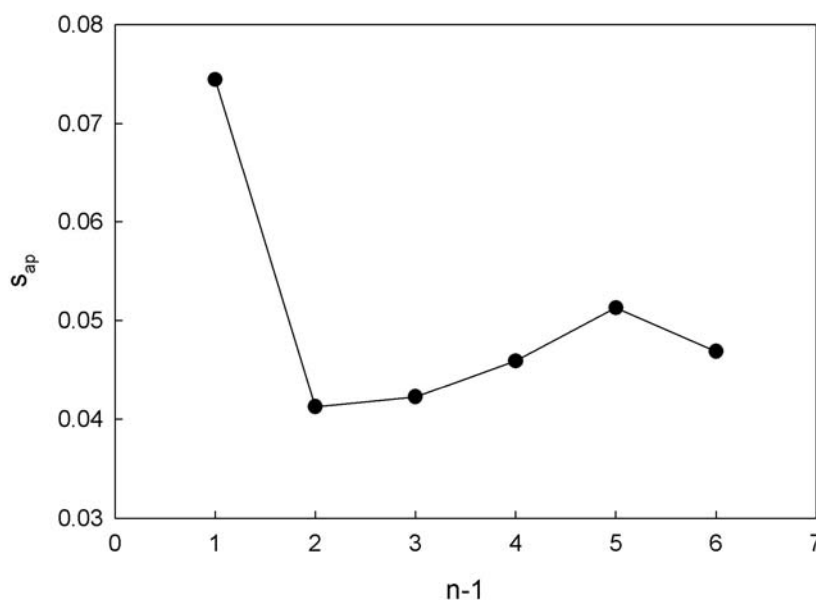


Рис. 6.1. Зависимость дисперсии аппроксимации от максимальной степени полинома $P(x) = a_1 + a_2x + \dots + a_nx^{n-1}$

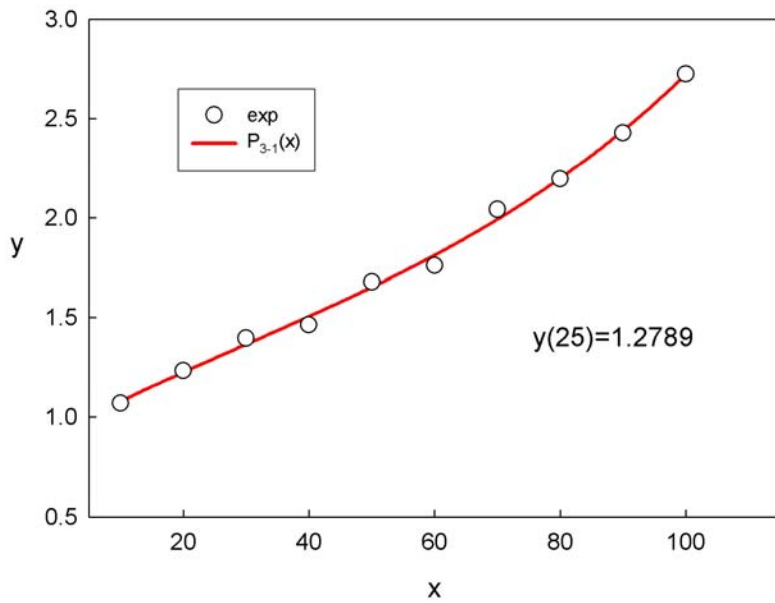


Рис. 6.2. Зависимость заданных и рассчитанных значений y по полиному $P(x) = a_1 + a_2x + \dots + a_nx^{n-1}$ с использованием ЛМНК для $n = 3$

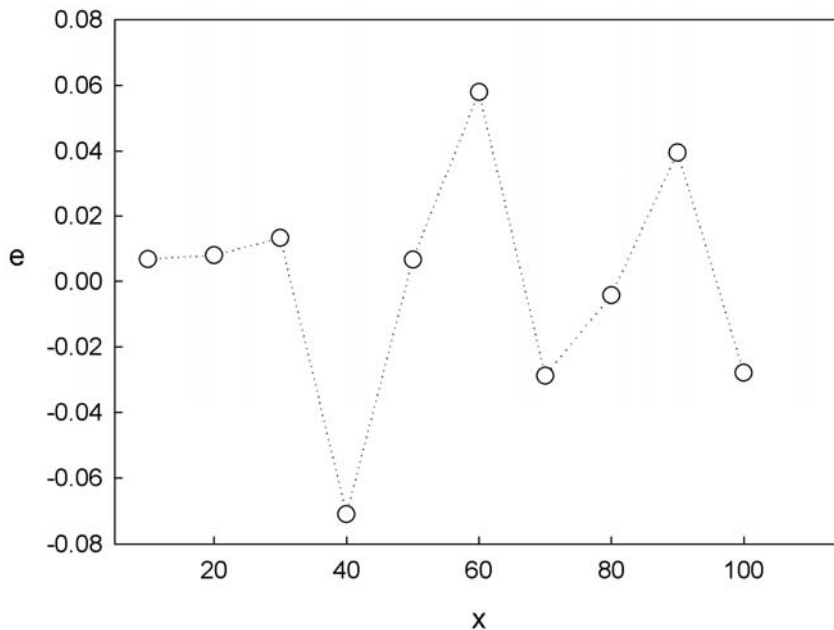


Рис. 6.3. Вектор отклонений расчетных значений зависимой переменной (рассчитанных по полиному $P(x) = a_1 + a_2x + \dots + a_nx^{n-1}$ с использованием ЛМНК для $n = 3$) от экспериментальных

Лабораторная работа № 7

Интерполяция данных по формуле Лагранжа

1. Задание

1. Выберите пять значений x в интервале $[0,2]$ и пять значений y , соответствующих функции $y = \exp(x)$. Вычислите интерполированное значение функции в любой точке ($x \in [0,2]$), не совпадающей с ранее заданными, используя интерполяционную формулу Лагранжа

$$P_n(x^*) = L_n(x^*) = \sum_{k=1}^n \left(\prod_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n \frac{x^* - x_j}{x_k - x_j} \right) \cdot y_k, \quad (7.1)$$

где x^* – значение аргумента, для которого необходимо найти интерполированное значение.

Вычисление по формуле Лагранжа можно произвести с использованием пакетов [SigmaPlot](#) или [MAPLE](#), а также по программе, написанной на любом из языков программирования. Пример такой программы на языке C++ приведен в конце описания данной лабораторной работы.

2. Сравните результаты расчета значения интерполируемой функции по точной формуле $y = \exp(x)$ и по интерполяционной формуле Лагранжа и сделайте вывод о ее применимости.

Пример оформления таблицы результатов к лабораторной работе № 7

Таблица 7.1. Данные для вычислений по интерполяционной формуле Лагранжа

x	0.3	0.5	0.8	1.3	1.9	$x^* = 1.1$
y	1.3499	1.6487	2.2255	3.6693	6.6859	$L_n(x^*) = 3.09956$ $y = \exp(x^*) = 3.00417$

*Пример программы для вычисления по интерполяционной
формуле Лагранжа (автор: В. Чабан)*

```
#include <fstream.h>
#include <math.h>

int n = 5;
double mult;
double x[5], y[5];
double sum;
double res;
ifstream in;
ofstream out;

int main()
{
in.open ("in.dat");
out.open ("out.dat");

// reading functional dependence...
// and x-value to find y-value
int number;
double xx;
in >> number;
cout << number << endl;
for (int ll = 1; ll < number + 1; ll++)
{
in >> x[ll] >> y[ll];
cout << x[ll] << " " << y[ll] << endl;
}
in >> xx;
cout << xx << endl;
cout << xx;

// basic Lagrange algorithm
sum = 0;
for (int k = 1; k < n + 1; k++)
{
res = 1;
for (int j = 1; j < n + 1; j++)
{
if ( j != k )
{
mult = (xx - x[j]) / (x[k] - x[j]);
res *= mult;
}
}
}
}
```

Математические методы неорганической химии

```
}  
res *= y[k];  
sum += res;  
}  
  
out << xx << "    " << sum << endl;  
  
in.close();  
out.close();  
return 0;  
}
```

Лабораторная работа № 8 Численное дифференцирование

1. Теоретические предпосылки

Задача численного дифференцирования состоит в приближенном вычислении производных функций $u(x)$ по заданным в конечном числе точек значениям этой функции.

Пусть на отрезке $[a, b]$ дана сетка $w_h = \{x_i = a + ih, i = 0, \dots, n, hn = b - a\}$ и определены значения $u_i = u(x_i)$ функции $u(x)$ в точках сетки. Для вычисления первой производной $u'(x^*)$ в окрестности точки x^* можно воспользоваться разностными соотношениями:

$$u'_x = \frac{u_i - u_{i-1}}{h}, \quad u'_x = \frac{u_{i+1} - u_i}{h}, \quad u'_{\bar{x}} = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2h}, \quad (8.1, 8.2, 8.3)$$

где

$$u_i = u(x^*), \quad u_{i-1} = u(x^* - h), \quad u_{i+1} = u(x^* + h). \quad (8.4, 8.5, 8.6)$$

2. Задание

1. Произвести вычисление первой производной функции $u(x) = \ln(x)$ по формулам численного дифференцирования по уравнениям (1)–(6) для различных значений величину шага h , равных 0.1; 0.01; 0.001; 0.0001; 0.00001 и 0.000001, а также с использованием аналитической производной $u'(x)$ в окрестности точки x^* . Значения аргумента x^* взять из таблицы 8.1. Вычислить абсолютную погрешность вычисления производной по формулам (8.1)–(8.6) для различных значений шага h .

2. Результаты вычисления внести в таблицу (см. формат таблицы результатов ниже). Сохранить таблицу в файле [name.lw8.doc](#).

3. Распечатать файл [name.lw8.doc](#) и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Таблица 8.1. Данные для нахождения производной функции $u(x) = \ln(x)$

№ задания	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
x^*	0.25	1	1.25	2	2.5	4	8	10

Таблица 8.2. Результаты вычисления производной функции $u(x) = \ln(x)$ по приближенным формулам

h	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001	0.000001
$u'(x^*)$						
$u'_x(x^*)$						
$ \Delta u'_x $						
$u'_x(x^*)$						
$ \Delta u'_x $						
$u'_{\tilde{x}}(x^*)$						
$ \Delta u'_{\tilde{x}} $						

Лабораторная работа № 9

Применение метода Ньютона первого порядка (метода касательных) для расчета равновесного состава 1-1 электролита

1. Теоретические предпосылки

Метод Ньютона первого порядка (метод касательных) для нахождения корней уравнений основан на использовании рекуррентной формулы

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad (9.1)$$

где $f(x_i)$, $f'(x_i)$ – значение функции и ее производной в точке x_i . Использование формулы (9.1) предполагает:

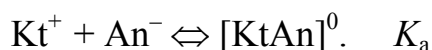
- наличие функциональной зависимости (уравнения) вида $f(x)$, такого, что при $x = x^*$ $f(x^*) = 0$;
- существование первой производной функции $f(x)$;
- задание начального приближения для x ;
- задание погрешности вычисления $\varepsilon_x > 0$, определяющей момент прекращения рекурсии при выполнении условия $|x_{i+1} - x_i| < \varepsilon_x$.

Решением считается такое $x_{i+1} \equiv x^*$, которое удовлетворят заданной погрешности.

2. Задание

Постановка задачи

С использованием метода Ньютона первого порядка произвести расчет равновесного состава (равновесной концентрации ионной формы электролита) 1-1 электролита по заданному значению константы ассоциации и набору стехиометрических концентраций (см. табл. 9.1) с учетом коэффициентов активности по первому приближению теории Дебая-Хюккеля, предполагая наличие следующего равновесия в растворе:



Сравнить полученные результаты с результатами расчетов равновесного состава без учета коэффициентов активности. Для вывода минимизируемой функции воспользоваться уравнениями закона действующих масс, материального баланса и, при необходимости, для средних ионных коэффициентов активности.

Выполнение работы

1. С использованием пакета `SigmaPlot (User-Defined Transform)` написать программу для вычисления равновесных концентраций с и без коэф-

коэффициентов активности и сформировать соответствующие колонки (см. примеры в табл. 9.2, табл. 9.3). Произвести вычисление относительной погрешности вычисления равновесной концентрации ионной формы без учета коэффициентов активности.

2. На основании полученных данных построить графики зависимости равновесных ионных концентраций (с и без учета коэффициентов активности) от стехиометрической концентрации электролита.

3. Экспортировать рисунок в графический файл в формате `name.lw9.jpg`.

4. Импортировать полученный рисунок в документ `Microsoft Word name.lw9.doc`. В этом же документе заполнить таблицу с результатами расчетов (см. пример табл. 9.4).

5. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации (либо носитель преподавателя) все необходимые файлы.

6. Распечатать файл `name.lw9.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Таблица 9.1. Данные для расчетов. Для всех случаев принять $T = 298.15$ К, расчеты производить для стехиометрических концентраций электролита $1.0 \cdot 10^{-5}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

№ задания	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Диэлектрическая проницаемость растворителя (ϵ)	25	30	35	40	45	30	35	45
Константа ассоциации (K_a)	5000	4000	3000	2000	1000	4500	4500	2500

Таблица 9.2. Пример кода для «User-Defined Transform» для программы SigmaPlot

Код	Описание
<pre> ;Newton's first order minimisation cst=cell(2,3) eps=cell(2,1) T=cell(2,2) Ka=cell(2,4) const=cell(2,5) A=const/(sqrt(T*eps))^3 Ci1= ... cell(2,7)=Ci1 xi=cell(2,8) y=... cell(2,9)=y fx = ... f1x = ... xi_1=xi-fx/f1x cell(2,8)=xi_1 col(7)=abs((col(5)- col(6))/col(6)*100) </pre>	<pre> } считывание } входной } информации } </pre> <p>вычисление константы для уравнения Дебая-Хюккеля</p> <p>вычисление равновесной концентрации без учета коэффициентов активности и сохранение её</p> <p>считывание начального (предыдущего) значения параметра</p> <p>вычисление к.а. сохранение к.а.</p> <p>вычисление значения функции вычисление значения первой производной функции</p> <p>вычисление нового значения искомого параметра и замена им старого начального значения</p> <p>вычисление относительной погрешности в вычислении равновесной концентрации ионной формы электролита без учета коэффициентов активности</p>

Таблица 9.3. Пример расположения информации в окне «Data» программы SigmaPlot

1	2	3	4 (c_st)	5 (ci_1)	6 (ci_2)	7 (dc _i , %)
eps	20.0		1.000000e-5	9.901951e-6	9.907295e-6	0.0539
T	298.15		1.000000e-4	9.160798e-5	9.277335e-5	1.2562
c_st	0.010		1.000000e-3	6.180340e-4	6.982020e-4	11.4821
Ka	1000.0		0.010000	2.701562e-3	4.326336e-3	37.5554
const(A)	-4178000.0					
Ci_1	2.701562e-3					
Ci_2	4.326336e-3					
y+-	0.550569					

Пример оформления таблиц к лабораторной работе № 9

Таблица 9.4. Результаты расчета равновесного состава 1-1 электролита в растворителе с $\varepsilon = 20$ по заданному значению константы ассоциации для реакции $Kt^+ + An^- \rightleftharpoons [KtAn]^0$, K_a ($T = 298.15$ К)

c_{st} , М	c_{ion} , М (without activity coefficients)	c_{ion} , М (with activity coefficients)	δc_{ion} , %	y_{\pm}
$1.0 \cdot 10^{-5}$	$9.901951 \cdot 10^{-6}$	$9.907295 \cdot 10^{-6}$	0.05	
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$9.160798 \cdot 10^{-5}$	$9.277335 \cdot 10^{-5}$	1.3	
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$6.180340 \cdot 10^{-4}$	$6.982020 \cdot 10^{-4}$	11	
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.701562 \cdot 10^{-3}$	$4.326336 \cdot 10^{-3}$	38	0.550569

Пример оформления рисунка к лабораторной работе № 9

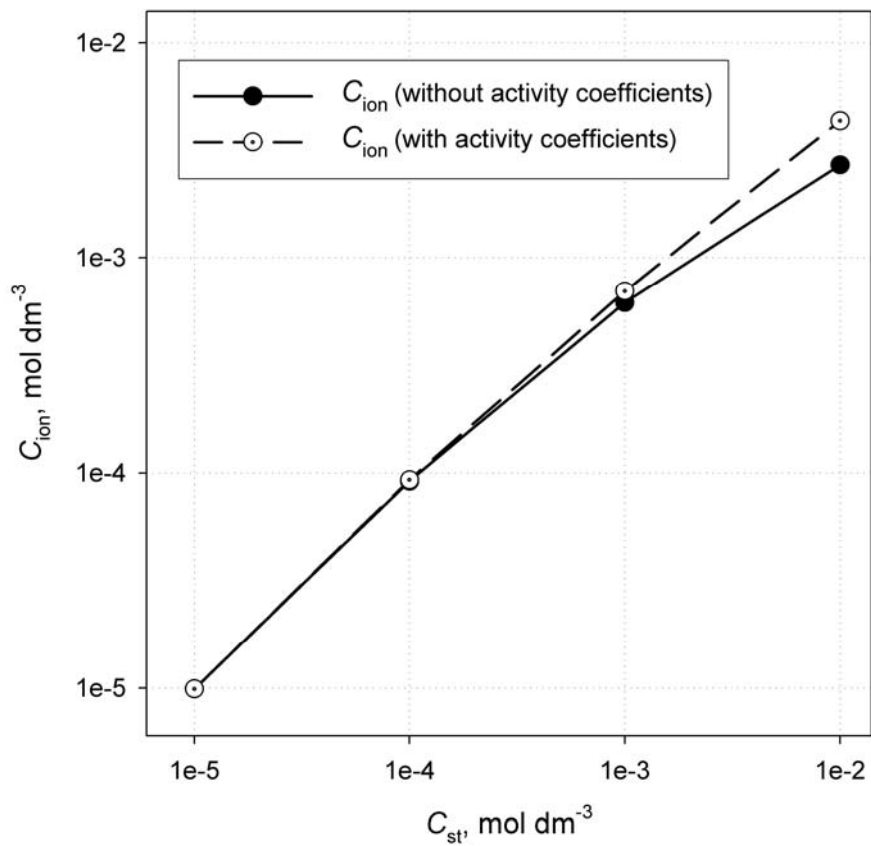


Рис. 9.1. Результаты расчета равновесного состава 1-1 электролита по заданному значению константы ассоциации с учетом и без учета коэффициентов активности.

Лабораторная работа № 10

Математическая обработка экспериментальных кондуктометрических данных для 1-1 электролитов с использованием методов многомерной оптимизации (нелинейного МНК)

1. Теоретические предпосылки

Постановка задачи

1. Задано $\{c_j^{st}, \lambda_j^{exp}\}_{j=1,k}$, где c_j^{st} – стехиометрическая концентрация электролита, λ_j^{exp} – экспериментальная молярная электрическая проводимость:

$$\lambda_j^{exp} = \frac{\kappa_j}{c_j^{st}} = \left(\frac{K_{cell}}{R_j} - \frac{K_{cell}}{R_0} \right) \frac{1}{c_j^{st}}, \quad (10.1)$$

где R_j – сопротивление j -го раствора, R_0 – сопротивление растворителя, K_{cell} – постоянная ячейки.

2. Построим модель зависимости $\lambda_j^{th} = f(c_j^{st})$

$$\lambda_j^{th} = f(c_j^{st}; A), \quad (10.2)$$

где $A \equiv (A_0, R)$ – вектор искомых параметров.

3. Сведем задачу нахождения вектора параметров модельного (теоретического) уравнения (10.2) к задаче минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q(A) = \sum_{j=1}^k \left[\lambda_j^{exp} - f(c_j^{st}; A) \right]^2 \Rightarrow \min. \quad (10.3)$$

Тогда $A^* = \text{Arg}\{\min[Q(A)]\}$, $A \in \{A^n\}$, n – размерность вектора A .

Особенности решения задачи для случая кондуктометрии

а) корректный выбор $f(c_j^{st}; A)$,

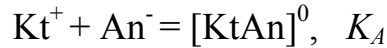
б) корректный выбор A ,

в) опосредованная зависимость λ_j^{th} от c_j^{st} (для частично диссоциированных электролитов) через равновесную ионную концентрацию электролита c_j^{\pm} , что приводит к необходимости решения отдельной подзадачи – расчета равновесного состава в каждой экспериментальной точке.

Основные проблемы построения модельной функции:

- выбор $f \Rightarrow$ выбор A ,
- выбор схемы ионных равновесий \Rightarrow выбор связи λ_j^{th} с c_j^{st} ,
- выбор начального приближения для A .

Рассмотрим случай симметричного 1-1 электролита. Допустим, что в растворе имеет место следующее равновесие с участием растворенного вещества



$$[] \quad c^\pm \quad c^\pm \quad c^0$$

Связь c_j^{st} с c_j^\pm задается совокупностью уравнений закона действующих масс (ЗДМ), материального баланса (МБ) и коэффициентов активности (КА):

$$\text{ЗДМ: } K_A = \frac{c_j^0 y_j^0}{(c_j^\pm y_j^\pm)^2}, \quad \text{МБ: } c_j^0 + c_j^\pm = c_j^{st}, \quad \text{КА: } y_j^\pm = y(c_j^\pm; R). \quad (10.4, 10.5, 10.6)$$

Таким образом, учет ассоциации ионов добавляет в вектор несколько параметров: два (K_A, R) или один (K_A).

Выбор уравнения электропроводности (ЭП) $\lambda_j^{th} = f(c_j^{st}; A)$

В действительности, уравнение ЭП для ассоциированных электролитов можно представить в следующем виде

$$\lambda_j^{th} = f(c_j^{st}; A) = \frac{c_j^\pm}{c_j^{st}} f^*(c_j^\pm; A), \quad (10.7)$$

т. е. аргументом, от которого зависит λ_j^{th} , является не c_j^{st} , а c_j^\pm . Связь между этими концентрациями связь задается совокупностью уравнений (10.4-10.6), т. е. уравнениями ЗДМ, МБ и КА.

Таким образом, выбор аналитической функции f сводится к выбору теоретических уравнений для f^* (для ЭП, ур. (10.7)) и y_j^\pm (для КА, уравнение (10.6)), предполагая, что коэффициент активности ионной пары как незаряженной частицы равен единице, $y^0=1$.

Выбор y и f^* определяется:

- а) выбором модели межйонного парного потенциала взаимодействия $U_\pm(r)$;
- б) точностью аналитического преобразования статистико-механических уравнений, связывающих $U_\pm(r)$ с $y(c^\pm)$ и $f^*(c^\pm)$.

2. Задание

Задан набор экспериментальных кондуктометрических данных $\{c_j^{st}, \lambda_j^{exp}\}_{j=1,k}$ для растворов 1-1 электролита KtAn в растворителе с заданной диэлектрической проницаемостью и вязкостью при заданной температуре.

По заданным кондуктометрическим данным с использованием программного пакета **LOPT** (авторы О. Н. Калугин, В. Ф. Платухин) рассчитать предельную молярную проводимость Λ_0 , логарифм константы ассоциации $\lg K_A$ и пара-

метр наибольшего сближения ионов R по различным вариантам обработки. Детально изучить влияние следующих факторов на искомые параметры:

- грубых промахов в первичных экспериментальных данных,
- метода оптимизации (Ньютона-Канторовича или Нелдера-Мида),
- точности оптимизации,
- выбора уравнения для ЭП,
- количества оптимизируемых параметров.

3. Выполнение работы

1. Получить у преподавателя файл с исходными данными (см. пример `lwexampl.dat`). По заданным примерам (файлы `lwexampl.key`, `lwexampl.ini`) сформировать файлы ключей и начальных значений параметров.

2. Произвести расчет с фиксированным значением параметра наибольшего значения $R=r_+ + r_- + nd_s$. Проанализировать файл результатов (см. пример `lwexampl.res`) и внести необходимые коррективы в файл с данными.

Повторить расчет, результаты сохранить в файл результатов с другим именем, например `onk.re1`.

Далее повторить расчеты, внося необходимые изменения в файл ключей для исследования влияния различных факторов на результаты определения искомых параметров, записывая результаты каждый раз в различные файлы, например `onk.re2-onk.re5`.

3. Построить рисунок в соответствии с приведенным ниже примером и импортировать его в документ `Microsoft Word name.lw10.doc`.

В этом же документе заполнить таблицу с результатами расчетов (см. пример) для различных вариантов обработки кондуктометрических данных. Сделать вывод о влиянии различных факторов на результаты нахождения искомых параметров.

4. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации все необходимые файлы.

5. Распечатать файл `name.lw10.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Пример оформления рисунка к лабораторной работе № 10

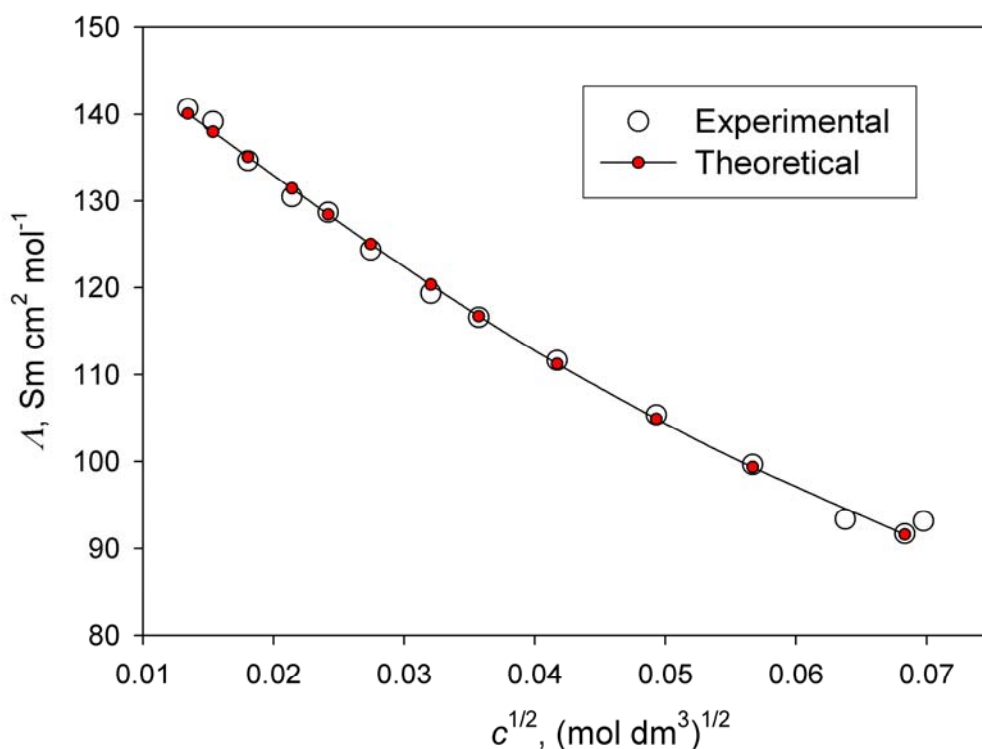


Рис. 10.1. Концентрационная зависимость экспериментальных (пустые символы) и расчетных (линия и заполненные символы) значений молярной электропроводности для NaBr в ацетонитриле при температуре 298.15 К

Расчетные значения соответствуют оптимизации по двум параметрам ($\Lambda_0, \lg K_A$) с фиксированным значением параметра наибольшего сближения R (см. строку № 2 в табл. 10.1).

Формат таблицы результатов к лабораторной работе № 10

Таблица 10.1. Результаты математической обработки экспериментальных кондуктометрических данных для NaBr в ацетонитриле при температуре 298.15

№	Файл результатов	Уравнение ЭП	Метод оптимизации	Критерии точности	Параметры	$\Lambda_0 \pm \Delta \Lambda_0$, См·см ² / моль	$\lg K_A \pm \Delta \lg K_A$	$R \pm \Delta R$, Å	σ_Λ , См·см ² / моль	Кол-во шагов	Примечание
1	onk.re0	LW	S	$\varepsilon_X=10^{-6}$, $\varepsilon_F=10^{-6}$	$\Lambda_0, \lg K_A$						С грубыми промахи
2	onk.re1	LW	S	$\varepsilon_X=10^{-6}$, $\varepsilon_F=10^{-6}$	$\Lambda_0, \lg K_A$						
3	onk.re2	LW	N	$\varepsilon_X=10^{-6}$, $\varepsilon_F=10^{-6}$	$\Lambda_0, \lg K_A$						
4	onk.re3	LW	S	$\varepsilon_X=10^{-4}$, $\varepsilon_F=10^{-4}$	$\Lambda_0, \lg K_A$						
5	onk.re4	FHFP	S	$\varepsilon_X=10^{-6}$, $\varepsilon_F=10^{-6}$	$\Lambda_0, \lg K_A$						
6	onk.re5	LW	S	$\varepsilon_X=10^{-6}$, $\varepsilon_F=10^{-6}$	$\Lambda_0, \lg K_A$, R						

Лабораторная работа № 11

Использование методов оптимизации для отыскания минимума функции многих переменных

1. Задание

С использованием встроенных средств программы `SigmaPlot (Regression Wizard)` найти минимум модельной функции

$$z = a(x - x^*)^2 + b(y - y^*)^2 + (\text{random noise}), \quad (11.1)$$

где x, y – переменные (аргументы), a, b – параметры модельного уравнения (см. табл. 11.1), x^*, y^* – координаты минимума минимизируемой (целевой) функции z , *random noise* – случайный «шум».

2. Выполнение работы

1. С использованием пакета `SigmaPlot (User-Defined Transform)` написать программу для вычисления минимизируемой функции z (см. таблицу 11.2). Для всех вариантов принять, что, $x^*=1$ и $y^*=1$, а точные значения функции вычисляются по уравнению

$$z = a(x - x^*)^2 + b(y - y^*)^2. \quad (11.2)$$

Случайный шум задается нормальным распределением с $MO = 0$ и дисперсией, равной 0.5 (`noise=gaussian(n^2, 0/0, 0, 0.5)`), уровень случайного шума составляет 10% (0.1) от точных значений минимизируемой функции (`z_noise=z*(1+0.1*noise)`).

Произвести вычисление аргументов и значений функции.

2. На основании полученных данных с использованием встроенных средств программы `SigmaPlot (Regression Wizard)` найти координаты минимума целевой функции.

3. Построить рисунки в соответствии с приведенными ниже примерами и импортировать их в документ `Microsoft Word name.lw11.doc`. В этом же документе заполнить таблицу со значениями искомых параметров и их стандартными отклонениями.

4. Показать преподавателю и сохранить на свой носитель информации все необходимые файлы.

5. Распечатать файл `name.lw11.doc` и подшить распечатку в папку по лабораторным работам.

Таблица 11.1. Значения параметров модельного уравнения (11.2)

Параметры	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
a	0.8	0.9	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
b	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5

Таблица 11.2. Пример кода для «Regression Wizard» программы SigmaPlot Equation category - 3D, Equation name -test

Код
<pre>Equation a=1.0 b=1.0 f=a*(x-x_)^2+ b*(y-y_)^2 fit f to z_noise Variables x = col(1) y = col(2) z_noise = col(5) Initial parameters x_ = 0.9 y_ = 1.1</pre>

Таблица 11.3. Пример кода для «User-Defined Transform»
для программы SigmaPlot

Код
<pre>; data preparation a=1 b=1 n=11 x_ =1 y_ =1 for i=1 to n do x=(x_-0.5)+(i-1)*0.1 for j=1 to n do r=(i-1)*n+j cell(1,r)=x y=(y_-0.5)+(j-1)*0.1 cell(2,r)=y z=a*(x-x_)^2+b*(y-y_)^2 cell(3,r)=z end for end for ; noise n2=n^2 mo=0 sko=0.5 noise=gaussian(n2,0/0,mo,sko) col(4)=noise ; f=col(3) z_noise=f*(1+0.1*noise) col(5)=z_noise</pre>

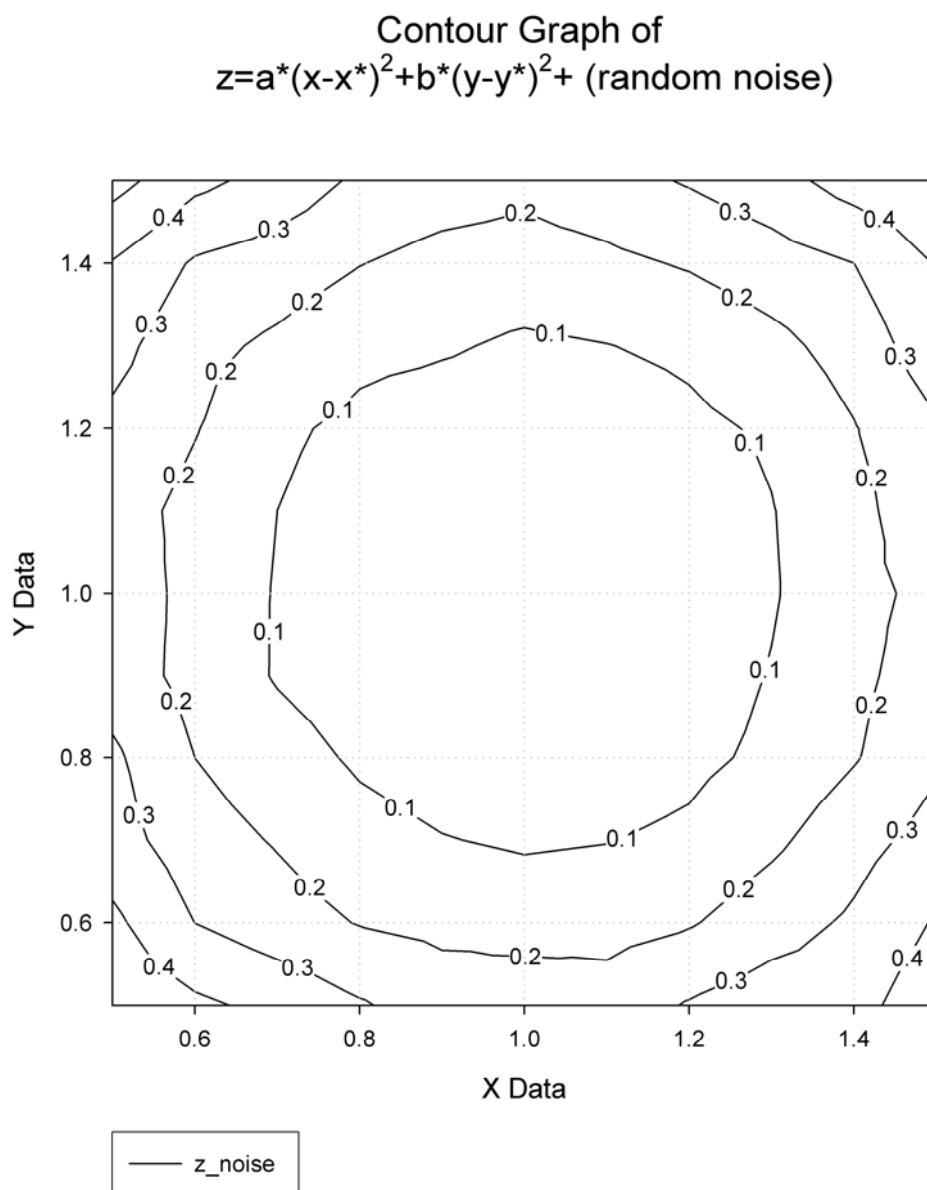


Рис. 11.1. Линии уровней функции $z = a(x - x^*)^2 + b(y - y^*)^2 + (\text{random noise})$
для $a=1$ и $b=1$

3D Graph of
 $z = a \cdot (x - x^*)^2 + b \cdot (y - y^*)^2 + (\text{random noise})$

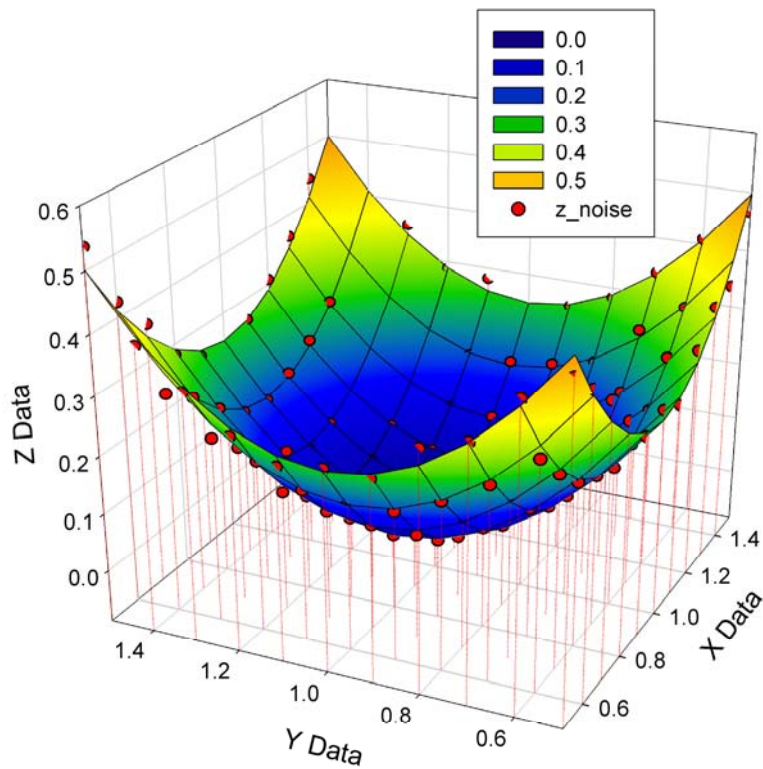


Рис. 11.2. Трехмерный график целевой функции $z = a(x - x^*)^2 + b(y - y^*)^2 + (\text{random noise})$ для $a=1$ и $b=1$. Точками показаны исходные значения минимизируемой (целевой) функции, кривая соответствует расчетным значениям по найденным x^* , y^* .

ВЫПИСКА ИЗ ПРАВИЛ ОФОРМЛЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ (КУРСОВОЙ) РАБОТЫ

Квалификационную (курсовую) работу оформляют на одной стороне белой бумаги формата А4 (210 x 297 мм).

При использовании текстового редактора Microsoft Word рекомендуется использовать шрифты Times New Roman и Times ET 12 или 13 пт.

Текст работы следует печатать придерживаясь таких размеров полей: верхний и нижний – не менее 20 мм, правый – не менее 10 мм, левый – не менее 30 мм.

Иллюстрация должна иметь название, которое размещают под ней. Иллюстрация обозначается словом “Рис. _____”, например, “Рис. 3.1 Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации”. Иллюстрации следует нумеровать арабскими цифрами порядковой нумерацией в пределах раздела, за исключением иллюстраций, которые приведены в приложениях. Номер иллюстрации состоит из номера раздела и порядкового номера иллюстрации, отделенных точкой. Например: Рис. 3.1 – первый рисунок третьего раздела.

Иллюстрации, при необходимости, могут быть пересчитанные в содержании с указанием их номеров, названий и номеров страниц, на которые они помещены.

Образец оформления рисунков приведен в Приложении Б.

Цифровые материалы, как правило, оформляют в виде таблицы, размещая перед ней название, которое печатают строчными буквами (кроме первой большой):

Таблица _____
номер название таблицы

Название таблицы должно быть кратким и отражать ее содержание. Горизонтальные и вертикальные линии, которые разграничивают строки таблицы, а также линии слева, справа и снизу, что ограничивают таблицу, можно не проводить, если их отсутствие не затрудняет пользования ею.

Таблицы следует нумеровать арабскими цифрами порядковой нумерацией в пределах раздела, за исключением таблиц, которые приводятся в приложениях.

Номер таблицы состоит из номера раздела и порядкового номера таблицы, отделенных точкой. Например, таблица 1.3 – первая таблица третьего раздела. Если в работе одна таблица, ее следует также нумеровать.

Если строки таблицы или графы выходят за пределы формата страницы, ее разделяют на части, размещая одну часть под одной, или рядом, или перенося

часть таблицы на следующую страницу, повторяя в каждой части таблицы ее головку и боковик. При разделе таблицы на две части допускается ее головку или боковик заменять соответственно номерами граф или строк, нумеруя их цифрами в первой части таблицы. Слово “Таблица ___” указывают один раз слева над первой частью, над другими частями пишут : “Продолжение таблицы ___” с указанием ее номера.

Заголовки граф таблицы начинают из большой буквы, а подзаголовки – с малой, если они составляют одно предложение с заголовком. Подзаголовки, которые имеют самостоятельное значение, пишут из большой буквы. В конце заголовков и подзаголовков граф таблиц точки не ставят. Заголовки и подзаголовки граф указывают в единственном числе. В заголовках и подзаголовках указывают размерность. При отсутствии данных в таблице ставят риска.

Образец оформления таблицы приведен в Приложении В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ПРИМЕР ОФОРЛЕНИЯ РИСУНКА

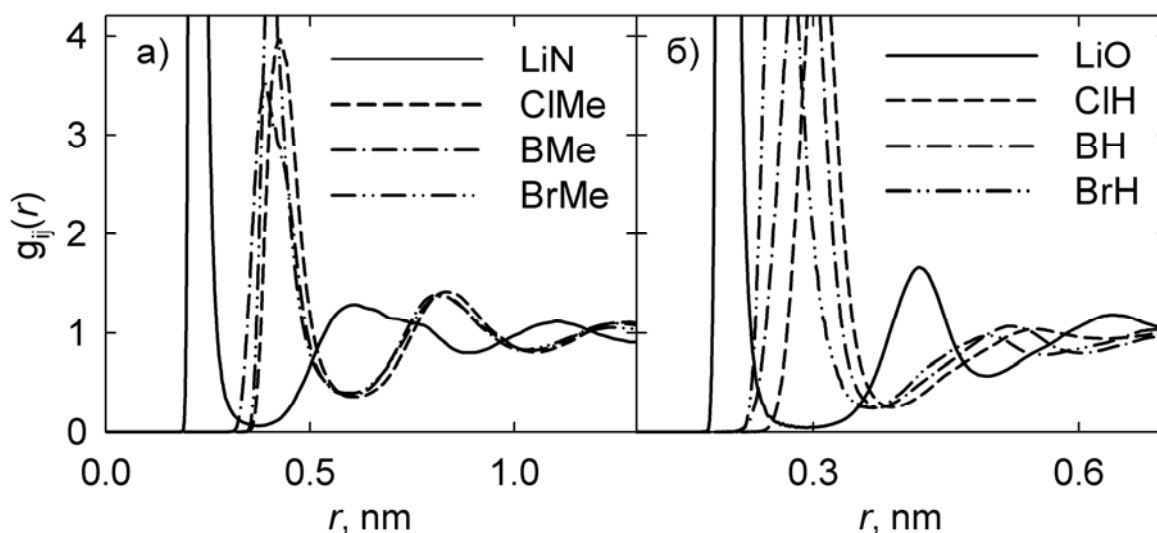


Рис. 4.5. ФРП координационных центров ионов и молекул растворителя в бесконечно разбавленных растворах Li^+ , Br^- , BF_4^- и ClO_4^- в ацетонитриле (а) и метаноле (б) при 25 °С

ПРИМЕР ОФРМЛЕНИЯ ТАБЛИЦЫ

**Таблица 3.2 Физико-химические свойства неводных растворителей
($P = 1.01325 \cdot 10^5$ Па, $T = 298.15$ К)**

Растворитель	M , г/моль	$T_{\text{кип.}}$, К	$T_{\text{пл.}}$, К	μ_v , D	DN	$\eta_0 \cdot 10^3$, Па·с	ϵ
Метанол	32.04	337.66	175.66	1.70	19.1	0.5409	32.6
Этанол	46.07	351.45	158.65	1.69	19.2	1.087	24.3
Н-пропанол	60.11	370.35	146.15	1.66	19.8	1.967	20.1
Н-бутанол	74.12	390.95	183.15	1.66	19.5	2.571	17.1
Ацетонитрил	41.05	354.65	227.45	3.97	14.1	0.347	36.7
ДМСО	78.09	462.15	291.35	3.96	29.8	1.963	46.3
Этиленгликоль	62.07	470.35	259.35	2.28	19.1	16.72	37.7
Ацетон	58.1	329.39	177.80	2.85	17.0	0.304	20.7

Примеры входных и выходных файлов программы

ЛОРТ

для обработки кондуктометрических данных

lwexampl.dat

```
Electrolyte: NaI
Solvent:      Octanol
Source:       Beronius
Conditions:
Temp= 298.15
Eps= 9.85
Vis= 7.3e-2
Number      Ce, mol/dm^3      Le, Sm*cm^2/mol
1 B          6.2619e-5            2.1529
2            8.3114e-5            1.9624
3            1.0342e-4            1.8192
4            1.2355e-4            1.7096
5            1.4350e-4            1.6203
6            1.6327e-4            1.5450
7            1.8287e-4            1.4810
8            2.0229e-4            1.4255
9            2.2154e-4            1.3774
10           2.4062e-4            1.3347
11           2.5954e-4            1.2967
12           2.7830e-4            1.2625
13           2.9689e-4            1.2312
14           3.1532e-4            1.2030
15           3.3359e-4            1.1770
16           5.4937e-5            2.2333
17           1.0937e-4            1.7793
18           1.6331e-4            1.5412
19           2.1676e-4            1.3868
20           2.6973e-4            1.2769
21 E          3.2223e-4            1.1922
22 #
```

lwexampl.key

Variant.Unass(1,0): 0
Variant.Ass.OptKa(1,0): 1
Variant.Ass.CalcKa(E,B,-): -
Variant.Ass.ActCoef(D,M): D
* * * *
EquationL (L,P,F,M): P
* * * *
Regim (A,C): A
OptMethod(N,S,B): N
OptStepN= 0.0
OptStepS= 0.2
EpsX= 1e-6
EpsFun= 1e-6
delX= 1e-6
NmaxStepN= 100
NmaxStepS= 1000
* * * *
X.name[1]= L0
X.name[2]= lgKa
X.name[3]= R
ConstX[1]= 1
ConstX[2]= 1
ConstX[3]= 0
* * * *
IniFile(1,0):0

lwexampl.ini

Electrolyte: NaI
Solvent: Octanol
Source: Beronius
Temp= 298.15
Parameter Initial Minimum Maximum
L0 4.407989 1 15
lgKa 4.581602 1 6
R 32.455638 5 50

lwexamp1.res

■ ■ ■ * --- L O P T version 3.0 --- * ■ ■ ■

```
& AUTHORS: O. KALUGIN, V. PLATUKHIN &
& Department of Inorganic Chemistry, &
& Kharkov Nat. Uni. tel. 707-51-83 &
& Last modification 13/06/2005 &
```

Date is Saturday, 18/06/2005, Time is 10:22:25.27

```
KEYS from <=== D:\USERS\SPECPR\BAKALA~1\LOPT\lwexamp1.key
DATA from <=== D:\USERS\SPECPR\BAKALA~1\LOPT\lwexamp1.dat
RESULTS to ==> D:\USERS\SPECPR\BAKALA~1\LOPT\lwexamp1.re2
```

***** Key Information *****

```
-----
Equilibrium model: Non-Association electrolyte ==> No
-----
Optimization of Ka ==> Yes
Equation for Ka ==> ---
Equation for Activity coef. ==> D-H-2
```

```
Equation of L=f(c): Lee-Wheaton-Pethybridge
-----
```

```
Optimization Keys: Opt. method ==> Simplex
-----
Working Regim ==> HandiWork
OptStep (N) ==> 0.000
OptStep (S) ==> 0.200
Precision epsX ==> 1.00E-6
Precision epsF ==> 1.00E-6
Der. scale delX ==> 1.00E-6
MaxStep Number (N) ==> 100
MaxStep Number (S) ==> 1000
```

```
Parameters: Name Variable
-----
L0 ==> Yes
lgKa ==> Yes
R ==> Yes
-----
```

Математические методы неорганической химии

```

                                Ndata: ==> 1
***** System and Condition *****
Electrolyte: ==> NaI
Solvent:      ==> Octanol
Source:       ==> Beronius
Temp:  ==> 298.15   Eps: ==> 9.850   Vis: ==> 7.3000E-2
***** Initial Information *****
Number   Parameter   Initial   Minimum   Maximum
-----
1         L0         3.7       1.0       400.0
2         lgKa       4.3       -2.0      10.0
3         R         5.0       1.0       50.0
***** F I X R *****
iR   R   Grad(R)   Fun   Xrest[1] Xrest[2] Nstep[1]
1    1.0 -3.84E-5  5.13E-4  4.82    4.69    37
2    5.9 -4.41E-5  2.65E-4  4.64    4.65    21
3   10.8 -3.38E-5  2.07E-4  4.62    4.64    21
4   15.7 -1.23E-6  1.31E-4  4.55    4.62    25
5   20.6 -3.46E-5  1.86E-4  4.53    4.62    18
6   25.5  4.00E-5  1.91E-4  4.44    4.59    17
7   30.4  7.37E-6  1.09E-4  4.41    4.58    19
8   35.3 -3.23E-5  1.40E-4  4.37    4.57    19
9   40.2  6.03E-6  1.03E-4  4.36    4.56    19
10  45.1 -7.28E-7  1.08E-4  4.34    4.56    22
11  50.0 -2.13E-5  1.69E-4  4.33    4.55    18

```

```

=====
***** Results of Calculation *****
-----
Optimization Time: ==> 0:0:57.6
-----
===== P A R A M E T E R S =====
-----
Name      Initial      Optimal      Standard      Confidential      Grad
          (new)
-----
L0        4.525726      4.407989      0.059811      0.110035      -2.2814E-7
lgKa      4.615298      4.581602      0.018910      0.034790      9.4585E-7
R         20.600000      32.455638      8.753441      16.103876      4.2535E-10
Ka 41237.993133  38159.432448  1661.553082  3056.791687      ---
-----
Dispersion of      ^^^^^^^^^^      Sum of deviation      ^^^^^^^^^^
approximation: ==> 2.38082E-3      squares: ==> 9.6362E-5
-----
A Number      total      negative He      out of RangeX
-----
of steps      120      0      0
-----
Correlation matrix
-----
Corr12: ==> 9.985E-1      Corr13: ==> -9.606E-1      Corr23: ==> -9.731E-1

```

Математические методы неорганической химии

Argument and Function									
j	Ce	Le	Lr	Le-Lr	(Le-Lr)/Le, %	Ci	C2	alfa	ln(f+-)
	mol/l		Sm*cm ² /mol						
1B	6.26190E-5	2.152900	2.148227	0.004673	0.21708	3.21237E-5	3.04953E-5	0.513003	-0.12782
2	8.31140E-5	1.962400	1.958660	0.003740	0.19057	3.90449E-5	4.40691E-5	0.469775	-0.13884
3	1.23550E-4	1.709600	1.708132	0.001468	0.08589	5.09395E-5	7.26105E-5	0.412299	-0.15509
4	1.43500E-4	1.620300	1.618803	0.001497	0.09241	5.62096E-5	8.72904E-5	0.391705	-0.16148
5	1.63270E-4	1.545000	1.544284	0.000716	0.04635	6.11418E-5	1.02128E-4	0.374483	-0.16709
6	1.82870E-4	1.481000	1.480799	0.000201	0.01358	6.57929E-5	1.17077E-4	0.359780	-0.17210
7	2.02290E-4	1.425500	1.425859	-0.000359	-0.02520	7.02010E-5	1.32089E-4	0.347031	-0.17663
8	2.21540E-4	1.377400	1.377662	-0.000262	-0.01905	7.43996E-5	1.47140E-4	0.335829	-0.18077
9	2.40620E-4	1.334700	1.334921	-0.000221	-0.01656	7.84131E-5	1.62207E-4	0.325879	-0.18456
10	2.59540E-4	1.296700	1.296653	0.000047	0.00366	8.22634E-5	1.77277E-4	0.316959	-0.18808
11	2.78300E-4	1.262500	1.262123	0.000377	0.02984	8.59666E-5	1.92333E-4	0.308899	-0.19135
12	2.96890E-4	1.231200	1.230776	0.000424	0.03443	8.95342E-5	2.07356E-4	0.301574	-0.19441
13	3.15320E-4	1.203000	1.202136	0.000864	0.07181	9.29795E-5	2.22340E-4	0.294873	-0.19728
14	3.33590E-4	1.177000	1.175836	0.001164	0.09891	9.63122E-5	2.37278E-4	0.288714	-0.19999
15	5.49370E-5	2.233300	2.238201	-0.004901	-0.21944	2.93058E-5	2.56312E-5	0.533443	-0.12289
16	1.09370E-4	1.779300	1.783099	-0.003799	-0.21349	4.69788E-5	6.23912E-5	0.429540	-0.14999
17	1.63310E-4	1.541200	1.544145	-0.002945	-0.19106	6.11515E-5	1.02158E-4	0.374451	-0.16710
18	2.16760E-4	1.386800	1.389116	-0.002316	-0.16700	7.33717E-5	1.43388E-4	0.338493	-0.17977
19	2.69730E-4	1.276900	1.277509	-0.000609	-0.04771	8.42884E-5	1.85442E-4	0.312492	-0.18988
20E	3.22230E-4	1.192200	1.191959	0.000241	0.02024	9.42493E-5	2.27981E-4	0.292491	-0.19832

```

=====
***** Results of Calculation *****
-----
Optimization Time: ==> 10:23:49.42
-----
===== P A R A M E T E R S =====
-----
Name      Initial      Optimal      Standard      Confidential      Grad
          (new)
-----
L0        4.374082      4.389699      0.060487      0.111280      5.3246E-6
lgKa      4.570602      4.575709      0.019354      0.035607      -2.2136E-5
R         35.300000      35.329787      9.432403      17.352976      3.6097E-7
Ka 37205.030176  37645.143306  1677.655610  3086.415823      ---
-----
Dispersion of          ^^^^^^^^^^      Sum of deviation      ^^^^^^^^^^
approximation: ==> 2.38767E-3      squares: ==> 9.6916E-5
-----
A Number      total      negative He      out of RangeX
-----
of steps      57          0          0
-----
Correlation matrix
-----
Corr12: ==> 9.985E-1      Corr13: ==> -9.618E-1      Corr23: ==> -9.742E-1

```


Математические методы неорганической химии

Argument and Function									
j	Ce	Le	Lr	Le-Lr	(Le-Lr)/Le, %	Ci	C2	alfa	ln(f+-)
	mol/l		Sm*cm ² /mol						
1B	6.26190E-5	2.152900	2.148096	0.004804	0.22312	3.22362E-5	3.03828E-5	0.514799	-0.12637
2	8.31140E-5	1.962400	1.958777	0.003623	0.18464	3.91820E-5	4.39320E-5	0.471425	-0.13712
3	1.23550E-4	1.709600	1.708360	0.001240	0.07255	5.11132E-5	7.24368E-5	0.413705	-0.15291
4	1.43500E-4	1.620300	1.619015	0.001285	0.07929	5.63971E-5	8.71029E-5	0.393011	-0.15910
5	1.63270E-4	1.545000	1.544462	0.000538	0.03479	6.13407E-5	1.01929E-4	0.375701	-0.16453
6	1.82870E-4	1.481000	1.480934	0.000066	0.00447	6.60014E-5	1.16869E-4	0.360920	-0.16937
7	2.02290E-4	1.425500	1.425946	-0.000446	-0.03126	7.04174E-5	1.31873E-4	0.348101	-0.17375
8	2.21540E-4	1.377400	1.377698	-0.000298	-0.02166	7.46225E-5	1.46918E-4	0.336835	-0.17773
9	2.40620E-4	1.334700	1.334906	-0.000206	-0.01545	7.86413E-5	1.61979E-4	0.326828	-0.18139
10	2.59540E-4	1.296700	1.296587	0.000113	0.00869	8.24959E-5	1.77044E-4	0.317854	-0.18477
11	2.78300E-4	1.262500	1.262009	0.000491	0.03890	8.62025E-5	1.92098E-4	0.309747	-0.18792
12	2.96890E-4	1.231200	1.230614	0.000586	0.04760	8.97725E-5	2.07117E-4	0.302376	-0.19086
13	3.15320E-4	1.203000	1.201928	0.001072	0.08912	9.32196E-5	2.22100E-4	0.295635	-0.19362
14	3.33590E-4	1.177000	1.175583	0.001417	0.12038	9.65534E-5	2.37037E-4	0.289437	-0.19621
15	5.49370E-5	2.233300	2.237902	-0.004602	-0.20604	2.94075E-5	2.55295E-5	0.535296	-0.12156
16	1.09370E-4	1.779300	1.783318	-0.004018	-0.22580	4.71412E-5	6.22288E-5	0.431025	-0.14796
17	1.63310E-4	1.541200	1.544323	-0.003123	-0.20265	6.13505E-5	1.01960E-4	0.375669	-0.16454
18	2.16760E-4	1.386800	1.389165	-0.002365	-0.17051	7.35931E-5	1.43167E-4	0.339514	-0.17677
19	2.69730E-4	1.276900	1.277417	-0.000517	-0.04050	8.45228E-5	1.85207E-4	0.313361	-0.18651
20E	3.22230E-4	1.192200	1.191733	0.000467	0.03913	9.44899E-5	2.27740E-4	0.293237	-0.19461

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Калугін Олег Миколайович

Математичні методи неорганічної хімії
Методичні вказівки з курсу

Редактор І. Ю. Агаркова
Коректор О. В. Плахоніна
Комп'ютерна верстка О. М. Калугін

61077, Харків, площа Свободи, 4,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
організаційно-видавничий відділ НМЦ



КАЛУГИН Олег Николаевич, доцент кафедры неорганической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина. В 1982 г. с отличием закончил химический факультет Харьковского государственного университета. В 1987 г. защитил кандидатскую диссертацию «Температурная зависимость физико-химических свойств спиртовых растворов 1-1 электролитов». Читает лекции и ведет практические занятия по курсу «Неорганическая химия» и спецкурсам «Математические методы неорганической химии», «Динамика и межчастичные взаимодействия в ион-молекулярных системах», «Молекулярно-динамическое моделирование неупорядоченных конденсированных систем», «Статистическая теория жидкостей и электролитных растворов». Неоднократно стажировался в ведущих научных центрах Германии и Великобритании. Автор более 140 публикаций. Область научных интересов включает экспериментальное и теоретическое исследование, а также компьютерное моделирование межчастичных взаимодействий, структуры и динамики в электролитных растворах.

Контакты:

Кафедра неорганической химии,

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

пл. Свободы, 4,

г. Харьков, 61077

Тел.: +38 (057) 7075183

E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua