

Министерство образования Российской Федерации

**Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева**

Т.Н. Гартман, В.Н. Калинин, О.П. Шумакова

**РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ
ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ
(детерминированный подход)**

Москва 2002

Рецензенты

профессор, доктор технических наук, Солохин А.В.,
Московская государственная академия тонкой химической техно-
логии

профессор, доктор технических наук, Кольцова Э.М.,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

УДК 519.23(075)

Т.Н. Гартман, В.Н. Калинин, О.П. Шумакова

Решение обратных задач при идентификации эмпирических моделей предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ (детерминированный подход)/Учебное пособие РХТУ им. Д.И. Менделеева.-М.: 2002.- 43 с.

В учебном пособии излагаются основные этапы детерминированного подхода к решению обратных задач структурной и параметрической идентификации эмпирических моделей химических производств. Показано, что необходимыми условиями корректного решения задачи являются: правильный выбор критерия согласования расчетных и экспериментальных данных, выбор оптимального вычислительного метода для получения решения и определение обусловленности задачи параметрической идентификации. Процедура решения обратных задач идентификации проиллюстрирована на примере модели предсказания давления насыщенно-го пара индивидуального вещества.

ISBN

© Гартман Т.Н., Калинин В.Н., Шумакова О.П., 2002
© РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	6
2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ СТРУКТУРНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА	10
3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА	11
3.1. Прямой метод параметрической идентификации с использованием критерия МНК	14
3.2. Косвенный нелинейный метод параметрической идентификации с использованием критерия МНК	14
3.3. Косвенный линейный метод параметрической идентификации с использованием критерия МНК	15
3.3.1. Аналитический подход	16
3.3.2. Алгоритмический подход	18
3.3.3. Определение обусловленности задачи параметрической идентификации	20
4. АНАЛИЗ ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА	26
5. ПРОВЕРКА ЗНАНИЙ	40
5.1. Контрольные задачи	40
5.2. Вопросы	41
ЛИТЕРАТУРА	42

ВВЕДЕНИЕ

Компьютерное моделирование находит все более широкое применение для прогнозирования поведения реальных объектов, в том числе и в химической технологии. Наиболее часто используются структурные математические модели химических производств, которые строятся на основе блочного принципа, когда отдельные физико-химические процессы всего производства представляются с помощью моделей базирующихся на теоретических закономерностях. Получаемые таким образом математические модели являются наиболее точными и, как правило, справедливы в широких диапазонах изменения режимных и конструкционных параметров производства.

Однако построение структурных математических моделей не всегда возможно (из-за незнания теории протекающих процессов) и не всегда оправдано: необходимы существенные затраты на изучение теории процессов. В этих случаях обычно используют эмпирические модели, которые лишены физического смысла, но удовлетворительно описывают экспериментальные данные, характеризующие свойства реальных объектов. Несмотря на то, что эмпирические модели мало пригодны для экстраполяции поведения реальных объектов на условия, отличные от условий проведения экспериментов, они являются единственно возможной альтернативой строгим математическим моделям.

Важнейшей задачей при выборе эмпирических моделей и определении ее параметров (коэффициентов) на основе экспериментальных данных является корректное решение обратной задачи компьютерного моделирования. В общем случае эта задача является стохастической (вероятностной), так как экспериментальные данные всегда содержат ошибки и для идентификации компьютерной (математической) модели необходимы статистические критерии, например, критерии регрессионного анализа. Однако, на практике часто данные для проведения статистического, в частности, регрессионного анализа отсутствуют и при решении обратных задач приходится ограничиваться детерминированным подходом.

Такая ситуация наблюдается и при выборе эмпирической модели для описания зависимости давлений насыщенных паров индивидуальных веществ от температуры. Наличие обычно большого объема экспериментальных данных для разных диапазонов температур и давлений без указания ошибок измерений физических величин не дает возможность использовать строгий статистический подход к обработке экспериментальных результатов. В то же время детерминированный подход позволяет решить эту

задачу с точностью, достаточной для проведения инженерных расчетов, в частности компьютерного моделирования.

Целью настоящего учебного пособия является изложение методологии применения детерминированного подхода к решению обратных задач при построении эмпирических моделей химических производств, в частности, решения задач структурной и параметрической идентификации эмпирических моделей предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ.

Показано, что основное внимание при этом необходимо обращать на следующие обстоятельства:

- выбор критерия для оценки вида уравнений эмпирических моделей (структурная идентификация);
- выбор алгоритма для определения параметров эмпирических моделей (параметрическая идентификация);
- оценка чувствительности параметров эмпирических моделей к возмущениям коэффициентов решаемой в этом случае системы уравнений: значения коэффициентов определяются из измеряемых в эксперименте величин и их ошибок (обусловленность задачи решения).

Авторы с благодарностью воспримут все замечания, высказанные по существу изложенного в учебном пособии материала.

Авторы

1. ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При решении **прямых задач** компьютерного моделирования химических производств структура и тип уравнений математического описания процессов и явлений – МО (формализуется оператором Φ), а также значения параметров (коэффициентов) уравнений (формализуются вектором \bar{a}), считаются известными [1].

Выходные переменные $\bar{y}^{\text{расч.}}$, характеризующие состояние процесса, рассчитываются с использованием моделирующего алгоритма – МА (алгоритма решения системы уравнений МО), исходя из заданных значений входных переменных процесса \bar{x} , влияющих на состояние процесса.

В этом случае МО процесса представляется в виде операторного соотношения:

$$\frac{\Delta}{y} = \Phi(\bar{x}, \bar{a}) \quad (1)$$

где: $\frac{\Delta}{y}$ – вектор оценок (приближений) значений выходных переменных;

Φ – оператор, преобразующий пространство входных переменных \bar{x} в пространство оценок (приближений) выходных

переменных $\frac{\Delta}{y}$.

Моделирующий алгоритм МА может быть представлен с использованием вектор-функции $\bar{\varphi}$, отражающей специфику алгоритма решения системы уравнений МО и позволяющей определить выходные переменные $\bar{y}^{\text{расч.}}$:

$$\bar{y}^{\text{расч.}} = \bar{\varphi}(\bar{x}, \bar{a}) \quad (2)$$

Математическая модель (ММ) процесса представляет собой алгоритм решения (МА) системы уравнений математического описания (МО), реализованный на компьютере.

При построении **структурных математических моделей**, базирующихся на блочном принципе системного анализа отдельных типовых (элементарных) процессов и их модельном описании, могут получаться достаточно сложные системы уравнений – конечных (линейных и нелинейных), обыкновенных дифференциальных и дифференциальных уравнений в частных производных

[2]. Для их решения в соответствии с соотношением (2) необходимо реализовывать сложные численные алгоритмы, которые представляют собой комбинацию различных стандартных алгоритмов известных методов вычислительной математики [3].

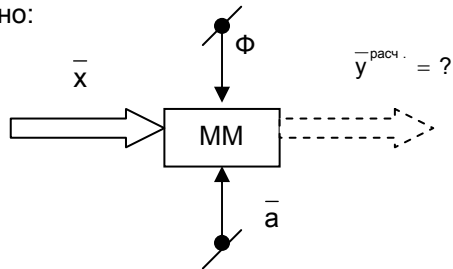
При построении эмпирических математических моделей используются простые зависимости для описания процессов (например, многочлены), которые лишены теоретического смысла и описывают экспериментальные данные в ограниченном диапазоне их изменения, соответствующему проведенным опытным исследованиям. Поэтому расчеты с использованием эмпирических моделей не требуют реализации сложных алгоритмов, а обычно сводятся к вычислениям по простым формулам. В результате приведенные понятия МО (1) и МА (2) для эмпирических моделей не актуальны.

Схематически **решение прямой задачи** при компьютерном моделировании процессов в соответствии с соотношениями (1) и (2) может быть представлено:

Дано: \bar{x}

Известно: Φ, \bar{a}

Определить: $\bar{y}^{\text{расч.}} = ?$

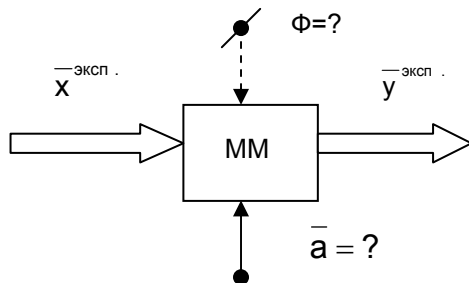


При **решении обратных задач** значения входных и выходных переменных считаются известными, как правило, из экспериментов. Необходимо определить структуру и тип уравнений, описывающих протекающие процессы – **задача структурной идентификации**, а также значения параметров-коэффициентов уравнений – **задача параметрической идентификации**.

В соответствии с соотношениями (1) и (2) схематическое изображение решения обратной задачи имеет вид:

Дано: $\bar{x}^{\text{эксп.}}$, $\bar{y}^{\text{эксп.}}$

Определить: Φ, \bar{a}



В общем случае структуру функционального оператора Φ и значения параметров-коэффициентов \bar{a} определяют из условия наименьшего рассогласования (расхождения, невязки) расчетных и экспериментальных значений выходных переменных \bar{Y} при одинаковых величинах входных переменных \bar{X} .

Таким образом, критерием решения задачи структурной (оператор Φ) и параметрической (коэффициенты \bar{a}) идентификации является некоторая норма вектора рассогласования вида [4]:

$$\text{Cr}(\Phi, \bar{a}) = \| y^{\text{расч.}}(\Phi, \bar{a}, \bar{x}) - y^{\text{эксп.}}(\bar{x}) \| \quad (3)$$

Приведенная норма вектора рассогласования может рассчитываться любым из известных способов, например, как Евклидова норма [5]:

$$\| y^{\text{расч.}}(\Phi, \bar{a}, \bar{x}) - y^{\text{эксп.}}(\bar{x}) \| = \sqrt{\sum_{i=1}^n [y_i^{\text{расч.}}(\Phi, \bar{a}, \bar{x}) - y_i^{\text{эксп.}}(\bar{x})]^2} \quad (4)$$

где n – число экспериментальных значений измеряемых величин.

В результате можно сделать вывод, что задачи структурной и параметрической идентификации сводятся к задаче оптимизации с критерием (3) и соответственно (4) [6]:

$$\begin{aligned} \min \text{Cr}(\Phi, \bar{a}) \\ \Phi \in \Phi^{\text{доп.}} \\ \bar{a} \in \bar{a}^{\text{доп.}} \end{aligned} \quad (5)$$

Для решения указанной задачи необходимо выбрать оптимальный алгоритм оптимизации, чаще всего многомерной, а определение структуры оператора Φ и коэффициентов \bar{a} ограничено физически обоснованным диапазоном изменения ($\Phi^{\text{доп.}}$, $\bar{a}^{\text{доп.}}$) возможных вариантов математического описания процесса ($\Phi^{\text{доп.}}$) (например, предполагаемых механизмов химической реакции) и значений физико-химических параметров ($\bar{a}^{\text{доп.}}$) (например, коэффициентов теплопередачи).

В общем случае **задача структурной и параметрической идентификации формулируется** как задача оптимизации с ограничениями 1-го рода [5]: необходимо определить структуру системы уравнений МО - Φ из физически обоснованных возмож-

ных вариантов $\Phi^{\text{доп.}}$, а также значения параметров коэффициентов \bar{a} из физически возможного диапазона их значения $\bar{a}^{\text{доп.}}$, которые обеспечат наименьшее значение целевой функции Cg при реализации некоторого алгоритма оптимизации. Более корректно при идентификации использовать и ограничения 2-рода, т.е. ограничения, накладываемые на физические переменные процесса, а также режимные и конструкционные параметры объекта. В этом случае задача оптимизации называется задачей **нелинейного программирования (НЛП)** [5].

Следует отметить три особенности решения задачи идентификации представленной в виде (5).

Первая особенность состоит в том, что задача является типично декомпозиционной, так как для каждого варианта структуры системы уравнений (Φ) необходимо определять свои параметры-коэффициенты (\bar{a}).

Вторая особенность заключается в том, что при реализации выбранного алгоритма многомерной оптимизации для каждого очередного приближения Φ и \bar{a} необходимо рассчитывать выходные переменные модели $\bar{y}^{\text{—расч.}}$ (см. (3) и (4)), т.е. решать прямую задачу. Таким образом при решении обратной задачи предполагается многократное решение прямых задач для различных вариантов приближений Φ и \bar{a} .

Третья особенность связана со стохастической (вероятностной) природой экспериментальных исследований, результаты которых обязательно используются при решении обратных задач (3) и (4). Статистический, в частности, регрессионный анализ результатов экспериментов предполагает задание законов распределения случайных ошибок измерений и определение значимости параметров уравнений (при регрессионном анализе – коэффициентов регрессии), а также адекватности уравнений регрессии (для этого ставится специальная серия опытов, например, параллельных). При статистическом подходе к решению задач структурной и параметрической идентификации получаются более надежные и достоверные результаты, удается планировать и оптимизировать эксперимент, что, в конечном счете, приводит к экономии как затрат на его проведение, так и временных ресурсов [6].

Однако в целом ряде случаев можно ограничиться детерминированным подходом к решению задач структурной и параметрической интенсификации. Это оправдано, когда опытные данные

берутся из различных источников, где не указаны ошибки измерений или выполнить требования, необходимые для статистического анализа в полном объеме, не представляется возможным. Поэтому при решении рассматриваемой конкретной обратной задачи идентификации эмпирической модели предсказания давления насыщенного пара индивидуального вещества ограничимся детерминированным подходом.

2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ СТРУКТУРНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Экспериментальные данные зависимости давления насыщенного пара индивидуального вещества от температуры представлены в табл. 1 и на графике 1 (кружочки):

Таблица 1.

Экспериментальные данные

№	T	P
1	T ₁	P ₁
2	T ₂	P ₂
·	·	·
n	T _n	P _n

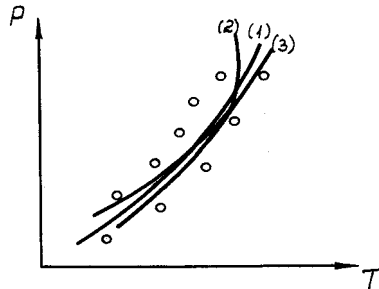


Рис.1. Схематическое представление сравнений экспериментальных (о) и расчетных (—) данных

Для описания приведенной экспериментальной зависимости предлагается использовать 3 модели [7]:

- 2-х коэффициентное уравнение Кирхгофа ($p=2$):

$$\hat{P} = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right)$$

(6)

3-х коэффициентное уравнение Антуана ($p=3$):

$$\hat{P} = \exp\left(A + \frac{B}{C + T}\right) \quad (7)$$

4-х коэффициентное уравнение Риделя ($p=4$):

$$\hat{P} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + CT + D \ln T\right) \quad (8)$$

Задача структурной идентификации заключается в выборе уравнения, наилучшим образом описывающего экспериментальные данные. Перед тем, как сравнивать эти уравнения, для каждого из них должна быть решена задача параметрической идентификации и определены соответствующие коэффициенты A, B, C, D . После этого графики зависимостей (6), (7) и (8) могут быть представлены на рис.1.

В данном случае в качестве количественного критерия выбора уравнения (решения задачи структурной идентификации) предлагается использовать остаточную дисперсию [6]:

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \hat{P}_i)^2}{n - p} \equiv \frac{SS_R}{f_R} \quad (9)$$

Числитель этого выражения SS_R представляет собой сумму квадратов остаточной дисперсии, а знаменатель f_R – число степеней свободы остаточной дисперсии (p – число коэффициентов уравнений: либо 2,3 или 4).

Предлагается выбрать то уравнение, для которого остаточная дисперсия S_R^2 будет наименьшей.

Выбранное уравнение наилучшим образом описывает экспериментальные данные и его можно рассматривать как результат решения задачи структурной идентификации.

3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

В общем случае при решении задачи параметрической идентификации – определении (подгонке) параметров-коэффициентов моделей предъявляются два основных требования:

- они должны обладать **интерполяционными возможностями**, т.е. по известным (экспериментальным) дискретным значениям

выходных переменных $\bar{Y}^{-\text{эсп.}}$, в т.н. узловых точках можно правильно вычислять значения $\bar{Y}^{-\text{расч.}}$ (2) между узловыми точками;

- они должны обладать **экстраполяционными возможностями**, т.е. способностью правильно определять значения выходных

переменных $\bar{Y}^{-\text{расч.}}$ (2) за пределами отрезка узловых точек, где был проведен эксперимент.

Для решения задач интерполяции в свое время был предложен одноименный метод – **метод интерполяции**, в котором предполагается приравнивание рассчитанных значений выходных

переменных $\bar{Y}^{-\text{расч.}}$, зависящих от искомым параметров коэффициентов \bar{a} (2), к экспериментальным значениям $\bar{Y}^{-\text{эсп.}}$. В этом случае полученная система уравнений решается относительно искомым коэффициентов \bar{a} (2) [8].

Для решаемой задачи параметрической идентификации метод интерполяции предполагает решение системы нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} \hat{P} &= P_i \\ i &= 1, \dots, p \end{aligned} \quad (10)$$

и с учетом, например, уравнения (3)

$$\begin{aligned} \exp\left(A + \frac{B}{T_i}\right) &= P_i \\ i &= 1, \dots, p \end{aligned} \quad (11)$$

Последнюю систему уравнений можно линеаризовать при логарифмировании, в результате чего получается система 2-х линейных алгебраических уравнений относительно параметров A и B следующего вида:

$$\begin{aligned} A + B\left(\frac{1}{T_1}\right) &= \ln P_1 \\ A + B\left(\frac{1}{T_2}\right) &= \ln P_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Значения T и P в этой системе берутся из таблицы экспериментальных данных 1.

Характерной особенностью метода интерполяции является то обстоятельство, что число экспериментальных значений, используемых при решении соответствующей системы уравнений (11) или (12), точно равно числу определяемых параметров p , т.е. количество экспериментальных измерений ограничено. Это относится к недостаткам метода интерполяции, т.к. не понятно, какие экспериментальные данные использовать для вычислений и что делать с "лишними" данными. Также нельзя признать обоснованным равенство расчетных и экспериментальных значений выходных переменных модели, т.к. опытные данные не являются точными.

Поэтому обычно метод интерполяции применяется описания поведения объектов многочленами и исключительно в пределах отрезка узловых точек, где был проведен эксперимент, т.е. не для экстраполяции.

Для решения задач одновременно интерполяции и экстраполяции используется **метод аппроксимации**, в котором используются все экспериментальные данные (нет "лишних" данных) и определяются такие значения параметров-коэффициентов, чтобы модель (уравнения) наиболее точно описывала и приближалась к экспериментальным точкам, но не совпадала с ними.

Можно использовать три различных критерия для оценки степени близости расчетных и экспериментальных значений выходной переменной \bar{Y} (2):

- критерий метода наименьших модулей:

$$Cr = \sum_{i=1}^n | y_i^{\text{расч.}} - y_i^{\text{эксп.}} | \quad (13)$$

- критерий метода наименьших квадратов (МНК)

$$Cr = \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{расч.}} - y_i^{\text{эксп.}})^2 \quad (14)$$

- критерий "минимаксного" метода Чебышева:

$$Cr = \max_{1 \leq i \leq n} | y_i^{\text{расч.}} - y_i^{\text{эксп.}} | \quad (15)$$

При определении коэффициентов методом аппроксимации стремятся к тому, чтобы эти критерии принимали в результате решения задачи наименьшие значения (отсюда и название методов, например, МНК).

Наибольшее распространение получил метод наименьших квадратов –МНК, которому соответствует критерий (14).

При более строгой записи этого критерия он включает весовой коэффициент α_i :

$$Cr = \sum_{i=1}^n \alpha_i (y_i^{\text{расч.}} - y_i^{\text{эксп.}})^2 \quad (16)$$

Весовой коэффициент может задаваться двумя способами:

- эмпирически, когда он характеризует большую и меньшую точность описания конкретной точки измерения i ;

- с учетом дисперсии измерения, когда его приравняют величине обратной дисперсии измерения, т.е. $\alpha_i = [\sigma_i^2]^{-1}$, что означает стремление более точному описанию опытных данных с меньшими ошибками.

3.1. Прямой метод параметрической идентификации с использованием критерия МНК

В этом случае для определения параметров-коэффициентов используется один из методов, чаще всего многомерной оптимизации (сканирования, симплексный, градиентный, случайного поиска и др.) и определяется наименьшее значение, т.н. глобальный минимум критерия (16) [5,9].

Задача параметрической идентификации может быть поставлена:

$$\min Cr(\bar{a}) \\ \bar{a} \in \bar{a}^{\text{доп.}} \quad (17),$$

т.е. определяются такие значения параметров \bar{a} из области допустимых значений $\bar{a}^{\text{доп.}}$, которые обеспечат наименьшее значение критерия Cr при реализации алгоритма оптимизации для поиска его наименьшего значения.

Многоэкстремальность целевой функции Cr , ее часто овражный характер и, как следствие, большее число шагов поиска при оптимизации приводит к тому, что часто этот метод является достаточно трудоемким [5].

3.2. Косвенный нелинейный метод параметрической идентификации с использованием критерия МНК

В этом случае для определения параметров-коэффициентов используется один из методов решения системы нелинейных

уравнений, которая получается при приравнении нулю всех частных производных критерия (16) по всем параметрам [8].

Задача параметрической идентификации может быть представлена:

$$\frac{\partial Cr}{\partial a_i} = 0$$

$$i = 0, 1 \dots p \quad (18)$$

т.е. искомыми параметрами является решение системы уравнений (18) относительно вектора \bar{a}_{p+1} (общее число параметров увеличилось на 1, т.к. есть параметр (\bar{a}_0)).

Так как при аналитическом дифференцировании критерия получается в общем случае система нелинейных уравнений, то этот метод является итерационным и часто может быть менее эффективным, чем предыдущий (раздел 3.1.).

Например, для уравнения Антуана (7) получается система 3-х нелинейных уравнений вида:

$$\frac{\partial Cr}{\partial A} \equiv \frac{\partial \left[\sum_{i=1}^n \alpha_i \left\{ \exp\left(A + \frac{B}{C + T_i}\right) - P_i \right\}^2 \right]}{\partial A} = 0$$

$$\frac{\partial Cr}{\partial B} \equiv \frac{\partial \left[\sum_{i=1}^n \alpha_i \left\{ \exp\left(A + \frac{B}{C + T_i}\right) - P_i \right\}^2 \right]}{\partial B} = 0$$

$$\frac{\partial Cr}{\partial C} \equiv \frac{\partial \left[\sum_{i=1}^n \alpha_i \left\{ \exp\left(A + \frac{B}{C + T_i}\right) - P_i \right\}^2 \right]}{\partial C} = 0 \quad (19)$$

При этом дифференцирование критерия Cr чаще всего выполняется аналитически, что не всегда представляется возможным.

3.3. Косвенный линейный метод параметрической идентификации с использованием критерия МНК

В этом случае для определения параметров-коэффициентов решается система линейных уравнений, которая получается в соответствии с системой (18), исходя из необходимого условия экстремума функции многих переменных Cr (a_0, a_1, \dots, a_p) .

Для получения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) в соответствии с условиями (18) необходимо, чтобы мо-

дели (1) и (6), (7), (8) были линейными относительно параметров-коэффициентов. При этом определение параметров сводится к решению СЛАУ одним из известных стандартных методов, чаще всего **методом обратной матрицы** [3].

Если уравнения, как например, (6), (7) и (8), нелинейны относительно параметров, их следует линеаризовать. В случае уравнения (6) и (8) их достаточно прологарифмировать:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} \quad (20)$$

и

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + CT + D \ln T \quad (21)$$

Линеаризация уравнения (7) выполняется в два этапа:
логарифмирование

$$\ln P = A + \frac{B}{C + T} \quad (22)$$

и приведение к общему знаменателю

$$T \ln P = AC + B + AT + (-C) \ln P \quad (23)$$

Далее в уравнении (23) выполняется замена постоянных:

$$a_0 = AC + B; \quad a_1 = A, \quad a_2 = (-C), \quad (24)$$

в результате чего получается линейная модель относительно приведенных коэффициентов a_0, a_1, a_2 (24):

$$T \ln P = a_0 + a_1 T + a_2 \ln P \quad (25)$$

При примере уравнения Антуана (7) (в приведенном виде (25)) целесообразно рассмотреть два подхода к реализации линейного метода МНК – аналитический и алгоритмический.

3.3.1. Аналитический подход

Критерий метода наименьших квадратов (14) в этом случае записывается в виде:

$$Cr = \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 T_i + a_2 \ln P_i - T_i \ln P_i)^2 \quad (26)$$

Сравнивая (26) с критерием (14) видно, что:

$$y_i^{\text{эксп.}} = T_i \ln P_i,$$

$$a) \quad y_i^{\text{расч.}} = a_0 + a_1 T_i + a_2 \ln P_i \quad (27)$$

Для получения СЛАУ для определения коэффициентов с использованием условий (18) можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Cr}{\partial a_0} &\equiv 2 \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 T_i + a_2 \ln P_i - T_i \ln P_i)(1) = 0 \\ \frac{\partial Cr}{\partial a_1} &\equiv 2 \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 T_i + a_2 \ln P_i - T_i \ln P_i)(T_i) = 0 \\ \frac{\partial Cr}{\partial a_2} &\equiv 2 \sum_{i=1}^n (a_0 + a_1 T_i + a_2 \ln P_i - T_i \ln P_i)(\ln P_i) = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

или перегруппируя члены системы:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n a_0 + \left(\sum_{i=1}^n T_i \right) a_1 + \left(\sum_{i=1}^n \ln P_i \right) a_2 &= \sum_{i=1}^n T_i \ln P_i \\ \left(\sum_{i=1}^n T_i \right) a_0 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^2 \right) a_1 + \left(\sum_{i=1}^n T_i \ln P_i \right) a_2 &= \sum_{i=1}^n T_i^2 \ln P_i \\ \left(\sum_{i=1}^n \ln P_i \right) a_0 + \left(\sum_{i=1}^n T_i \ln P_i \right) a_1 + \left(\sum_{i=1}^n \ln^2 P_i \right) a_2 &= \sum_{i=1}^n T_i \ln^2 P_i \end{aligned} \quad (29)$$

Полученное СЛАУ относительно a_0 , a_1 и a_2 может записано и в матричном виде - $\overline{Ax} = \overline{b}$:

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n T_i & \sum_{i=1}^n \ln P_i \\ \sum_{i=1}^n T_i & \sum_{i=1}^n T_i^2 & \sum_{i=1}^n T_i \ln P_i \\ \sum_{i=1}^n \ln P_i & \sum_{i=1}^n T_i \ln P_i & \sum_{i=1}^n \ln^2 P_i \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n T_i \ln P_i \\ \sum_{i=1}^n T_i^2 \ln P_i \\ \sum_{i=1}^n T_i \ln^2 P_i \end{bmatrix} \quad (30)$$

При этом матрица коэффициентов системы - $\overline{\overline{A}}$ в (30) получается симметричной, а вектор неизвестных $\overline{\overline{X}}$ является вектором определяемых параметром $\overline{\overline{a}}$ с компонентами a_0, a_1, a_2 .

При использовании метода обратной матрицы для решения СЛАУ (30) вектор $\overline{\overline{a}}$ определяется с помощью матричной формулы [8]:

$$\overline{\overline{x}} = \overline{\overline{A}}^{-1} \overline{\overline{b}} \quad (31)$$

После этого компоненты вектора $\overline{\overline{X}}$ - a_0, a_1, a_2 должны быть пересчитаны с помощью соотношений (24) в натуральные значения коэффициентов уравнения (7) и (22).

Оценка достоверности уравнения осуществляется с помощью критерия (9):

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\exp\left(A + \frac{B}{C+T}\right) - P_i^{\text{эксп.}} \right]^2}{n-3} \quad (32)$$

3.3.2. Алгоритмический подход

С точки зрения реализации на компьютерах аналитическое дифференцирование (18) неудобно и линейную или линеаризованную эмпирическую модель целесообразно представить в виде:

$$y = \sum_{j=0}^p a_j \varphi_j(\overline{x}) \quad (33)$$

где $\varphi_j(\overline{x})$ - линейные или нелинейные функции входных (условно независимых) переменных.

Критерий МНК (14) для линейной по параметрам модели (33) принимает вид:

$$Cr = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=0}^p a_j \varphi_j(\overline{x}_i) - y_i^{\text{эксп.}} \right)^2 \quad (34)$$

Аналитическое дифференцирование этого критерия по $p+1$ определяемым параметрам в соответствии с условиями (18) приводит к СЛАУ следующего вида:

$$\frac{\partial Cr}{\partial a_s} = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=0}^p a_j \varphi_j(\bar{x}_i) - y_i^{\text{эксп.}} \right) \varphi_s(\bar{x}_i) = 0$$

$$s = 0, 1, \dots, p$$

и проведя перегруппировку слагаемых:

$$\sum_{j=0}^p a_j \left(\sum_{i=1}^n \varphi_j(x_i) \varphi_s(x_i) \right) = \sum_{i=1}^n \varphi_s(x_i) y_i^{\text{эксп.}},$$

$$s = 0, 1, \dots, p$$

получается матричное уравнение:

$$\overline{\Phi} \overline{a} = \overline{\Phi} \overline{y}^{\text{эксп.}} \quad (35)$$

где $\overline{\Phi}$ - матрица размерности $n * (p+1)$, элементы которой зависят от независимых (входных) переменных \overline{X} и вида функций $\overline{\varphi}(\overline{X})$:

$$\overline{\Phi} = \begin{bmatrix} \varphi_0(\overline{X}_1) & \varphi_1(\overline{X}_1) \dots \varphi_p(\overline{X}_1) \\ \varphi_0(\overline{X}_2) & \varphi_1(\overline{X}_2) \dots \varphi_p(\overline{X}_2) \\ \dots & \dots \\ \varphi_0(\overline{X}_n) & \varphi_1(\overline{X}_n) \dots \varphi_p(\overline{X}_n) \end{bmatrix} \quad (36)$$

Для уравнения Антуана в линеаризованном виде (25) линейная функция (33) имеет вид:

$$\overline{y} = a_0 \varphi_0(\overline{x}) + a_1 \varphi_1(\overline{x}) + a_2 \varphi_2(\overline{x}) \quad (37),$$

при этом

$$\overline{y} = T \ln P; \quad \varphi_0(\overline{x}) = 1; \quad \varphi_1(\overline{x}) = T; \quad \varphi_2(\overline{x}) = \ln P$$

Тогда матрица $\overline{\Phi}$ (36) в СЛАУ (35), определяющей коэффициенты a_0 , a_1 и a_2 , имеет вид:

$$\overline{\Phi} = \begin{bmatrix} 1 & T_1 & \ln P_1 \\ 1 & T_2 & \ln P_2 \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & T_n & \ln P_n \end{bmatrix} \quad (38),$$

а вектор $\overline{y}^{\text{эксп.}}$ может быть представлен:

$$\bar{y}_n^{-\text{экс.}} = \begin{bmatrix} T_1 \ln P_1 \\ T_2 \ln P_2 \\ \dots \\ T_n \ln P_n \end{bmatrix} \quad (39)$$

Подстановка $\bar{\Phi}$ и $\bar{y}^{-\text{экс.}}$ в (35) приводит к системе линейных уравнений, аналогичных (29) или (30) и используемых для определения коэффициентов.

Если для решения СЛАУ (35) и определения параметров использовать метод обратной матрицы, как в случае (30), то получается матричная формула, используемая для решения задач на компьютерах:

$$\bar{a} = \left(\begin{matrix} \bar{T} \\ \bar{\Phi} \end{matrix} \right)^{-1} \bar{T} \bar{y}^{-\text{экс.}} \quad (40)$$

Полученная матричная формула является наиболее удобной для программирования алгоритма решения задачи параметрической идентификации для линейных и линеаризованных моделей.

В результате можно перечислить основные шаги общего алгоритма решения задачи параметрической идентификации для линейных и линеаризованных эмпирических моделей (40):

- ввод массивов экспериментальных данных T и P ;
- формирование матрицы $\bar{\Phi}$;
- определение произведения транспонированной матрицы на исходную $\bar{\Phi}^T \bar{\Phi}$;
- определение элементов обратной матрицы $(\bar{\Phi}^T \bar{\Phi})^{-1}$;
- получение произведения матриц $(\bar{\Phi}^T \bar{\Phi})^{-1} \bar{\Phi}^T$;
- определение вектора коэффициентов \bar{a} в соответствии с (40);
- определение числа относительной обусловленности решаемой системы линейных алгебраических уравнений (раздел 3.3.3);
- пересчет элементов вектора \bar{a} в натуральные величины (например для уравнения Антуана (7) в соответствии с (24));
- определение значения остаточной дисперсии в соответствии с формулой (9);

- определение абсолютной ошибки в каждой экспериментальной точке;
- определение относительной погрешности в каждой экспериментальной точке.

3.3.3. Определение обусловленности задачи параметрической идентификации

Задача параметрической идентификации линейных или линеаризованных моделей (33) сводится к определению параметров-коэффициентов путем решения СЛАУ, например, вида (30) или (35). Поэтому с позиций оценки надежности получаемых при решении СЛАУ параметров, например, методом обратной матрицы (31), целесообразно проанализировать влияние на результат решения малых изменений (возмущений) право части \bar{b} и элементов матрицы коэффициентов \bar{A} . При этом решаемое для определения параметров-коэффициентов СЛАУ удобно представить в виде:

$$\bar{A}\bar{x} = \bar{b} \quad (41),$$

где \bar{x} - вектор определяемых параметров-коэффициентов и в соответствии с условиями линеаризации (33) имеет размерность $(p+1)*1$, т.е. $\bar{x}=[a_0, a_1, \dots, a_p]$. По аналогии размерности матриц \bar{A} и вектора \bar{b} соответственно равны $-(p+1)*(p+1)$ и $(p+1)*1$. Значения элементов матрицы \bar{A} и вектора \bar{b} в соответствии с (29) и (30) зависят от целого ряда факторов:

- сколько опытов было проведено;
- в каких областях изменения измеряемых величин (в данном случае T и P) они проводились;
- с какой точностью были проведены измерения.

Указанные факторы влияют на результат решения СЛАУ (41), т.е. на значения коэффициентов-параметров \bar{x} . Учитывая то обстоятельство, что результаты решения СЛАУ – это коэффициенты (константы, параметры и т.д.) физико-химических моделей различных процессов, желательно, чтобы влияние всевозможных возмущений экспериментальных измерений было минимизировано. В соответствии с теорией возмущений [9] в этом случае система (решаемая задача) считается "хорошо" обусловленной.

В случае "плохо" обусловленных систем незначительные возмущения (изменения) элементов матрицы \bar{A} и/или вектора \bar{b} (41) могут привести к существенным изменениям результатов решения, т.е. определяемые коэффициенты (константы и параметры физико-химических моделей) будут сильно отличаться.. На практике это всегда возможно, так как опыты могут проводиться разными экспериментаторами, с различной точностью и в отличающихся опытных точках.

Для иллюстрации "плохо" обусловленной систему целесообразно рассмотреть СЛАУ (41) с матрицей \bar{A} и правой частью \bar{b} вида [9]:

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} .550 & .423 \\ .484 & .372 \end{bmatrix}, \quad \bar{b} = \begin{bmatrix} .127 \\ .112 \end{bmatrix} \quad (42)$$

Точное решение системы уравнений (41) есть:

$$x = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (43)$$

При возмущенной правой части ($\delta \bar{b}$):

$$\bar{b} + \delta \bar{b} = \begin{bmatrix} .12707 \\ .11228 \end{bmatrix} \quad \delta \bar{x} = \begin{bmatrix} .00007 \\ .00028 \end{bmatrix} \quad (44)$$

точным решением становится вектор:

$$\bar{x} + \delta \bar{x} = \begin{bmatrix} 1.7 \\ -1.91 \end{bmatrix} \quad \delta \bar{x} = \begin{bmatrix} .7 \\ -.91 \end{bmatrix} \quad (45)$$

Видно, что относительное изменение решения намного превышает относительное изменение правой части \bar{b} .

Можно проварьировать элемент α_{21} матрицы \bar{A} так, чтобы

$$\bar{A} + \delta \bar{A} = \begin{bmatrix} .550 & .423 \\ .483 & .372 \end{bmatrix} \quad (46)$$

При этом точное решение возмущенной системы, округленное до четырех знаков, выглядит следующим образом:

$$\bar{x} + \delta\bar{x} = \begin{bmatrix} -.4535 \\ .8899 \end{bmatrix} \quad (47)$$

И здесь относительное изменение решения намного превышает относительное изменение исходных данных (матрицы \bar{A}).

Объяснение в обоих случаях одно и то же – плохая обусловленность системы (41) с (42). Следует подчеркнуть, что представленный анализ возмущений проводился в терминах точных решений и, значит, касался только внутренних свойств системы уравнений (41). Плохая обусловленность была определена относительно к проблемам вычислений с конечной точностью и по сути дела представляет собой исключительно характеристику математической задачи решения.

Для оценки обусловленности задачи используют числа **абсолютной** и **относительной обусловленности**.

Чтобы получить аналитические выражения для расчета чисел обусловленности следует воспользоваться матричной формулой для точного решения (31):

$$\bar{x} = \bar{A}^{-1}\bar{b} \quad (48)$$

Точным решением системы с возмущенной правой частью $\bar{b} + \delta\bar{b}$ будет вектор $\bar{x} + \delta\bar{x}$, удовлетворяющий равенству:

$$\bar{A}(\bar{x} + \delta\bar{x}) = \bar{b} + \delta\bar{b} \quad (49)$$

В соответствии с (48) решением (49) в этом случае будет:

$$\bar{x} + \delta\bar{x} = \bar{A}^{-1}(\bar{b} + \delta\bar{b}), \quad (50)$$

а так как справедливо (48), то возмущение решения определяется по формуле:

$$\delta\bar{x} = \bar{A}^{-1}\delta\bar{b} \quad (51)$$

Для оценки $\delta\bar{x}$ можно воспользоваться векторными и матричными нормами (4), в результате чего выражение (51) преобразуется к виду [9]:

$$\|\delta \bar{x}\| \leq \|\bar{A}^{-1}\| \|\delta \bar{b}\| \quad (52),$$

где при некотором $\delta \bar{b}$ возможно равенство.

Таким образом, возмущение точного решения может превосходить возмущение правой части не более, чем $\|\bar{A}^{-1}\|$ раз. Эта величина называется **числом абсолютной обусловленности** и определяется по формуле:

$$K_{\text{cond}}^{\text{abs}} = \|\bar{A}^{-1}\| \quad (53).$$

Для определения числа относительной обусловленности $K_{\text{cond}}^{\text{rel}}$ необходимо преобразовать СЛАУ (41) по аналогии с (52) с использованием норм векторов и матриц [8]:

$$\|\bar{b}\| \leq \|\bar{A}\| \|\bar{x}\| \quad (54)$$

С учетом этого неравенства из (52) легко получить соотношение для определения числа относительной обусловленности:

$$\frac{\|\delta \bar{x}\|}{\|\bar{x}\|} \leq \|\bar{A}\| \|\bar{A}^{-1}\| \frac{\|\delta \bar{b}\|}{\|\bar{b}\|} \quad (55)$$

При этом **число относительной обусловленности** определяется по формуле:

$$K_{\text{cond}}^{\text{rel}} = \|\bar{A}\| \|\bar{A}^{-1}\| \quad (56)$$

Аналогичный результат можно получить и при возмущении элементов матрицы \bar{A} .

Число относительной обусловленности $K_{\text{cond}}^{\text{rel}}$ часто **наз. числом обусловленности матрицы** $\bar{A} - \text{cond}(\bar{A})$. Это число характеризует максимальный эффект от возмущений в \bar{b} и \bar{A} при решении СЛАУ (41). Из выражения (56) следует, что при "большом"

$K_{\text{cond}}^{\text{rel}}$ точное решение системы может существенно изменяться даже при малом изменении данных, что является признаком "плохой" обусловленности задачи решения СЛАУ и соответственно задачи параметрической идентификации линейной эмпирической модели.

Обусловленность задачи построения эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ и связь ее с обусловленностью задачи решения СЛАУ целесообразности показать на примере аппроксимирующего многочлена степени p вида:

$$\hat{y} = \sum_{j=0}^p \alpha_j x^j \quad (57),$$

т.е. $\varphi_j(\bar{x}) = x^j$ в соответствии с (33).

Наибольшее число попыток было связано с многочленами 2-ой и 3-ей степени, которые с учетом экспоненциального характера эмпирических моделей (6)-(8) имеют вид

$$\hat{P} = \exp(A + BT + CT^2) \quad (58)$$

и

$$\hat{P} = \exp(A + BT + CT^2 + DT^3) \quad (59)$$

При логарифмировании этих зависимостей с целью решения СЛАУ для определения коэффициентов A , B , C и D получаются формулы, соответствующие (57):

$$\ln \hat{P} = A + DT + CT^2 \quad (60)$$

и

$$\ln \hat{P} + A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (61)$$

В этом случае \hat{y} в формуле (57) равен

$$\hat{y} = \ln \hat{P}, \quad (62),$$

а определяемые $(p+1)$ коэффициентов нумеруются с 1-ой до $(p+1)$ -ой.

Тогда в соответствии с (33) необходимо ввести новую функцию:

$$\begin{aligned} \varphi_o^*(x) &= x^{j-1} \\ j &= 1, \dots, (p+1) \end{aligned} \quad (63)$$

В результате по аналогии с (36) и с учетом решаемой СЛАУ (35, 41) элементы матрицы \overline{A} определяются

$$\begin{aligned} A_{js} &= \sum_{i=1}^n \varphi_j^*(x_i) \varphi_s^*(x_i) = \sum_{i=1}^n x_i^{j+s-2} \\ j, s &= 1, \dots, (p+1) \end{aligned} \quad (64)$$

Для оценки обусловленности СЛАУ (41), получаемой при решении задачи аппроксимации зависимостей многочленами, анализируется матрица $\overline{\Phi}$ (36), которая в данном случае имеет вид:

$$\overline{\Phi} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \dots x_1^p \\ 1 & x_2 & x_2^2 \dots x_2^p \\ \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_n & x_n^2 \dots x_n^p \end{bmatrix} \quad (65)$$

Элементы матрицы $\overline{\Phi}$ (65) используются для вычисления матрицы \overline{A} (64), с применением которой рассчитывается число относительной обусловленности $K_{\text{cond}}^{\text{rel}}$ (56) решаемой при этом СЛАУ (41).

Как следует из соотношения расчета элементов матрицы \overline{A} (64) при построении эмпирической модели в виде многочлена и выражения для матрицы $\overline{\Phi}$ (65), с увеличением порядка многочлена (57) число относительной обусловленности должны возрастать, т.е. чем больше параметров-коэффициентов у эмпирической модели, тем хуже обусловленность задачи параметрической идентификации.

4. АНАЛИЗ ЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРЕДСКАЗАНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНОГО

ВЕЩЕСТВА

Методика идентификации эмпирической модели проиллюстрирована на примере 5 моделей:

- Кирхгофа (6): число коэффициентов равно 2 ($\text{var} = 1$);
- Антуана (7): число коэффициентов равно 3 ($\text{var}=2$);
- Риделя (8): число коэффициентов равно 4 ($\text{var} = 3$);
- экспонента многочлена второй степени (58): число коэффициентов равно 3 ($\text{var} = 4$);
- экспонента многочлена третьей степени (59): число коэффициентов равно 4 ($\text{var} = 5$);

Для этой цели была реализована компьютерная программа на языке Visual Basic Application (VBA), которая представлена в табл. 2.

Так как задача параметрической идентификации может быть решена путем линеаризации соответствующих уравнений (6), (7), (8), (58) и (59), то анализ получаемых расчетных результатов проводился как для данных, получаемых при решении линейной системы уравнений (30) или (35) (верхняя часть табл. 3-10), так и для непреобразованных натуральных значений переменных (нижняя часть табл. 3-10).

В верхней части таблиц 3-10 приведены рассчитанные значения параметров эмпирических моделей, полученные для линеаризованных данных: a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a в нижней – пересчитанные натуральные значения параметров – коэффициентов: A, B, C, D.

Для исследований были использованы экспериментальные данные по давлению насыщенного пара индивидуального в 14 точках ($n=14$) – первые три столбца (№, T, P) верхней и нижней частей табл. 3-10.

Таблица 2

Компьютерная программа на языке VBA для структурной и параметрической идентификации эмпирических моделей предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ

Module1 - 1

```

Option Base 1
Sub in matr()
Dim F!(), FT!(), KN!(), c!(), t!(), FTY!(), a!(), af!(), YE!(), _
DP!(), DY!(), YR!(), p!(), lnP!(), diap!, cr As Variant
Dim i%, j%, var%, m%, n%, cond!, str%, s!, tmin!, tmax!
Dim d!, R!, x!(), xmin!, xmax!
n = Cells(1, 2): var = Cells(1, 4): normir = Cells(1, 6)
ReDim t(n), p(n), lnP(n), YR(n), DY(n), YE(n), DP(n), x(n)
s = 0
For i = 1 To n
  t(i) = Cells(2 + i, 2) + 273.15: p(i) = Cells(2 + i, 3)
  t(i) = Cells(2 + i, 2): p(i) = Cells(2 + i, 3)
Cells(i + 2, 1) = i
Next i
Select Case var
Case 1
  m = 2
  ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
  xmin = 1 / t(n): xmax = 1 / t(1): s = (xmax + xmin) / 2: d = (xmax - xmin) / 2
  For i = 1 To n
    x(i) = 1 / t(i)
    If normir = 1 Then x(i) = x(i) - s
    If normir = 2 Then x(i) = (x(i) - s) / d
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = x(i)
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = x(i)
    YE(i) = Log(p(i))
  Next i
Case 2
  m = 3
  ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
  xmin = t(1): xmax = t(n): s = (xmax + xmin) / 2: d = (xmax - xmin) / 2
  For i = 1 To n
    x(i) = t(i)
    If normir = 1 Then x(i) = x(i) - s
    If normir = 2 Then x(i) = (x(i) - s) / d
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = x(i): F(i, 3) = Log(p(i))
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = t(i): FT(3, i) = Log(p(i))
    YE(i) = x(i) * Log(p(i))
  Next i
Case 3
  m = 4
  ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
  For i = 1 To n
    x(i) = t(i)
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = 1 / t(i): F(i, 3) = t(i): F(i, 4) = Log(t(i))
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = 1 / t(i): FT(3, i) = t(i): FT(4, i) = Log(t(i))
    YE(i) = Log(p(i))
  Next i
Case 4
  m = 3
  ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
  xmin = t(1): xmax = t(n): s = (xmax + xmin) / 2: d = (xmax - xmin) / 2
  For i = 1 To n
    x(i) = t(i)
    If normir = 1 Then x(i) = x(i) - s
    If normir = 2 Then x(i) = (x(i) - s) / d
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = x(i): F(i, 3) = x(i) ^ 2
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = x(i): FT(3, i) = x(i) ^ 2
    YE(i) = Log(p(i))
  Next i
Case 5
  m = 4
  ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
  xmin = t(1): xmax = t(n): s = (xmax + xmin) / 2: d = (xmax - xmin) / 2
  For i = 1 To n
    x(i) = t(i)
    If normir = 1 Then x(i) = x(i) - s
    If normir = 2 Then x(i) = (x(i) - s) / d
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = x(i): F(i, 3) = x(i) ^ 2: F(i, 4) = x(i) ^ 3
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = x(i): FT(3, i) = x(i) ^ 2: FT(4, i) = x(i) ^ 3
    YE(i) = Log(p(i))
  Next i

```

Продолжение табл. 2

Module1 - 2

```

Case 6
m = 5
ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
xmin = t(1): xmax = t(n): s = (xmax + xmin) / 2: d = (xmax - xmin) / 2
For i = 1 To n
    x(i) = t(i)
    If normir = 1 Then x(i) = x(i) - s
    If normir = 2 Then x(i) = (x(i) - s) / d
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = x(i): F(i, 3) = x(i) ^ 2: F(i, 4) = x(i) ^ 3: F(i, 5) = x(i) ^ 4
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = x(i): FT(3, i) = x(i) ^ 2: FT(4, i) = x(i) ^ 3: FT(5, i) = x(i)
^ 4
    YE(i) = Log(p(i))
Next i
Case 7
m = 6
ReDim F(n, m), FT(m, n), KN(m, m), c(m, m), FTY(m), a(m), af(m)
xmin = t(1): xmax = t(n): s = (xmax + xmin) / 2: d = (xmax - xmin) / 2
For i = 1 To n
    x(i) = t(i)
    If normir = 1 Then x(i) = x(i) - s
    If normir = 2 Then x(i) = (x(i) - s) / d
    F(i, 1) = 1: F(i, 2) = x(i): F(i, 3) = x(i) ^ 2: F(i, 4) = x(i) ^ 3: F(i, 5) = x(i) ^ 4:
    F(i, 6) = x(i) ^ 5
    FT(1, i) = 1: FT(2, i) = x(i): FT(3, i) = x(i) ^ 2: FT(4, i) = x(i) ^ 3: FT(5, i) = x(i)
^ 4: FT(6, i) = x(i) ^ 5
    YE(i) = Log(p(i))
Next i
End Select
For i = 1 To n: Cells(2 + i, 4) = x(i): Cells(2 + i, 5) = YE(i): Next i
Call multm(m, n, m, FT, F, KN)
Call multmv(m, n, FT, YE, FTY)
cr = WorksheetFunction.Minverse(KN)
For i = 1 To m: For j = 1 To m
    c(i, j) = cr(i, j)
Next j: Next i
Call multmv(m, m, c, FTY, a)
str = n + 4
For i = 1 To m
    Cells(str, i) = "a" & i: Cells(str + 1, i) = a(i)
    If var <> 2 Then af(i) = a(i)
Next i
If var = 2 Then
    af(1) = a(2): af(2) = a(1) + a(2) * a(3): af(3) = -a(3)
End If
str = str + 4
Call multmv(n, m, F, a, YR)
Call subv(n, YR, YE, DY)
For i = 1 To n: Cells(i + 2, 6) = YR(i): Cells(i + 2, 7) = DY(i): Next i
R = scalmul(n, DY, DY): disp = R / (n - m)
cond = normam(m, m, KN) * normam(m, m, c)
Cells(str, 1) = "A": Cells(str, 2) = "B": Cells(str, 3) = "C": Cells(str, 4) = "D": Cells(str
, 5) = "E": Cells(str, 6) = "F"
For i = 1 To m: Cells(str + 1, i) = af(i): Next i
str = str + 3:
Cells(str, 1) = "M": Cells(str, 2) = "T": Cells(str, 3) = "P": Cells(str, 4) = "PR"
Cells(str, 5) = "DP": Cells(str, 6) = "OP"
Cells(2, 8) = "disp": Cells(3, 8) = disp
Cells(2, 9) = "cond": Cells(3, 9) = cond
'Cells(str, 7) = "disp": Cells(str + 1, 7) = disp
Cells(str, 8) = "cond": Cells(str + 1, 8) = cond
For i = 1 To n
str = str + 1: Cells(str, 1) = i: Cells(str, 2) = t(i): Cells(str, 3) = p(i)
Select Case var
Case 1
    DP(i) = Exp(af(1) + af(2) * x(i)): Cells(str, 4) = DP(i)
    Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) / p(i))
Case 2
    DP(i) = Exp(af(1) + af(2) / (af(3) + x(i))): Cells(str, 4) = DP(i)
    Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) / p(i))
Case 3
    DP(i) = Exp(af(1) + af(2) / t(i) + af(3) * t(i) + af(4) * Log(t(i))): Cells(str, 4) = DP(i)
    Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) / p(i))

```

Продолжение табл. 2

Module1 - 3

```

Case 4
DP(i) = Exp(af(1) + af(2) * x(i) + af(3) * x(i) * x(i)): Cells(str, 4) = DP(i)
Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) / p(i))
Case 5
DP(i) = Exp(af(1) + af(2) * x(i) + af(3) * x(i) * x(i) + af(4) * x(i) ^ 3): Cells(str, 4) =
DP(i)
Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) / p(i))
Case 6
DP(i) = Exp(af(1) + af(2) * x(i) + af(3) * x(i) * x(i) + af(4) * x(i) ^ 3 + af(5) * x(i) ^
4)
Cells(str, 4) = DP(i): Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) /
p(i))
Case 7
DP(i) = Exp(af(1) + af(2) * x(i) + af(3) * x(i) * x(i) + af(4) * x(i) ^ 3 + af(5) * x(i) ^
4 + af(6) * x(i) ^ 5)
Cells(str, 4) = DP(i): Cells(str, 5) = DP(i) - p(i): Cells(str, 6) = Abs((DP(i) - p(i)) /
p(i))
End Select
Next i
R = scalmul(n, DP, DP): disp = R / (n - m)
Cells(str - n, 7) = "disp": Cells(str - n + 1, 7) = disp
End Sub
Sub multmv(n%, m%, a!(), b!(), c!())
Dim i%, j%, s!
For i = 1 To n
s = 0
For j = 1 To m: s = s + a(i, j) * b(j): Next j
c(i) = s
Next i
End Sub
Sub multm(n%, k%, m%, a!(), b!(), c!())
Dim i%, j%, l%, s!
For i = 1 To n: For j = 1 To m
s = 0
For l = 1 To k: s = s + a(i, l) * b(l, j): Next l
c(i, j) = s
Next j: Next i
End Sub
Function scalmul(n%, a!(), b!()) As Single
Dim i%, s!
s = 0: For i = 1 To n: s = s + a(i) * b(i): Next i: scalmul = s
End Function
Sub addm(n%, m%, a!(), b!(), c!())
Dim i%, j%
For i = 1 To n: For j = 1 To m
c(i, j) = a(i, j) + b(i, j)
Next j: Next i
End Sub
Sub addv(n%, a!(), b!(), c!())
Dim i%
For i = 1 To n: c(i) = a(i) + b(i): Next i
End Sub
Sub subv(n%, a!(), b!(), c!())
Dim i%
For i = 1 To n: c(i) = a(i) - b(i): Next i
End Sub
Function normam(n%, m%, a!()) As Single
Dim i%, j%, s!
s = 0
For i = 1 To n: For j = 1 To m: s = s + a(i, j) * a(i, j): Next j: Next i
normam = Sqr(s)
End Function
Function normav(n%, a!())
Dim n%, s!
s = 0
For i = 1 To n: s = s + s(i) * a(i): Next i
normav = Sqr(s)
End Function
'Sub ant1()
'Dim t!, p!, a!, b!
't = 50: a = 0.1: b = 40

```

Module1 - 4

```
'For i = 1 To 6
' Cells(2 + i, 2) = t
'p = Exp(a + b / t): Cells(2 + i, 3) = p
't = t + 5
'Next i
'End Sub

'Sub ant4()
'Dim t!, p!, a!, b!
't = 5: a = 0.1: b = 0.4: c = 0.001: d = 0.001
'For i = 1 To 6
' Cells(2 + i, 2) = t
'p = a + b * t + c * t ^ 2 + d * t ^ 3: Cells(2 + i, 3) = p
't = t + 5
'Next i
'End Sub
'Sub clear()
' Range("A17:D17").Select
' Selection.ClearContents
' Range("A19").Select
'End Sub
```

Таблица 3

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B / (C + T - C))$$

№	n= 14			var= 2			normir= 0		
	T	P	x	YE	YR	DY	disp	cond	
1	6.4	10	6.4	14.73654	15.70717	0.970622	394.569	1015643	
2	18.4	20	18.4	55.12147	55.14307	0.021595			
3	31.8	40	31.8	117.3064	117.1642	-0.14214			
4	40.3	60	40.3	165.0021	164.1159	-0.88622			
5	51.9	100	51.9	239.0083	237.6463	-1.36208			
6	69.5	200	69.5	368.2331	367.4233	-0.80978			
7	89.5	400	89.5	536.2361	535.918	-0.31812			
8	110.6	760	110.6	733.645	733.5655	-0.07953			
9	136.5	1520	136.5	1000.063	997.241	-2.82159			
10	178	3800	178	1467.211	1462.955	-4.25537			
11	215.8	7600	215.8	1928.368	1918.605	-9.7627			
12	262.5	13200	262.5	2490.593	2549.209	58.61597			
13	292.8	22800	292.8	2938.106	2916.47	-21.6362			
14	319	30400	319	3292.781	3275.158	-17.6226			

a1 a2 a3
424.5426 16.13234 -222.395

A B C D E F
16.13234 -3163.2 222.3946

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	6.4	10	10.04251	0.042513	0.004251	1.49E+08	1015643
2	18.4	20	20.00179	0.001793	8.96E-05		
3	31.8	40	39.97765	-0.02235	0.000559		
4	40.3	60	59.79794	-0.20206	0.003368		
5	51.9	100	99.50466	-0.49534	0.004953		
6	69.5	200	199.4459	-0.55408	0.00277		
7	89.5	400	399.5922	-0.40781	0.00102		
8	110.6	760	759.8185	-0.18146	0.000239		
9	136.5	1520	1508.097	-11.9032	0.007831		
10	178	3800	3759.826	-40.1743	0.010572		
11	215.8	7600	7432.551	-167.449	0.022033		
12	262.5	13200	14896.12	1696.121	0.128494		
13	292.8	22800	21862.32	-937.68	0.041126		
14	319	30400	29426.41	-973.592	0.032026		

Таблица 4

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B/(C + T_K))$$

№	T	P	x	normir= 0			disp	cond
				YE	YR	DY		
1	6.4	10	279.55	643.6876	644.6282	0.940552	394.5703	10001181
2	18.4	20	291.55	873.4057	873.3892	-0.01648		
3	31.8	40	304.95	1124.924	1124.736	-0.1875		
4	40.3	60	313.45	1283.372	1282.437	-0.93579		
5	51.9	100	325.05	1496.911	1495.493	-1.41724		
6	69.5	200	342.65	1815.468	1814.597	-0.87134		
7	89.5	400	362.65	2172.805	2172.419	-0.3855		
8	110.6	760	383.75	2545.536	2545.385	-0.15137		
9	136.5	1520	409.65	3001.287	2998.389	-2.89795		
10	178	3800	451.15	3718.719	3714.384	-4.33521		
11	215.8	7600	488.95	4369.21	4359.367	-9.84277		
12	262.5	13200	535.65	5082.232	5140.772	58.53955		
13	292.8	22800	565.95	5679.034	5657.322	-21.7124		
14	319	30400	592.15	6112.29	6094.593	-17.6963		

a1 a2 a3
 -3982.08 16.13262 50.73902

A B C D E F
 16.13262 -3163.52 -50.739

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	279.55	10	10.04119	0.041187	0.004119	1.49E+08	10001181
2	291.55	20	19.99862	-0.00138	6.88E-05		
3	304.95	40	39.9705	-0.0295	0.000738		
4	313.45	60	59.78663	-0.21337	0.003556		
5	325.05	100	99.48466	-0.51534	0.005153		
6	342.65	200	199.4039	-0.59613	0.002981		
7	362.65	400	399.5059	-0.49411	0.001235		
8	383.75	760	759.6544	-0.34564	0.000455		
9	409.65	1520	1507.777	-12.2228	0.008041		
10	451.15	3800	3759.079	-40.9207	0.010769		
11	488.95	7600	7431.194	-168.806	0.022211		
12	535.65	13200	14893.71	1693.714	0.128312		
13	565.95	22800	21859.09	-940.912	0.041268		
14	592.15	30400	29422.4	-977.604	0.032158		

Таблица 5

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B/T_C + C \cdot T_C + D \cdot \ln(T_C))$$

№	n= 14			var= 3			normir= 0		
	T	P	x	YE	YR	DY	disp	cond	
1	6.4	10	6.4	2.302585	2.33559	0.033005	0.010942	2.36E+08	
2	18.4	20	18.4	2.995732	2.816643	-0.17909			
3	31.8	40	31.8	3.688879	3.696909	0.00803			
4	40.3	60	40.3	4.094345	4.161199	0.066854			
5	51.9	100	51.9	4.60517	4.705081	0.09991			
6	69.5	200	69.5	5.298317	5.392936	0.094618			
7	89.5	400	89.5	5.991465	6.042783	0.051318			
8	110.6	760	110.6	6.633318	6.629167	-0.00415			
9	136.5	1520	136.5	7.326466	7.255572	-0.07089			
10	178	3800	178	8.242756	8.118743	-0.12401			
11	215.8	7600	215.8	8.935904	8.805676	-0.13023			
12	262.5	13200	262.5	9.487972	9.567744	0.079772			
13	292.8	22800	292.8	10.03452	10.02486	-0.00965			
14	319	30400	319	10.3222	10.40167	0.079472			

a1 a2 a3 a4
 -4.89862 19.36735 0.007256 2.241893

A B C D E F
 -4.89862 19.36735 0.007256 2.241893

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	6.4	10	10.33556	0.335561	0.033556	1.86E+08	2.36E+08
2	18.4	20	16.72063	-3.27937	0.163969		
3	31.8	40	40.3225	0.322502	0.008063		
4	40.3	60	64.14841	4.148407	0.06914		
5	51.9	100	110.5072	10.5072	0.105072		
6	69.5	200	219.8478	19.84776	0.099239		
7	89.5	400	421.0631	21.06314	0.052658		
8	110.6	760	756.8508	-3.14923	0.004144		
9	136.5	1520	1415.973	-104.027	0.068439		
10	178	3800	3356.797	-443.203	0.116632		
11	215.8	7600	6672.001	-927.999	0.122105		
12	262.5	13200	14296.13	1096.128	0.08304		
13	292.8	22800	22581	-219.002	0.009605		
14	319	30400	32914.53	2514.531	0.082715		

Таблица 6

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B/T_K + C \cdot T_K + D \cdot \ln(T_K))$$

№	n= 14		var= 3		normir= 0		disp	cond
	T	P	x	YE	YR	DY		
1	6.4	10	279.55	2.302585	4.2474	1.944815	6.325613	1.24E+15
2	18.4	20	291.55	2.995732	4.943048	1.947316		
3	31.8	40	304.95	3.688879	5.649618	1.960738		
4	40.3	60	313.45	4.094345	6.063741	1.969397		
5	51.9	100	325.05	4.60517	6.590825	1.985654		
6	69.5	200	342.65	5.298317	7.31629	2.017973		
7	89.5	400	362.65	5.991465	8.047526	2.056062		
8	110.6	760	383.75	6.633318	8.728848	2.095529		
9	136.5	1520	409.65	7.326466	9.460481	2.134015		
10	178	3800	451.15	8.242756	10.44223	2.199474		
11	215.8	7600	488.95	8.935904	11.17898	2.243075		
12	262.5	13200	535.65	9.487972	11.93407	2.446096		
13	292.8	22800	565.95	10.03452	12.35236	2.317846		
14	319	30400	592.15	10.3222	12.67724	2.355038		

a1	a2	a3	a4
51.67691	-5840.58	0.0034	-4.87951

A	B	C	D	E	F
51.67691	-5840.58	0.0034	-4.87951		

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	279.55	10	69.92341	59.92341	5.992341	1.86E+10	1.24E+15
2	291.55	20	140.1967	120.1967	6.009835		
3	304.95	40	284.1827	244.1827	6.104568		
4	313.45	60	429.9811	369.9811	6.166352		
5	325.05	100	728.3802	628.3802	6.283802		
6	342.65	200	1504.615	1304.615	6.523077		
7	362.65	400	3126.057	2726.057	6.815142		
8	383.75	760	6178.587	5418.587	7.12972		
9	409.65	1520	12842.04	11322.04	7.448713		
10	451.15	3800	34276.98	30476.98	8.020258		
11	488.95	7600	71609.13	64009.13	8.422254		
12	535.65	13200	152370.4	139170.4	10.54321		
13	565.95	22800	231506.4	208706.4	9.153788		
14	592.15	30400	320371.6	289971.6	9.538538		

Таблица 7

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B \cdot T_C + C \cdot T_C^2)$$

№	T	P	x	normir=		DY	disp	cond
				YE	YR			
1	6.4	10	6.4	2.302585	2.554034	0.251449	0.025363	1.03E+10
2	18.4	20	18.4	2.995732	3.089169	0.093437		
3	31.8	40	31.8	3.688879	3.663649	-0.02523		
4	40.3	60	40.3	4.094345	4.01543	-0.07891		
5	51.9	100	51.9	4.60517	4.479694	-0.12548		
6	69.5	200	69.5	5.298317	5.149234	-0.14908		
7	89.5	400	89.5	5.991465	5.859065	-0.1324		
8	110.6	760	110.6	6.633318	6.549112	-0.08421		
9	136.5	1520	136.5	7.326466	7.313567	-0.0129		
10	178	3800	178	8.242756	8.348733	0.105977		
11	215.8	7600	215.8	8.935904	9.08828	0.152376		
12	262.5	13200	262.5	9.487972	9.734279	0.246306		
13	292.8	22800	292.8	10.03452	9.99516	-0.03936		
14	319	30400	319	10.3222	10.12033	-0.20187		

a1 a2 a3 a4
 2.260641 0.046277 -6.8E-05

A B C D E F
 2.260641 0.046277 -6.8E-05

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	6.4	10	12.85888	2.858876	0.285888	1.35E+08	1.03E+10
2	18.4	20	21.95882	1.95882	0.097941		
3	31.8	40	39.0034	-0.9966	0.024915		
4	40.3	60	55.44717	-4.55283	0.07588		
5	51.9	100	88.2077	-11.7923	0.117923		
6	69.5	200	172.2994	-27.7006	0.138503		
7	89.5	400	350.3964	-49.6036	0.124009		
8	110.6	760	698.624	-61.376	0.080758		
9	136.5	1520	1500.52	-19.4801	0.012816		
10	178	3800	4224.825	424.8247	0.111796		
11	215.8	7600	8850.947	1250.947	0.164598		
12	262.5	13200	16886.66	3686.656	0.279292		
13	292.8	22800	21920.12	-879.885	0.038591		
14	319	30400	24842.95	-5557.05	0.182798		

Таблица 8

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B \cdot T_K + C \cdot T_K^2)$$

№	n= 14			var= 4			normir= 0		
	T	P	x	YE	YR	DY	disp	cond	
1	6.4	10	279.55	2.302585	2.553977	0.251391	0.025363	1.81E+13	
2	18.4	20	291.55	2.995732	3.08916	0.093428			
3	31.8	40	304.95	3.688879	3.663693	-0.02519			
4	40.3	60	313.45	4.094345	4.015505	-0.07884			
5	51.9	100	325.05	4.60517	4.479807	-0.12536			
6	69.5	200	342.65	5.298317	5.1494	-0.14692			
7	89.5	400	362.65	5.991465	5.859284	-0.13218			
8	110.6	760	383.75	6.633318	6.549378	-0.08394			
9	136.5	1520	409.65	7.326466	7.313875	-0.01259			
10	178	3800	451.15	8.242756	8.34908	0.106324			
11	215.8	7600	488.95	8.935904	9.088627	0.152723			
12	262.5	13200	535.65	9.487972	9.734585	0.246613			
13	292.8	22800	565.95	10.03452	9.995413	-0.0391			
14	319	30400	592.15	10.3222	10.12052	-0.20168			

a1 a2 a3 a4
 -15.4429 0.083344 -6.8E-05

A B C D E F
 -15.4429 0.083344 -6.8E-05

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	279.55	10	12.85814	2.858135	0.285814	1.35E+08	1.81E+13
2	291.55	20	21.95864	1.958641	0.097932		
3	304.95	40	39.00512	-0.99488	0.024872		
4	313.45	60	55.45132	-4.54868	0.075811		
5	325.05	100	88.21764	-11.7824	0.117824		
6	342.65	200	172.3281	-27.6719	0.138359		
7	362.65	400	350.4732	-49.5268	0.123817		
8	383.75	760	698.8094	-61.1906	0.080514		
9	409.65	1520	1500.982	-19.0178	0.012512		
10	451.15	3800	4226.286	426.2861	0.112181		
11	488.95	7600	8854.021	1254.021	0.165003		
12	535.65	13200	16891.81	3691.811	0.279683		
13	565.95	22800	21925.64	-874.361	0.038349		
14	592.15	30400	24847.66	-5552.34	0.182643		

Таблица 9

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B \cdot T_C + C \cdot T_C^2 + D \cdot T_C^3)$$

№	T	P	x	normir= 0			disp	cond
				YE	YR	DY		
1	6.4	10	6.4	2.302585	2.343698	0.041112	0.001752	1.51E+15
2	18.4	20	18.4	2.995732	2.993537	-0.0022		
3	31.8	40	31.8	3.688879	3.666815	-0.02206		
4	40.3	60	40.3	4.094345	4.066543	-0.0278		
5	51.9	100	51.9	4.60517	4.579399	-0.02577		
6	69.5	200	69.5	5.298317	5.289526	-0.00879		
7	89.5	400	89.5	5.991465	6.004581	0.013116		
8	110.6	760	110.6	6.633318	6.663425	0.030107		
9	136.5	1520	136.5	7.326466	7.354778	0.028313		
10	178	3800	178	8.242756	8.243664	0.000908		
11	215.8	7600	215.8	8.935904	8.883456	-0.05245		
12	262.5	13200	262.5	9.487972	9.552348	0.064376		
13	292.8	22800	292.8	10.03452	9.969455	-0.06506		
14	319	30400	319	10.3222	10.35077	0.028567		

a1 a2 a3 a4
 1.978226 0.058156 -0.00017 2.05E-07

A B C D E F
 1.978226 0.058156 -0.00017 2.05E-07

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	6.4	10	10.41969	0.419691	0.041969	1.7E+08	1.51E+15
2	18.4	20	19.95614	-0.04386	0.002193		
3	31.8	40	39.12707	-0.87293	0.021823		
4	40.3	60	58.35485	-1.64515	0.027419		
5	51.9	100	97.4558	-2.5442	0.025442		
6	69.5	200	198.2495	-1.75055	0.008753		
7	89.5	400	405.2813	5.281342	0.013203		
8	110.6	760	783.2289	23.22888	0.030564		
9	136.5	1520	1563.651	43.65076	0.028718		
10	178	3800	3803.452	3.451904	0.000908		
11	215.8	7600	7211.677	-388.323	0.051095		
12	262.5	13200	14077.72	877.7188	0.066494		
13	292.8	22800	21363.86	-1436.14	0.062989		
14	319	30400	31280.97	880.9727	0.028979		

Таблица 10

Результаты решения задачи параметрической идентификации для эмпирической модели предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ вида:

$$P_{mmHg} = \exp(A + B \cdot T_K + C \cdot T_K^2 + D \cdot T_K^3)$$

№	T	P	x	normir= 0			disp	cond
				YE	YR	DY		
1	6.4	10	279.55	2.302585	2.307831	0.005246	0.004005	1.25E+20
2	18.4	20	291.55	2.995732	2.959472	-0.03626		
3	31.8	40	304.95	3.688879	3.634064	-0.05482		
4	40.3	60	313.45	4.094345	4.034273	-0.06007		
5	51.9	100	325.05	4.60517	4.547388	-0.05778		
6	69.5	200	342.65	5.298317	5.257124	-0.04119		
7	89.5	400	362.65	5.991465	5.970782	-0.02068		
8	110.6	760	383.75	6.633318	6.627302	-0.00602		
9	136.5	1520	409.65	7.326466	7.315027	-0.01144		
10	178	3800	451.15	8.242756	8.197581	-0.04517		
11	215.8	7600	488.95	8.935904	8.832632	-0.10327		
12	262.5	13200	535.65	9.487972	9.499538	0.011566		
13	292.8	22800	565.95	10.03452	9.918989	-0.11553		
14	319	30400	592.15	10.3222	10.30541	-0.01678		

a1 a2 a3 a4
 -30.8093 0.197128 -0.00034 2.1E-07

A B C D E F
 -30.8093 0.197128 -0.00034 2.1E-07

№	T	P	PR	DP	OP	disp	cond
1	279.55	10	10.0526	0.052605	0.00526	1.55E+08	1.25E+20
2	291.55	20	19.28779	-0.71221	0.03561		
3	304.95	40	37.86634	-2.13366	0.053341		
4	313.45	60	56.50181	-3.49819	0.058303		
5	325.05	100	94.38541	-5.61459	0.056146		
6	342.65	200	191.9288	-8.07117	0.040356		
7	362.65	400	391.8114	-8.18863	0.020472		
8	383.75	760	755.4412	-4.55884	0.005998		
9	409.65	1520	1502.717	-17.2833	0.011371		
10	451.15	3800	3632.144	-167.856	0.044173		
11	488.95	7600	6854.276	-745.724	0.098122		
12	535.65	13200	13353.46	153.458	0.011626		
13	565.95	22800	20312.47	-2487.53	0.109102		
14	592.15	30400	29894.16	-505.838	0.016639		

Для оценки обусловленности задачи параметрической идентификации и возможностей ее улучшения (раздел 3.3.3) определение коэффициентов моделей проводилось для одного набора данных при значениях температур, заданных в °C (табл. 3, 5, 7, 9) и в К (табл. 4, 6, 8, 10). Значения давлений всегда задавались в мм. рт.ст. Результаты анализа 2-коэффициентного уравнения Кирхгофа (6) – как наиболее простого, не приведены.

Результаты решения задачи параметрической идентификации оцениваются по двум интегральным характеристикам – остаточной дисперсии S_R^2 (9) (соответствует *disp* в нижней части табл. 3-10) и относительному числу обусловленности системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) $K_{\text{cond}}^{\text{rel}}$ (56) (соответствует *cond* в табл. 3-10). Остаточная дисперсия S_R^2 , характеризующая точность эмпирической модели, также определяется для линеаризованной модели (например, (25)-*var*=3) и ее величина приводится в предпоследнем столбце верхней части табл. 3-10.

Точность эмпирических моделей оценивается и при анализе распределения абсолютных ошибок (DP) и относительных погрешностей (OP) в каждой экспериментальной точке. Конкретные значения этих величин приводятся в 5-ом и 6-ом столбцах нижней части таблиц 3-10 (в 4-ом столбце приводятся рассчитанным по эмпирической модели давления насыщенного пара).

Результаты сравнения четырех эмпирических моделей (7), (8), (58) и (59) показывают, что все они качественно правильно описывают экспериментальные данные. Количественное сравнение остаточных дисперсий моделей S_R^2 предполагает выбор модели (58) – (табл. 7,8), которая оказывается для данного набора данных несколько лучше модели Антуана (7) – табл. 3, 4. Однако относительное число обусловленности задачи аппроксимации при использовании модели Антуана (7) на два порядка меньше, что дает основание предложить ее для описания представленных экспериментальных данных.

Следует отметить, что расчет коэффициентов эмпирических моделей при задании температур в градусах К вместо °C ухудшает обусловленность решаемой задачи параметрической идентификации эмпирической модели.

5. ПРОВЕРКА ЗНАНИЙ

5.1. Контрольные задачи

1. Необходимо для конкретного индивидуального вещества, например, ацетона, найти в литературе таблицу экспериментальных данных по изменению давления насыщенного от температуры (табл. 1, стр. 9).

2. Для конкретных экспериментальных данных необходимо решить задачи параметрической идентификации для уравнений Кирхгофа (6), Антуана (7) и Риделя (8), экспоненты многочлена второй степени (58) и экспоненты третьей степени (59) либо аналитическим методом (раздел 3.3.1), либо алгоритмическим методом (раздел 3.3.2). Одновременно для перечисленных уравнений необходимо решить задачу структурной идентификации с использованием критерия (9).

3. Для решения задачи необходимо составить соответствующую компьютерную программу, которая должна включать численный метод решения СЛАУ и/или процедуру обращения матрицы, а также процедуру определения числа относительной обусловленности задачи параметрической идентификации (раздел 3.3.3).

Варианты индивидуальных заданий:

№№ пп	Название индивидуальных веществ
1	2
1.	Ацетон
2.	Хлороформ
3.	Бензол
4.	Толуол
5.	Метанол
6.	Этанол
7.	Ацетальдегид
8.	Уксусная кислота
9.	Н-Пентан
10.	Метилциклопентан
11.	Н-Бутан
12.	Фенол
13.	Крезол
14.	Н-пропанол
15.	Н-Бутанол
16.	Четыреххлористый углерод
17.	Вода
18.	Муравьиная кислота
19.	Метилацетат
20.	Н-Гептан
21.	Н-Гексан
22.	М-Ксилол
23.	М-Диэтилбензол
24.	Метилэтилкетон

5.2. Вопросы

1. В чем сущность компьютерного моделирования химических производств? Как решается прямая задача и какая информация необходима для решения?

2. Когда необходимо решать обратную задачу компьютерного моделирования, как она решается и какая информация необходима для ее решения?

3. Как решаются задачи структурной и параметрической идентификации объектов химической технологии?

4. Почему желательно использовать статистический подход при решении обратных задач и когда приходится ограничиться детерминированным подходом?

5. Как связано решение обратных задач с методом оптимизации и методами нелинейного программирования (НЛП) и чем последние отличаются от методов оптимизации?

6. Какие критерии следует применять при решении задач структурной идентификации?

7. Какие критерии могут применяться при решении задач параметрической идентификации?

8. Почему метод наименьших квадратов (МНК) находит наибольшее применение при решении задач параметрической идентификации? С какой целью желательно включать в критерий МНК весовые коэффициенты?

9. В чем сущность прямого метода параметрической идентификации и какие стандартные вычислительные алгоритмы используются при этом?

10. Чем отличается косвенный метод решения задач параметрической идентификации от прямого и в чем состоит его сущность?

11. Почему желательно применять линейные или линеаризованные по коэффициентам модели при параметрической идентификации?

12. Когда применяются эмпирические модели для предсказания поведения реальных процессов?

13. В чем сущность косвенного линейного метода параметрической идентификации?

14. Что означает понятие обусловленности задачи параметрической идентификации (аппроксимации) и как она связана с обусловленностью задачи решения системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ)?

15. Какие основные источники возмущений при оценке обусловленности задач параметрической идентификации? Что означает понятие "хорошей" и "плохой" обусловленности?

16. Как определяются числа абсолютной и относительной обусловленности системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ)? Как получаются соответствующие формулы?

17. Чем отличается аналитический и алгоритмический подходы при решении задач параметрической идентификации?

18. Какие основные этапы решения задачи параметрической идентификации при использовании аналитического подхода?

19. Какие основные этапы решения задачи параметрической идентификации при использовании алгоритмического подхода?

20. Какие вычислительные алгоритмы наиболее часто используются при решении задач параметрической идентификации? Почему наиболее предпочтительно использовать методы решения систем линейных алгебраических уравнений, в частности метод обратной матрицы?

21. Какие основные этапы решения необходимо реализовать при решении задачи параметрической идентификации для эмпи-

рической модели:
$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) ?$$

22. Какие основные этапы решения необходимо реализовать при решении задачи параметрической идентификации для эмпи-

рической модели:
$$P = \exp\left(A + \frac{B}{C + T}\right) ?$$

23. Какие основные этапы решения необходимо реализовать при решении задачи параметрической идентификации для эмпи-

рической модели:
$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T} + CT + D \ln T\right) ?$$

24. Какие основные этапы решения необходимо реализовать при решении задачи параметрической идентификации для эмпи-

рической модели:
$$P = \exp\left(A + BT + CT^2\right) ?$$

25. Какие основные этапы решения необходимо реализовать при решении задачи параметрической идентификации для эмпи-

рической модели:
$$P = \exp\left(A + BT + CT^2 + DT^3\right) ?$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств. М.: Высшая школа.- 1991.-400 с.

2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии. М.: Наука.-1976.-500с.

3. Косарев В.И. 12 лекций по вычислительной математике (вводный курс). Учебн. пособие для вузов. Изд. 2-е, испр. и доп.- М.:Изд-во МФТИ.-2000.-224 с.

4. Вержбицкий В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения): Учеб. пособие для вузов.-М.: Высш. школа, 2000.-266 с.

5. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия.-1975.-576 с.

6. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологи. М.: Высшая школа.-1978.-319 с.

7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.- М.: Химия, 1982.-591 с.

8. Гартман Т.Н., Епишкин А.П., Шакина Э.А. Вычислительная математика для химико-технологических специальностей: Методические указания теоретический курс и контрольные задания для студентов-заочников вузов.-М.: Высшая школа.-1984.-112 с.

9. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.-509 с.

10. Самоучитель VBA. Как это делается в Word, Excel, Access.- СПб.: Изд-во Наука и Техника, 2001.-490 с.

Гартман Т.Н., Калинин В.Н., Шумакова О.П.

Решение обратных задач при идентификации эмпирических моделей предсказания давления насыщенных паров индивидуальных веществ / Под общей редакцией д-ра техн. наук Т.Н. Гармана.-М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002.- 43 с.

Редактор

Рыбкина О.А.

Компьютерная верстка

Рябова Г.Н.

Корректор

Петрова Г.А.

Подписано в печать с оригинал-макета

Формат 60х90 1/16. Печ. л.

Тираж 600 экз.

Лицензия ИД № 04426 от 03.04.2001

Типография "Нефтяник"

Адрес типографии 119071, г.Москва, Малая Калужская, д.15, строение 17

Заказ № _____