

Road to IPhO

По стопам Ван-дер-Ваальса

По мере развития промышленности возникала необходимость работы с газами. Нужна была их добыча, транспортировка, хранение, и любой из этих этапов требовал расчетов состояния газов. Сформулированная модель идеального газа уже в середине XIX века перестала удовлетворять промышленников, работавших с газами под большими давлениями и низкими температурами. Соответственно, были сделаны попытки предложить уточненные модели, описывающие состояния газов. Взаимодействия между молекулами газа довольно сложны, поэтому простая модель вряд ли возможна. Но промышленникам в значительной степени не требовалась идеально выверенная физическая модель, их вполне устраивали эмпирические уравнения состояния, которые предлагались учеными. В этой задаче вы, используя метод наименьших квадратов, попытаетесь определить параметры зависимостей в ряде моделей. Затем, построив исходные данные и смоделированную зависимость на одном графике, визуально оцените удовлетворительность модели.

О методе наименьших квадратов (МНК)

В практической основе МНК лежит минимизация суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от некоторой моделирующей (фитирующей) кривой. Пусть задан набор некоторый точек (x_i, y_i) , количество пар точек равно n . Зададим некоторую моделирующую функцию $f = f(x, a_1, a_2, \dots)$, где $a_1, a_2, \dots$ – параметры функции, которые можно варьировать. Вариация параметров должна привести к тому, что следующая сумма должна быть минимальной:

$$S = \sum_n \Delta y_i^2 = \sum_n (y_i - f(x_i, a_1, a_2, \dots))^2 \rightarrow \min_{a_1, a_2, \dots}$$

Задача минимизации этой суммы сводится к решению системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial a_1} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial a_2} = 0 \\ \dots \end{cases} \quad (1)$$

где значок ∂ обозначает дифференцирование по переменной, указанной в знаменателе, когда остальные переменные зафиксированы.

Рассмотрим, как это работает, на примере хорошо вам известной линейной зависимости. Фитирующая функция – это $f(x) = kx + b$. Минимизируем следующую сумму: $S = \sum_n (y_i - kx_i - b)^2$. Согласно тому, что написано выше, получим систему

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial k} = 0 = \sum_n 2(y_i - kx_i - b)(-x_i) \\ \frac{\partial S}{\partial b} = 0 = \sum_n 2(y_i - kx_i - b)(-1) \end{cases} \quad (2)$$

Оба уравнения можно разделить на 2 и ничего не изменится. Таким образом, получим:

$$\begin{cases} \sum_n (-x_i y_i) + \sum_n k x_i^2 + \sum_n b x_i = 0 \\ \sum_n (-y_i) + \sum_n k x_i + \sum_n b = 0 \end{cases} \quad (3)$$

и далее, вынося из-под знака суммы величины k и b ,

$$\begin{cases} \sum_n x_i y_i = k \sum_n x_i^2 + b \sum_n x_i \\ \sum_n y_i = k \sum_n x_i + b \sum_n 1 \end{cases} \quad (4)$$

видно, что мы получили систему линейных уравнений на параметры k и b , решив ее, мы найдем те параметры k и b , которые минимизируют исходную сумму. Коэффициенты в системе уравнений – это просто суммы по всему набору данных следующих величин $(x_i y_i)$, $(x_i)^2$, x_i , y_i . Последний коэффициент $\sum_n 1$ перед b – это просто число точек с данными, т.е. $\sum_n 1 = n$.

Решив систему уравнений относительно k и b , получим:

$$k = \frac{-n \sum_n x_i y_i + \sum_n x_i \sum_n y_i}{-n \sum_n x_i^2 + (\sum_n x_i)^2}$$

Road to IPhO

$$b = \frac{-\sum_n x_i \sum_n x_i y_i + \sum_n x_i^2 \sum_n y_i}{-(\sum_n x_i)^2 + n \sum_n x_i^2}$$

Если числитель и знаменатель каждого выражения поделить на n^2 , то получатся более изящные формулы:

$$k = \frac{-\overline{xy} + \overline{x}\overline{y}}{-\overline{x^2} + \overline{x}^2}$$
$$b = \frac{-\overline{x}\overline{xy} + \overline{x^2}\overline{y}}{-\overline{x^2} + \overline{x}^2}$$

где черта означает усреднение величины по всему набору данных.

По этим формулам и вычисляют параметры моделирующей зависимости ваши калькуляторы и компьютеры. В некоторых случаях, когда вы можете линеаризовать зависимость, то, что описано выше, конечно тоже применимо. В случаях, когда зависимость линеаризовать не получается, приходится с нуля оптимизировать коэффициенты (и, вообще говоря, это не всегда удается, это зависит от функции).

Внимание! В разбалловке будут поставлены очень узкие ворота на диапазон определяемых величин. Выражения, по которым вы будете рассчитывать оптимальные значения величин, должны быть записаны в виде сумм или средних значений величин. Предполагается, что все расчеты вы будете делать численно, считая суммы, подобные описанным выше. Вероятно, графические методы решения в некоторых пунктах, не дадут необходимую точность. Погрешности оценивать не нужно.

Задание

Для одного моля некоторого неидеального газа была снята зависимость $T(V)$ на изобаре $p = 2$ МПа. Таблица данных приведена в листе ответов. Зависимость имеет слегка нелинейный характер, и вашей задачей будет поиск подходящей модели, чтобы ее описать.

Часть А. Давление с постоянной добавкой (1.5 балла)

Смоделируем состояние газа уравнением $(p + a_0)V = RT$. Нужно подобрать такое значение a_0 , которое минимизировало бы сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от модельной кривой.

A1 Запишите выражение для нахождения оптимального значения a_0 через суммы (или средние) величин T, V и их комбинаций. **0.4**

A2 Рассчитайте значения нужных вам сумм (или средних) для всего набора данных. **0.3**

A3 Рассчитайте значение a_0 . Укажите его с точностью до трех значащих цифр. **0.4**

A4 Для каждого значения объема рассчитайте значение температуры, которое получается в результате фитирования. Постройте на одном графике исходные экспериментальные данные и точки фитирования. Данные разных серий отмечайте разными значками. Подпишите серии. **0.4**

Часть В. Попытаемся учесть притяжение молекул (1.5 балла)

Смоделируем состояние газа уравнением $\left(p + \frac{a_1}{V}\right)V = RT$. Нужно подобрать такое значение a_1 , которое минимизировало бы сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от модельной кривой.

B1 Запишите выражение для нахождения оптимального значения a_1 через суммы (или средние) величин T, V и их комбинаций. **0.4**

B2 Рассчитайте значения нужных вам сумм (или средних) для всего набора данных. **0.3**

B3 Рассчитайте значение a_1 . Укажите его с точностью до трех значащих цифр. **0.4**

Road to IPhO

- B4** Для каждого значения объема рассчитайте значение температуры, которое получается в результате фитирования. Постройте на одном графике исходные экспериментальные данные и точки фитирования. Данные разных серий отмечайте разными значками. Подпишите серии. **0.4**

Часть C. Улучшим поправку к давлению (1.5 балла)

Смоделируем состояние газа уравнением $\left(p + \frac{a_2}{V^2}\right)V = RT$. Нужно подобрать такое значение a_2 , которое минимизировало бы сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от модельной кривой.

- C1** Запишите выражение для нахождения оптимального значения a_2 через суммы (или средние) величин T , V и их комбинаций. **0.4**

- C2** Рассчитайте значения нужных вам сумм (или средних) для всего набора данных. **0.3**

- C3** Рассчитайте значение a_2 . Укажите его с точностью до трех значащих цифр. **0.4**

- C4** Для каждого значения объема рассчитайте значение температуры, которое получается в результате фитирования. Постройте на одном графике исходные экспериментальные данные и точки фитирования. Данные разных серий отмечайте разными значками. Подпишите серии. **0.4**

Часть D. Усложненная модель (5.5 балла)

Смоделируем состояние газа уравнением $\left(p + \frac{c}{V^2} + \frac{d}{V^3}\right)V = RT$. Нужно подобрать такие значения c и d , которые минимизировали бы сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от модельной кривой.

- D1** Запишите выражения для нахождения оптимальных значений c и d через суммы (или средние) величин T , V и их комбинаций. **1.5**

- D2** Рассчитайте значения нужных вам сумм (или средних) для всего набора данных. **2.0**

- D3** Рассчитайте значения c и d . Укажите их с точностью до трех значащих цифр. **1.0**

- D4** Для каждого значения объема рассчитайте значение температуры, которое получается в результате фитирования. Постройте на одном графике исходные экспериментальные данные и точки фитирования. Данные разных серий отмечайте разными значками. Подпишите серии. **1.0**

Часть E. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (0 баллов)

Смоделируем состояние газа уравнением $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$. Нужно подобрать такие значения a и b , которые минимизировали бы сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от модельной кривой.

- E1** Рассчитайте значения a и b . Укажите их с точностью до трех значащих цифр. Оцените масштаб работы, проведенной Ван-дер-Ваальсом. **0.0**