

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук
Кафедра физической химии

КОМПЬЮТЕР ДЛЯ ХИМИКА

Учебно-методическое пособие

Новосибирск
2006

В настоящем пособии к курсу «Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии» представлены материалы, предназначенные для краткого ознакомления студентов III курса химического отделения ФЕН НГУ с современными вычислительными методами и программными пакетами Mathsoft Mathcad и Microsoft Origin, нашедших широкое применение в химических расчетах.

Составитель

канд. хим. наук В. Е. Шаронов

Рецензент

канд. физ.-мат. наук С. Н. Трухан

Ответственный редактор

канд. хим. наук В. М. Тормышев

© Новосибирский государственный
университет, 2006

ВВЕДЕНИЕ

Лень – двигатель прогресса. С тех пор как появилась математика, люди мечтали о неких «универсальных вычислителях», которые вместо них складывали бы $2 + 2$, считали криволинейные интегралы и делали преобразование Фурье. Мечта эта сбылась лишь в XX веке с появлением ЭВМ, и, как водится, результат превзошел ожидания. Впечатляют не только вычислительные мощности современных компьютеров, но и глобальная сеть Интернет, дающая практически неограниченные возможности для коммуникации и поиска информации.

Для чего же его использует большинство пользователей? В качестве дорогой игрушки или (в лучшем случае) пишущей машинки. Почему? Да просто потому, что немногие знают всей мощи современных пакетов для научных расчетов. Курс ТВС даст Вам, уважаемый читатель, возможность узнать, насколько хороший компьютер может облегчить жизнь химика.

Но прежде чем Вы начнете листать это пособие и разбираться с хитростями программ, предлагаю прочесть ответы на основные вопросы, которые могут возникнуть у Вас в ходе работы.

Частые вопросы и ответы (ЧаВО)

She had read several nice little histories about children who had got burnt, and eaten up by wild beasts and other unpleasant things, all because they would not remember the simple rules their friends had taught them.

Lewis Carroll

Что такое ТВС?

«ТВС» расшифровывается как «терминальная вычислительная система» – термин, сохранившийся со времен больших ЭВМ, с которыми студенты НГУ «общались» с помощью терминалов – видеодисплеев, оснащенных клавиатурой. Многим импонирует альтернативное толкование: «творческое время студента». Последнее определение делает понятной цель этого курса: выработку самостоятельных творческих навыков обращения с математическими программами и химическими базами данных. Студентам предлагаются три задания: дифференциальное уравнение (система дифференциальных уравнений); сложное уравнение (система уравнений) и

поиск информации. Первые два задания подобраны так, что проще и точнее всего решить их численно, информацию по третьему заданию удобнее всего искать в сети Интернет.

Как решать задачи?

Для численного решения Вы можете использовать любые программы: Microsoft Excel, Borland Delphi, Fortran, Matlab, Mathematica, Maple и т. п., но мы рекомендуем использовать MathSoft Mathcad® – программу, максимально адаптированную для решения Ваших задач и обладающую интуитивно понятным интерфейсом.

Где искать информацию?

К Вашим услугам весь Интернет. Поисковые сайты общего характера: www.ya.ru, www.google.com, www.yahoo.com. Химические базы статей: www.elibrary.ru, www.sciencedirect.com. Патентные базы данных: www.uspto.gov, gb.espacenet.com, www.fips.ru. Химический сайт общей направленности: www.chemweb.com. Естественно, вас никто не ограничивает этими сайтами.

У меня дома есть компьютер. Нужно ли ходить на занятия?

Даже если у Вас есть дома компьютер, и вы предпочитаете выполнять задание дома, посещение семинаров хотя бы раз в 2 недели является обязательным. На семинарах преподаватель будет видеть Ваш прогресс, сможет подсказать решение проблемы, да и просто ему приятно видеть умных людей.

У меня дома все работало, а тут не запускается!

Если у Вас дома установлены программы более поздней версии, нежели в терминальном классе, то обязательно сохраняйте свою работу в таком формате, чтобы Вы могли ее открыть в классе. Слова «у меня дома все работало, а тут, наверное, софт старый» не считаются оправданием, и работа не принимается.

А у меня программа ругается и не считает!

Рекомендуем следующую последовательность действий:

Успокойтесь и поймите, что машина тупа и считает лишь то, что Вы ей даете.

Проверьте, не допустили ли Вы синтаксических ошибок при записи выражений, везде ли Вы правильно используете нужные типы данных (например, не подставили ли в выражение вместо векторной переменной скалярную величину). Попробуйте разобраться, что же она (программа) Вам пытается сказать.

Нажмите клавишу F1. Математические программы снабжены обширным справочным руководством и файлами примеров, которых хватает для разрешения любой проблемы. Выберите закладку «Указатель (Index)» и введите ключевые слова описания проблемы.

Позовите преподавателя или проконсультируйтесь с соседями.

А тут все по-английски! Как будет по-английски «дифур»?

В данном случае - Differential Equation. А вообще для перевода существуют сайты lingvo.yandex.ru, www.multitrans.ru/c/m.exe, www.hyperdictionary.com/dictionary, www.thefreedictionary.com и множество им подобных.

Что запрещается на занятиях?

Запрещено следующее:

- Входить в терминальный класс в верхней одежде или класть ее на стулья/столы. Посещение гардероба отнимет у вас не более 10 минут времени.
- Приносить на занятия еду/напитки. Нам не нужна пролитая на клавиатуру газировка.
- Устанавливать какие бы то ни было программы, даже на время занятия.
- Посещать сайты с сомнительным содержанием (бесплатные аудио/видео коллекции, хакерские сайты, порносайты). Бесплатным бывает только сыр в мышеловке, и за лечение компьютера от вирусов Вы заплатите из своего кармана.
- Заходить в сеть иначе как под своим именем и паролем.
- Совершать иные действия, могущие нанести ущерб НГУ.

Я уже все сделал(а). Что делать дальше?

Наши поздравления! Вы можете распоряжаться временем занятий по своему усмотрению: попросить задания повышенной сложности у преподавателя, сидеть в Интернете, осваивать программы или просто идти домой и готовиться к очередной контрольной.

1. ВВЕДЕНИЕ В ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

...and then the different branches of Arithmetic – Ambition, Distraction, Uglification, and Derision.

Lewis Carroll

В данном разделе собрана необходимая информация об основных численных методах, реализуемых на компьютере. Формулы приводятся для общего ознакомления, без вывода, акцент делается на понимание сущности метода. Для пользователя программы, как правило, не важно, как была получена та или иная формула, гораздо важнее знать границы ее применимости. Желающие ознакомиться с конкретным методом подробнее могут обратиться к соответствующим учебникам (см. библиографию).

1.1. Линейная регрессия и метод наименьших квадратов

Многие эксперименты представляют собой определение некой нормально распределенной величины Y как функции от независимой переменной X , контролируемой с большой точностью. Это может быть зависимость рН от объема добавленного титранта, концентрации реагента от времени, давления насыщенного пара от температуры, и так далее. Нахождение функциональной зависимости $y = f(x)$, наиболее точно описывающей набор табличных значений (Y_i, X_i) называют аппроксимацией, или регрессией.

Часто между переменными X и Y стараются найти линейную зависимость и найти «оптимальную» линию регрессии вида

$$Y = aX + b.$$

Данная «оптимальная» линия должна характеризоваться следующим свойством: сумма квадратов отклонений рассчитанных значений Y , взятых по этой линии, от экспериментальных значений должна быть минимальна. Это и есть метод наименьших квадратов, реализуемый в математических программах.

Коэффициенты a и b можно определить по следующим формулам, приводимым здесь без вывода:

$$a = \frac{N \sum X_i Y_i - (\sum X_i)(\sum Y_i)}{N \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

$$b = \frac{(\sum Y_i)(\sum X_i^2) - (\sum X_i)(\sum X_i Y_i)}{N \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

Здесь Y_i – экспериментальное значение Y , соответствующее X_i , N – число точек измерения.

1.2. Итерационное решение нелинейных уравнений

Рассмотрим уравнение $f(x) = 0$. Его истинным решением будет такое значение \bar{x} , что $f(\bar{x}) = 0$. Рассмотрим, как можно найти численными методами приближенный корень \bar{x} с точностью ε , т. е. $|\bar{x} - \bar{x}| < \varepsilon$.

Решение задачи *методом бисекции* разбивается на два этапа: *локализация* и *итерационное уточнение* корней. На первом этапе находится отрезок $[a, b]$, содержащий один и только один корень уравнения $f(x) = 0$. На краях отрезка функция $f(x)$ имеет разные знаки: $f(a) \cdot f(b) < 0$.

На втором этапе делим отрезок $[a, b]$ пополам точкой c . Если $f(c) = 0$, то задача решена, если нет, то выбираем из двух получившихся отрезков $[a, c]$ и $[b, c]$ тот, на краях которого функция имеет разные знаки, и повторяем итерацию еще раз.

Последовательность итераций считается законченной на шаге i , если длина отрезка $[a_i, b_i] < 2\varepsilon$. В этом случае корнем \bar{x} , найденным с точностью ε , является середина отрезка $[a_i, b_i]$ – точка c_i .

Метод Ньютона (метод касательных) заключается в том, что следующим приближением \bar{x}_{i+1} к истинному корню \bar{x} уравнения $f(\bar{x}) = 0$ считается точка пересечения с осью абсцисс касательной, проведенной к функции $f(x)$ в точке $(x_i, f(x_i))$. Расчетная формула имеет вид

$$\bar{x}^{i+1} = \bar{x}^i - \frac{f(\bar{x}_i)}{f'(\bar{x}_i)}.$$

Критерий окончания итераций считается исходя из скорости изменения производной в окрестности \bar{x} , но для простоты может быть оценен как шаг, на котором $|\bar{x}_i - \bar{x}_{i+1}| < \varepsilon$.

Слабое место обоих методов состоит в том, что сначала требуется оценка границ области значений x , в которой лежит единственный интересующий нас корень. При наличии нескольких корней (например, для уравнения $2\ln(x)=x-2$) компьютер может выбрать не ту область и выдать ответ, лишенный физического смысла. Оценить правильность полученного результата способен только человек.

1.3. Решение дифференциальных уравнений

Химику часто приходится иметь дело с процессами, параметры которых непрерывно меняются в зависимости от некоторой переменной. Эти явления обычно подчиняются законам, которые формулируются в виде дифференциальных уравнений $y'(x) = f(x, y)$. Одной из основных математических задач, которые приходится решать для таких уравнений, является задача Коши (или начальная задача). Эта задача возникает тогда, когда начальное состояние системы в точке x_0 считается известным ($y(x_0)=y_0$) и требуется определить ее поведение при $x \neq x_0$.

В тех случаях когда невозможно найти аналитическое выражение $y(x)$ (часто так и происходит), применяют численные методы. В основе их построения лежит тот или иной способ замены дифференциального уравнения $y'(x) = f(x, y)$ его дискретным аналогом.

Простейшим и исторически первым численным методом решения задачи Коши является *метод Эйлера*. В его основе лежит идея графического построения решения дифференциального уравнения. Этот метод дает одновременно и способ нахождения искомой функции в численной (табличной) форме.

Идея метода заключается в том, что промежуток $[a, b]$ разбивается на конечное число n интервалов длиной h точками x_1, x_2, \dots, x_n , и площадь под кривой производной представляется в виде суммы площадей прямоугольников $\sum y'(x_i) \cdot h$. Таким образом, на малом промежутке h изменения независимой переменной

$x_i \leq x \leq x_i + h = x_{i+1}$ вместо интегральной кривой дифференциального уравнения $y(x)$ берется касательная к ней

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i) \cdot h.$$

В результате неизвестная интегральная кривая заменяется приближенной к ней ломаной линией (ломаной Эйлера), для которой угловой коэффициент n -го звена равен $f(x_n, y_n)$ (рис. 1).

Метод Эйлера обладает невысокой точностью, имея лишь первый порядок аппроксимации: с изменением h ошибка вычислений также меняется пропорционально h . К тому же погрешность каждого нового шага, вообще говоря, систематически возрастает. Наиболее приемлемым для практики методом оценки точности является в данном случае метод двойного счета – с шагом h и шагом $h/2$. Совпадение полученных двумя способами результатов дает естественные основания считать их верными.

Гораздо более точным является *метод Рунге–Кутты*. Формулы для наиболее популярного алгоритма четвертого порядка приводятся здесь без вывода:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{3} \left(k_1 + 2k_2 + k_3 + \frac{k_4}{2} \right),$$

где коэффициенты k вычисляются как

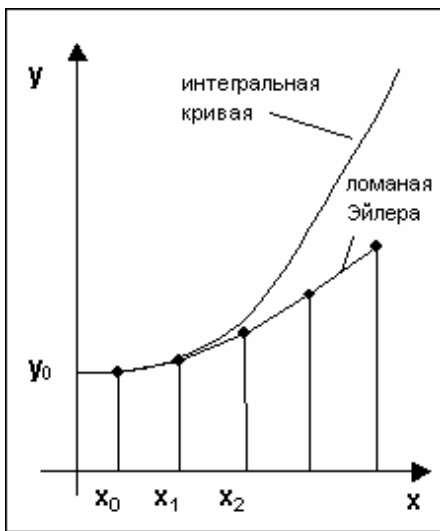


Рис. 1. Графическая интерпретация метода Эйлера (по материалам сайта www.exponenta.ru)

$$\begin{cases} k_1 = \frac{h}{2} \cdot f(x_i, y_i) \\ k_2 = \frac{h}{2} \cdot f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + k_1\right) \\ k_3 = h \cdot f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + k_2\right) \\ k_4 = h \cdot f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + k_3\right) \end{cases}.$$

Для повышения точности расчета иногда применяется метод Рунге–Кутты с переменным шагом. В этом случае интервал разбивается на участки разной длины: там, где решение меняется слабо, шаги выбираются редкими, а в областях его сильных изменений – частыми. Это очень просто осуществить, так как алгоритм Рунге–Кутты является одношаговым и подразумевает простой пересчет при любом значении шага h_i искомого $y(x_i+h_i)$ через $y(x_i)$. В результате применения адаптированного алгоритма для достижения одинаковой точности может потребоваться существенно меньшее число шагов, чем для стандартного метода Рунге–Кутты с фиксированным шагом.

Несмотря на кажущуюся универсальность, метод Рунге–Кутты «не работает» в случае так называемых жестких дифференциальных уравнений и соответствующих систем. Будьте осторожны в выборе метода, когда решаете, например, уравнение вида $y'(x) = -25y + \cos(x) + 25\sin(x)$, $y(0) = 1$, или анализируете кинетическую схему с сильно различающимися константами скорости, типичную для автокатализа и – особенно! – автоколебаний! Если вместо красивых кинетических кривых метод Рунге–Кутты выдает непонятные осцилляции, знайте: Вы столкнулись со случаем жесткой системы. Для решения требуется применение совсем иных алгоритмов, например неявных методов типа *метода Булirsch–Штера*.

Основной идеей метода является вычисление состояния системы в точке $x+h$ как результата двух шагов длины $h/2$, четырех шагов длины $h/4$, восьми шагов длины $h/8$ и так далее с последующей экстраполяцией результатов. Метод строит рациональную интерполирующую функцию, которая в точке $h/2$ проходит через состояние

системы после двух таких шагов, в точке $h/4$ проходит через состояние системы после четырех таких шагов, и т. д., а затем вычисляет значение этой функции в точке $h = 0$, проводя экстраполяцию. Таким образом, проводится один шаг метода, после чего принимается решение, следует ли изменять шаг, а если да, то в какую сторону. При этом используется оценка погрешности, которую мы получаем в качестве дополнительного результата при рациональной экстраполяции.

1.4. Гармонический анализ и ряд Фурье

Применение преобразования Фурье произвело настоящий переворот в спектроскопии. Стало возможным регистрировать и обрабатывать ЯМР-, ИК- и УФ-спектры за несколько секунд или даже долей секунд, обеспечивая быстрый перевод первичного сигнала к привычному виду (рис. 2). Конструкция приборов упростилась, а круг возможностей спектральных инструментов зачастую определяется вычислительной мощностью компьютера.

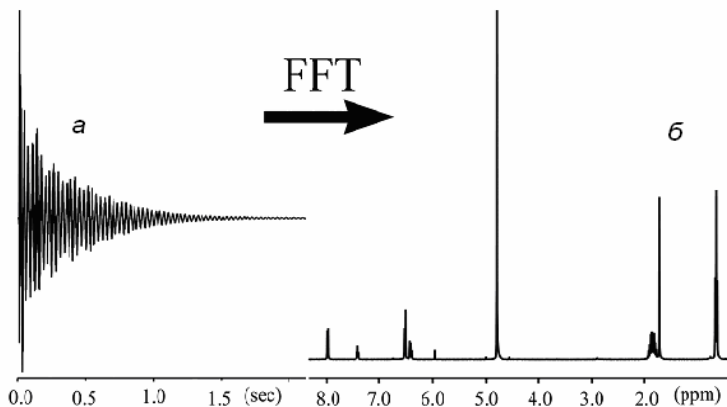


Рис. 2. Сигнал спада свободной индукции *а* и полученный из него спектр ЯМР *б*. Рисунок любезно предоставлен К.П. Брыляковым

Смысл преобразования Фурье заключается в представлении функции в виде суммы периодических функций (синусоид). Основ-

ное применение преобразования Фурье в химии – перевод функции от времени в функцию от частоты:

$$f(\omega) = \int f(t)e^{i\omega t} dt .$$

Теорема Фурье гласит, что любую зависящую от времени функцию можно представить в виде суммы синусов и косинусов с соответствующими весами (амплитудами). Таким образом, из общего «хора» сигналов преобразование Фурье выделяет отдельные «голоса», определяет их частоту и амплитуду.

Для численных расчетов был разработан быстрый и эффективный метод быстрого преобразования Фурье (БФП, в англоязычной литературе FFT – Fast Fourier Transform), включенный во все серьезные математические программы. Смысл БФП заключается в разбиении массива точек на два подмассива и проведении преобразования Фурье над каждым в отдельности. Единственным ограничением БФП является то, что длина набора данных должна быть равна целой степени двойки (т. е. можно обработать 512 точек, но не 511 или 513).

2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ С ПАКЕТОМ MATHSOFT MATHCAD

Система Mathcad компании Mathsoft уже довольно длительное время является бесспорным лидером среди математического ПО с WYSIWYG (what you see is what you get) интерфейсом, максимально приближающим внешний вид документов к традиционным расчетам «на бумаге». Язык ввода формул прост и понятен интуитивно, однако для облегчения Вашей работы в этом разделе рассмотрим некоторые особенности программы и правила общения с ней.

2.1. Общий вид

– Begin at the beginning, – the King
said gravely, – and go on till you come
to the end: then stop.

Lewis Carroll

Итак, Вы запустили программу Mathcad и видите перед собой следующую картину (рис. 3)

Общий интерфейс традиционный и очень похожий на стандартные офисные программы. Сверху находятся кнопки меню File, Edit

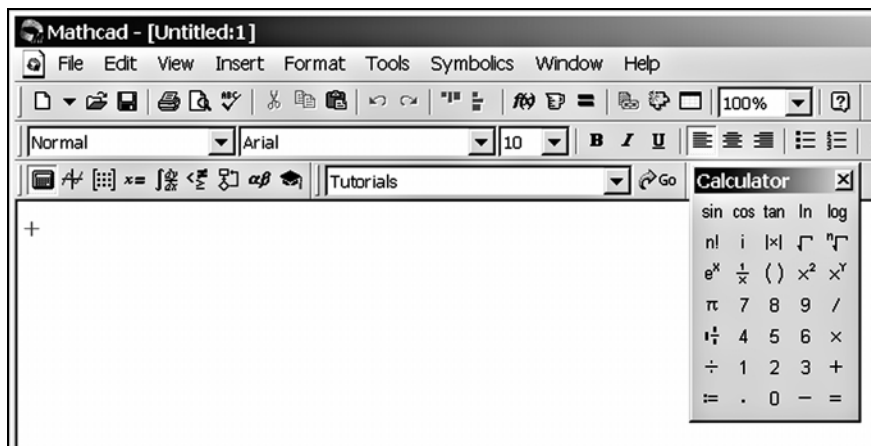


Рис. 3. Общий вид окна Mathcad

etc., чуть ниже - строчки пиктограмм. Панели можно скрыть и вызвать в меню “View > Toolbars”. Отличие от Microsoft Word, пожалуй, только в том, что вместо обычного мерцающего курсора в поле документа находится красный крестик, отмечающий место ввода. Кликом мышки Вы можете переставлять этот крестик в любое место документа.

По умолчанию формулы и текстовые комментарии вводятся разным шрифтом. Попробуйте ввести выражение «Mathcad is a math program» (без кавычек). Заметили особенность? Как только Вы вводите пробел, шрифт изменяется, и система воспринимает введенное выражение как текст. Помните об этом!

2.2. Mathcad как калькулятор

– Four times five is twelve, and four times six is thirteen, and four times seven is – oh dear! I shall never get to twenty at that rate!

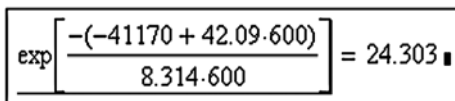
Lewis Carroll

Поначалу система Mathcad позиционировалась разработчиками как суперкалькулятор. Попробуем посчитать какое-нибудь выражение, например, оценить константу равновесия для реакции паровой конверсии СО ($\Delta H = -41,17$ Дж/моль, $\Delta S = -42,09$ Дж/моль*К) при температуре 600 К. Энтальпию и энтропию сорбции в первом приближении можно считать не зависящими от температуры.

Введите следующее выражение:

$$\exp(-(-41170 + 42.09 \cdot 600) / 600 \cdot 8.314) =$$

На экране появится следующее выражение (рис. 4). Как видите, форма записи максимально приближена к вычислениям «на бумаге».



$$\exp\left[\frac{-(-41170 + 42.09 \cdot 600)}{8.314 \cdot 600}\right] = 24.303 \blacksquare$$

Рис. 4. Вычисления в Mathcad

Рекомендуем потренироваться во вводе различных выражений самостоятельно.

Если после нажатия клавиши “=” компьютер не вычисляет значение автоматически, поставьте галочку “Automatic calculation” в меню “Tools > Calculate”.

Численный ответ выдается в виде десятичной дроби, с тремя знаками после запятой. Эти параметры можно изменить в меню “Format > Result”. Попробуйте, например, представить ответ в виде натуральной дроби (Fraction).

Несмотря на то что ядро Mathcad предназначен для численного решения, он позволяет также производить и несложные символьные расчеты. Например, брать неопределенные интегралы типа интеграла зависимости теплоемкости от температуры $a+bT+c/T^2$. Для этого ведите знак неопределенного интеграла (Ctrl+I либо с панели “Calculus”), запишите уравнение и поставьте после него вместо обычного знака равенства значок символьного решения “→” (Ctrl+. либо с панели “Evaluation”).

2.3. Операторы присвоения

– When I use a word, – Humpty Dumpty said in rather a scornful tone, – it means just what I choose it to mean – neither more nor less.

Lewis Carroll

Естественно, было бы много удобнее записать уравнение в параметрическом виде и, меняя значение параметров, получать разные ответы. Например, записав один раз формулу


$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right)$ и меняя значения T , можно получить значения K_p при разной температуре.

Для этого сначала научимся определять переменные.

Важно! Никогда не путайте операторы присвоения ($:=$), глобального присвоения (\equiv), вычисления ответа (\Rightarrow) и булева равенства ($=$).

Оператор присвоения ($:=$) вводится нажатием двоеточия “:” либо, если переменная не используется системой, нажатием знака равенства “=”. Так, набрав $e =$, автоматически получите ответ

 (число e является системной переменной). В то же время,

набрав $e :=$, получите  и можете сами определить значение данной переменной.

Оператор присвоения определяет переменную только для расчетов, идущих ниже. Если требуется определить переменную для использования во всем документе, используйте оператор глобального присвоения (\equiv), вызываемый нажатием “~” (тильда).

Оператор вычисления ответа (\equiv) служит для вызова значения переменной или выражения и вводится знаком равенства “=”.

Оператор булева равенства (\equiv) используется, например, при поиске корней уравнения в блоке решения “given – find” (подробнее в главе 2.4).

Теперь, разобравшись с особенностями определения переменных, попробуйте ввести следующие выражения (рис. 5). Здесь подстрочный символ для K_p вводится нажатием точки “.”, а символы Δ можно взять мышкой с панели “Greek” или набрать заглавную D и нажать Ctrl+G. Сочетание клавиш Ctrl+G превращает стоящую впереди букву в символ греческого алфавита.

$\Delta H := -41170$ $\Delta S := -42.09$
 $R := 8.314$ $T := 700$
 $K_p := \exp\left[\frac{-(\Delta H - T \cdot \Delta S)}{R \cdot T}\right]$
 $K_p = 7.475$

Рис. 5. Вычисление с параметрами

Переменным можно присваивать любые имена (deltaH, Petya, Моя_переменная), но без пробелов.

Задавать значения переменной можно не только численно. Например, выберите на панели “Controls” инструмент “Slider” (рис. 6) и присвойте его переменной a. Теперь, передвигая движок, Вы можете изменять значения a – согласитесь, весьма удобно и наглядно. Диапазон значений (по умолчанию от 0 до 100) можно менять, кликнув по движку правой кнопкой мыши и выбрав “Mathsoft Slider Control > Properties”. Попробуйте самостоятельно разобраться с другими компонентами панели “Controls”.

$a :=$

 $a = 80$ $\log(a) = 1.903$

Рис. 6. Инструмент Slider

2.4. Функции и графики

– And what is the use of a book, –
thought Alice, – without pictures or con-
versation?

Lewis Carroll

Уравнения с параметрами очень удобны, если требуется вычислить лишь несколько значений функции. Но что если нам требуется вычислить значения функции в ста точках и построить график? Конечно, можно и постараться, сто раз подставляя значения аргумента и записывая значения функции на бумажку, но это – технология позапрошлого века.

Пусть перед нами стоит задача вычислить энтальпию образования кальцита CaCO_3 в диапазоне температур 300–1000 К. Здесь, очевидно, нам придется воспользоваться эмпирической зависимостью теплоемкости от температуры $C_p(T) = a + bT + c/T^2$.

Сначала запишите значение энтальпии при 298 К (ΔH_{298}) и определите область значений независимой переменной T (температура). В Mathcad это выглядит следующим образом: имя переменной, оператор присвоения, первое число диапазона, запятая, второе число диапазона, многоточие, последнее число диапазона. Многоточие вводится через символ точки с запятой “;”. Итак, в данном случае выражение для ввода T будет следующим:

$T: 300, 325; 1000$

Второе число диапазона вводится для определения шага изменения переменной (в нашем случае 25 градусов). Если не вводить его, Mathcad будет по умолчанию считать с дискретизацией 1 (300, 301, 302...).

Теперь определите теплоемкость как функцию от температуры. Как бы Вы записали ее на бумаге? Правильно, $C_p(T)$. И в Mathcad запись абсолютно аналогична (рис. 7).

Теперь при вызове значений C_p через

$C.p=$

Mathcad возвращает ответ $C_p=$ function, что позволяет Вам рассчитать значение C_p для любой температуры T . Так, например, для температуры 300 К рассчитывается $C_p(300) = 82,274$ (см. рис. 7).

Теперь определите энтальпию как функцию температуры. Чтобы не считать интеграл от теплоемкости вручную, предоставим это программе (см. рис. 7). Для вставки значка определенного интеграла воспользуйтесь панелью “Calculus” либо нажмите символ “&” (Shift+7).

Выбор метода численного интегрирования по умолчанию возложен на программу. Тем не менее, кликнув правой кнопкой мышки по значку интеграла, можно выбрать в контекстном меню один из четырех имеющихся методов.

Для построения графика можно либо выбрать в меню “Insert > Graph” пункт “X-Y Plot” либо нажать знак “@” (“Shift+2”). По оси абсцисс укажите имя независимой переменной (в данном случае T), по оси ординат – имя функции ($\Delta H(T)$), и любуйтесь получившимся графиком (рис. 7).

Также можете построить не зависимость $\Delta H(T)$ от T, а, например, зависимость $\ln(\Delta H(T))$ от $1/T$. Все, что для этого нужно, – поменять подписи по осям, Mathcad поймет, чего Вы хотите.

Если Вы предпочитаете строить графики в другой программе (Excel, Origin), то можете вызвать столбцы значений T и $\Delta H(T)$ и скопировать их в буфер обмена.

2.5. Трансцендентные уравнения

Уравнения, содержащие трансцендентные функции (показательные, логарифмические, тригонометрические и обратные тригоно-

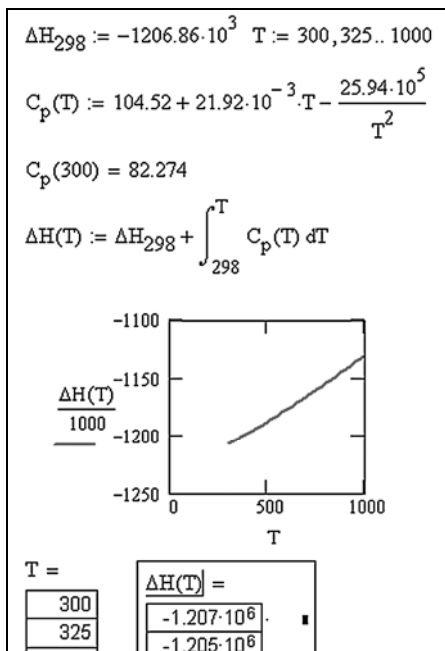


Рис. 7. Работа с функциями

метрические) от неизвестного (переменного), например, $e^x = \frac{1}{x}$, и

системы подобных уравнений, весьма распространены в химической термодинамике. В аналитическом виде подобные уравнения не решаются, а метод последовательных приближений очень трудоемок и не всегда обеспечивает приемлемую точность. Посмотрим, чем может в данном случае помочь Mathcad.

Пусть требуется найти температуру, при которой давление паров воды составляет ровно 5,00 атм, не пренебрегая зависимостью энтальпии и энтропии от температуры.

Определите необходимые переменные: оценку ожидаемой температуры, теплоемкость, энтальпию и энтропию образования жидкой и твердой воды и запишите уравнение для давления пара, как это сделано на рис. 8. Здесь индекс “liq” относится к параметрам жидкой воды, индекс “gas” – газообразной. При первоначально выбранной температуре 150 °С давление насыщенного пара равно 4,4 атм, значит, верное значение где-то близко.

Можно подбирать T , следя за изменением P , а можно сделать умнее. Для решения уравнений и систем уравнений в Mathcad используется блок решения “given – find” (“дано – найти”). Запишите слово given, под ним введем наше условие: выражение для давления насыщенного пара, знак булева равенства = (подробнее о нем в разд. 2.3) и требуемое значение этого выражения, т. е. 5 (см. рис. 8). Теперь скомануйте программе «найди решение относительно T », для этого введите строчку

```
find(T)=
```

Полученный ответ и будет корнем уравнения.

В данном случае для удобства автор ввел не

```
find(T) = ,
```

а

```
find(T)-273.15= ,
```

чтобы получить ответ в градусах Цельсия (рис. 8).

Для проверки устойчивости решения попробуйте подставить найденный ответ как оценочное значение T выше блока given-find. Если все в порядке, ответ должен измениться очень слабо.

Для большей точности вычислений можете ввести зависимость энтальпии и энтропии от температуры через теплоемкость, и даже эмпирические зависимости теплоемкости от температуры. Эти полезные упражнения мы предлагаем Вам выполнить самостоятельно.

Конечно, хотелось бы использовать найденный ответ в дальнейших вычислениях. Для этого вместо вызова ответа присвойте какой-нибудь переменной (например, T) значение $T := \text{Find}(T)$, и во всех нижеследующих вычислениях значение T будет равно корню уравнения.

Вместо функции `find` можно использовать также функции `minerr`, `root`, `polyval`, `isolve`. Подробные руководства по их использованию и примеры можно найти в `Help` к программе. Вызываете `Help` клавишей `F1`, открываете закладку «Указатель», находите пункт «equations, solving», дважды кликаете по нему и в открывшемся окне выбираете раздел «Functions for Equation Solving». Кстати, подобным путем можно разрешить 99 % всех возникающих в ходе работы вопросов.

Важно! Не забывайте правильно указывать программе примерное значение переменной, относительно которой решаете уравнение. Иногда уравнение имеет несколько дополнительных корней, противоречащих физическому смыслу. Программа не понимает, что температура не может быть отрицательной, значения энтальпии лежат в интервале от килоджоулей до сотен килоджоулей, а концентрация 10^{19} моль/л относится к области ненаучной фантастики. Для

$$\begin{array}{l}
 T := 150 + 273.15 \quad R := 8.314 \\
 C_{\text{liq}} := 75.299 \qquad C_{\text{gas}} := 33.58 \\
 \Delta H_{\text{liq}} := -285830 + C_{\text{liq}}(T - 298) \quad \Delta H_{\text{gas}} := -241820 + C_{\text{gas}}(T - 298) \\
 \Delta S_{\text{liq}} := 70.08 + C_{\text{liq}} \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad \Delta S_{\text{gas}} := 188.72 + C_{\text{gas}} \ln\left(\frac{T}{298}\right) \\
 K_p := \exp\left[\frac{(\Delta H_{\text{gas}} - \Delta H_{\text{liq}}) - T(\Delta S_{\text{gas}} - \Delta S_{\text{liq}})}{R \cdot T}\right] \\
 K_p = 4.414 \\
 \text{Given} \\
 \exp\left[\frac{(\Delta H_{\text{gas}} - \Delta H_{\text{liq}}) - T(\Delta S_{\text{gas}} - \Delta S_{\text{liq}})}{R \cdot T}\right] = 5 \\
 \text{find}(T) - 273.15 = 154.836
 \end{array}$$

Рис. 8. Пример решения трансцендентного уравнения

того чтобы верно оценить примерное значение переменной, необходим человек с химическим образованием. То есть Вы.

2.6. Системы уравнений

– The question is, – said Alice, – whether you CAN make words mean so many different things.

– The question is, – said Humpty Dumpty, – which is to be master that's all.

Lewis Carroll

Блок решения “given – find” применяется и для систем уравнений. В этом случае ответ будет представляться в виде столбца значений и вызываться функцией `find(x, y, x...)` либо `minerr(x, y, x...)`, где в скобках через запятую перечисляются имена переменных, относительно которых надо решить систему (рис 9, а).

а	б	в
$x := 1$ Given $(x + 1)^2 + \ln(y + 1) = 2$ $\ln(x) + y = 2$ $\text{Minerr}(x, y) = \begin{pmatrix} 0.085 \\ 4.452 \end{pmatrix}$	$x := 1$ Given $(x + 1)^2 + \ln(y + 1) = 2$ $\ln(x) + y = 2$ $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} := \text{minerr}(x, y)$ $x = 0.085 \quad y = 4.452$	$x := 1 \quad y$ Given $(x + 1)^2 + \ln(y + 1) = 2$ $\ln(x) + y = 2$ $A := \text{minerr}(x, y)$ $x := A_0 \quad y := A_1$ $x = 0.085 \quad y = 4.452$

Рис. 9. Решение системы уравнений

Естественно, удобнее было бы создать переменные, которым бы мы присвоили значение ответа. Сделать это можно двумя путями:

1) вставить матрицу из n строк и одного столбца (n – количество переменных) и присвоить ей значение `minerr(x, y, z...)` (рис 9, б), это делается с помощью раздела меню “Insert > Matrix” или сочетания клавиш “Ctrl+M”;

2) присвоить новой переменной (например, a) значение $a := \text{minerr}(x, y, z, \dots)$. Переменная a теперь станет столбцом ответов, ее отдельные элементы можно вызывать через a_0 , a_1 и так далее (рис 9, в).

Важно! При определении элемента вектора или массива подстрочный символ вводится через клавишу «[». Т.е. для вызова первого элемента вектора a нужно ввести

$a[0=$

Помните, нумерация в Mathcad начинается с **нулевого** элемента.

2.7. Дифференциальные уравнения

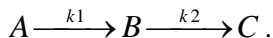
– Let me think: was I the same when I got up this morning? I almost think I can remember feeling a little different.

Lewis Carroll

Численное решение дифференциальных уравнений широко применяется для быстрого и точного решения прямой кинетической задачи: определения зависимости концентраций веществ от времени при заданных начальных концентрациях и скоростях.

Для решения дифференциальных уравнений предусмотрены функции `odesolve`, `rkadapt`, `rkfixed`, `bulstoer`, а также некоторые другие. Подробную информацию о применимости каждого алгоритма можно найти в разделе Help под названием “differential equation solvers”. Остановимся пока на функции `rkfixed`. Данная функция интегрирует дифференциальные уравнения и их системы методом Рунге–Кутты четвертого порядка с постоянным (fixed) шагом и может применяться для несложных кинетических схем. К сожалению, эта функция требует специфического ввода условия.

Пусть имеется простейшая кинетическая схема



Известны значения констант скорости ($k_1=0,1 \text{ c}^{-1}$, $k_2=0,05 \text{ c}^{-1}$) и начальных концентраций реагентов ($A_0=1 \text{ M}$, $B_0=0 \text{ M}$, $C_0=0 \text{ M}$). Требуется найти, как будут изменяться концентрации этих веществ во времени в течение 100 секунд.

По закону действующих масс зависимость концентраций реагентов от времени можно записать в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B]$$

Сначала определите значения констант скорости $k_1=0,1$ и $k_2=0,05$, начальный и конечный моменты времени $t_0=0$ и $t_1=100$, а также число точек $N=1000$ в интервале $[t_0, t_1]$, в каждой из которых программа будет искать решение. Затем запишите вектор кинетических уравнений $C(t, Y)$, где Y – массив концентраций, Y_0 , Y_1 и Y_2 – концентрации веществ А, В и С соответственно, а также вектор начальных значений C_0 .

Важно! Не забывайте: каждый элемент массива вызывается через клавишу “[”.

Теперь присвойте матрице решений S значение `rkfixed` (вектор уравнений, начальное значение независимой переменной, конечное значение независимой переменной, число точек, начальные условия), как это показано на рис.10.

Если теперь вызвать S , вашему взору предстанет матрица из 1000 строчек и 4 столбцов. Первый столбец – значения времени, второй, третий и четвертый – соответствующие значения концентраций. Отдельно столбцы можно вызвать, как это показано на рис.10, с помощью верхнего индекса $A:=S^{<1>}$. Верхний индекс ставится через “Ctrl+6” или кнопку “Matrix Column” панели “Matrix”.

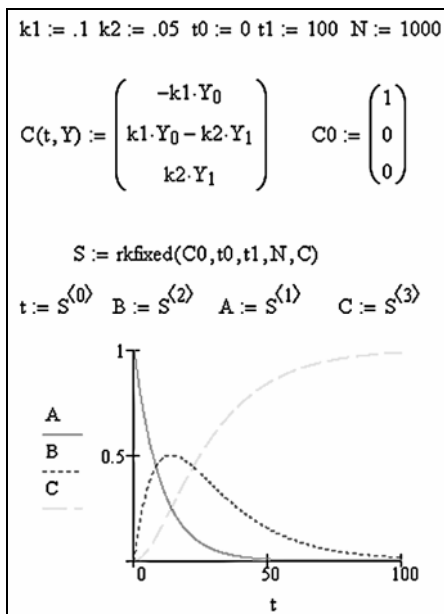


Рис. 10. Решение прямой кинетической задачи с помощью функции `rkfixed`

Осталось только построить график (рис. 10), и прямая кинетическая задача решена!

Функция `rkadapt` требует такого же синтаксиса, но решает уравнения методом Рунге–Кутты с переменным шагом, анализируя скорость изменения решения. Функция `bulstoer` реализует метод Булирша–Штера (Bulirsch–Stoer Method) для так называемых жестких систем (см. раздел 1.3). Подробнее ознакомиться со свойствами этих функций Вы можете в `Help`.

Эти функции удобны в работе и при наличии некоторого опыта затруднений с вводом условия не возникает. Но для тех, кто предпочитает большую наглядность, предусмотрена функция `odesolve`, работающая в блоке решения.

Решим с ее помощью ту же задачу. Точно так же определите вначале константы скорости и временной интервал. Затем запишем блок решения с тремя дифференциальными уравнениями и граничными условиями, как это показано

на рис. 11. Дифференциал $\frac{d}{dt}$ вводится через нажатие клавиш “Shift+/'” либо из панели инструментов “Calculus”; также можно пользоваться значком производной “'” (вызывается нажатием “Ctrl+F7”). После того, как записаны все уравнения, вызовите функцию `odesolve`(вектор переменных, независимая переменная, конечное значение). Полученную зависимость концентрации от времени можно вывести на график либо вызвать в виде столбца значений для переноса в другую программу.

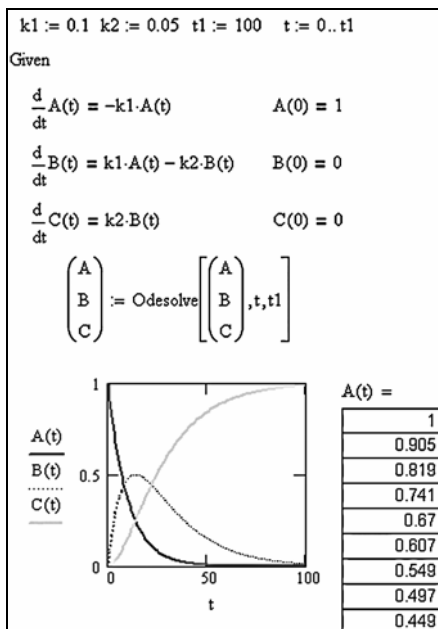


Рис. 11. Решение прямой кинетической задачи с помощью функции `odesolve`

Выбор метода численного решения также оставляется на усмотрение пользователя. Если кликнуть правой кнопкой мыши на функцию `odesolve`, появится контекстное меню, в котором можно выбрать метод (с фиксированным и адаптирующимся шагом, а также `stiff`-метод для жестких систем). Для простых систем результат одинаков, но в случае сложной системы (автоколебания), возможно, Вам придется задуматься о методе интегрирования. Самый простой указатель ошибки метода при решении дифференциального уравнения – это появление осцилляций с возрастающей амплитудой.

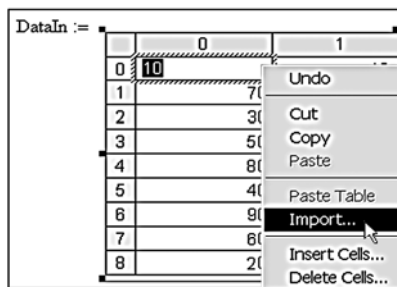
2.8. Импорт и экспорт данных

Когда Вы решаете контрольную, то берете необходимые числа из выданного задания, проводите расчеты на калькуляторе и переписываете получившиеся ответы на бумагу. Точно так же в ходе работы часто требуется взять первичные экспериментальные данные из файла, обработать их и записать результат в другой файл. Если Вы снимаете с прибора пять-десять точек за эксперимент, то это еще полбеды - можно управиться вручную. Но что делать, если данные всю ночь записывались в файл АЦП (аналого-цифровой преобразователь) с получением таблицы из тысячи значений? Посмотрим, что предусмотрено для импорта и экспорта данных в среде Mathcad.

$T, ^\circ\text{C}$	P, mbar
10.0	13.1
70.0	306.7
30.0	43.1
50.0	122.2
80.0	467.3
40.0	73.8
90.0	695.6
60.0	196.3
20.0	24.3

Пусть есть экспериментально полученные значения давления насыщенного пара воды (в миллибарах) от температуры (см. таблицу слева), а требуется пе-

реставрировать их в обратную температуру и логарифм давления. Введите значения из таблицы в Microsoft Excel и сохраните файл



$\text{DataIn} := \text{csort}(\text{DataIn}, 0)$

$$\text{DataOut}^{\langle 0 \rangle} := \frac{1}{\text{DataIn}^{\langle 0 \rangle} + 273.15}$$

$$\text{DataOut}^{\langle 1 \rangle} := \ln\left(\frac{\text{DataIn}^{\langle 1 \rangle}}{1013.3}\right)$$

Рис. 12. Импорт данных

под именем “Data.xls”. Теперь при работе в Mathcad 2001 войдите в меню “Insert > Component” и в появившемся окошке мастера выберите “Input Table” (в Mathcad 11 и 12 таблица вставляется через меню “Insert > Data > Table”). Присвойте таблице имя переменной, например, Data, и кликните по таблице правой кнопкой мышки (рис. 12). В появившемся контекстном меню выберите “Import” и укажите мастеру импорта наш файл “Data.xls”. Все, значения присвоены переменной DataIn, теперь она – матрица из двух столбцов, первый из которых – температура, второй – давление. Можно для красоты отсортировать значения по возрастанию первого столбца функцией csort (имя матрицы, номер столбца). В данном случае это $\text{DataIn} := \text{csort}(\text{DataIn}, 0)$ (см. рис. 12). Вы же не забыли, что нумерация начинается с нулевого столбца?

Теперь пора обрабатывать данные, переведя температуру в обратную температуру, а давление – в логарифм давления. Введите вектора-переменные

$\text{DataOut}^{<0>} := 1 / (\text{DataIn}^{<0>} + 273)$ и

$\text{DataOut}^{<1>} := \ln(\text{DataIn}^{<1>})$ (см. рис. 12).

У Вас есть матрица DataOut, столбцы которой содержат обработанные данные. Для их экспорта вызовите матрицу DataOut, дважды кликните на ней и в закладке “Display options” выставьте параметр “Matrix display style” как “Table”. Теперь кликните по таблице правой кнопкой мышки и выберите пункт “Export” (рис. 13). В параметрах выходного файла поставьте “File Format” как, например, “Tab delimited text”, выберите директорию для экспорта файла и столбцы или строки, которые надо экспортировать. Готово!

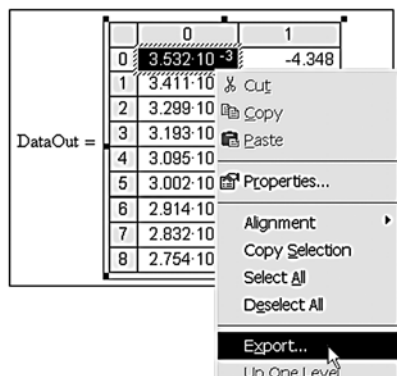


Рис. 13. Экспорт данных

Если Вы желаете импортировать данные из файла в режиме реального времени, то в меню выберите “Insert > Data > File Input” и в окошке мастера выберите файл, из которого собираетесь читать данные, и нужные строки или столбцы. Введите имя переменной, которая будет содержать данные из этого файла. Теперь всякий раз,

когда Вы заново проводите расчеты, нажимая F9, значения переменной заново считываются из указанного файла.

Аналогично для экспорта данных в реальном времени выберите пункт меню “Insert > Data > File Output”, в окошке мастера выбирайте формат файла, вводите его название и местонахождение, выбирайте экспортируемые строки или столбцы и нажимайте “Done”. Введите имя переменной, содержащей экспортируемые данные. Теперь каждый раз при повторении вычислений новые значения переменной DataOut будут автоматически записываться в указанный файл (рис. 14).

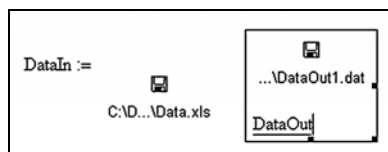


Рис. 14. Импорт и экспорт в режиме реального времени

Не спешите удалять полученные переменные, они понадобятся Вам в следующем разделе.

2.9. Линейная регрессия

– I didn't say there was nothing BETTER, – the King replied. – I said there was nothing LIKE it.

Lewis Carroll

После выполнения задания предыдущего раздела у Вас осталась переменная DataOut, содержащая обратную температуру и логарифм давлений насыщенного пара воды. Этого достаточно, чтобы вычислить энтальпию и энтропию испарения воды.

Как известно из химической термодинамики,

$$R \ln(P) = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S .$$

Таким образом, из линейной аппроксимации данных в координатах Клаузиуса (зависимость $R \ln(P)$ от $(-1/T)$) с помощью уравнения $y = ax + b$ можно получить энтальпию и энтропию испарения при нормальной температуре кипения.

Введите переменные $ReciT := -DataOut^{<0>}$ (сокращение от reciprocal temperature) и $RlnP := 8.314 * DataOut^{<1>}$. Для линейной регрессии (linear regression) используют функции

line(вектор_1,вектор_2) или mediafit(вектор_1, вектор_2). Определите столбец значений энтальпии и энтропии через функцию line(ReciT,RlnP), и Вам останется только сравнить полученный ответ с табличным (рис.15).

Чтобы посмотреть своими глазами на достоверность ответа, отложите экспериментальные данные и аппроксимирующую их линию на графике (см. рис. 15).

Для большей наглядности дважды кликните по построенному графику и, перейдя на закладку “Traces”, установите следующие параметры для Trace 1: Symbol = o’s, Type = points. Теперь экспериментальные данные представлены в виде точек.

Полученные значения энтальпии и энтропии можно вывести в файл, как это описано в предыдущем разделе. А если Вы научитесь

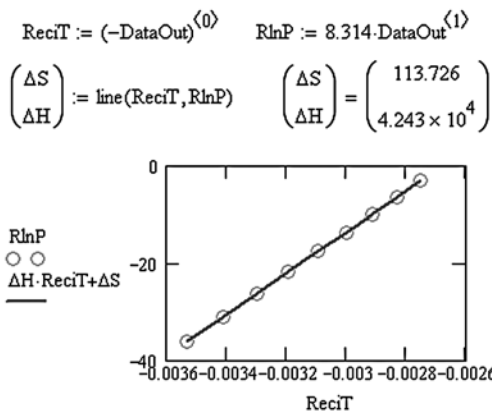


Рис. 15. Линейная регрессия

организовывать циклы вычислений, то сможете заставить программу обчислять по очереди десятки и сотни файлов с экспериментальными данными и автоматически записывать получившиеся результаты на жесткий диск, т. е. выполнять вместо Вас самую нудную часть работы. Это ли не сбывшаяся мечта, о которой было сказано во введении?

2.10. Быстрое преобразование Фурье

Поскольку мало у кого под рукой есть реальный сигнал спада свободной индукции ЯМР, попробуем обойтись своими силами: составить сложную периодическую функцию и применить к ней преобразование Фурье. Для применения БПФ требуется представить данные в виде векторов времени и значений функции от времени. Определите число счетных точек $N=64$ (число N должно быть це-

лой степенью двойки: 128, 256, 512 и т. п.), временной промежутком $\tau=10$ и шаг изменения времени $dt=\tau/N$. Теперь определите массив $k=0..N-1$ и вектор времени $t_k=k*dt$ (рис. 16).

Пусть частоты a , b и c равны 1, 2 и 3, а соответствующие амплитуды 1, 2 и 1 соответственно. Запишите вектор y_k , как это показано на рис. 16.

В среде Mathcad быстрое преобразование Фурье осуществляют функции `fft`, и `cfft`, вектор ответов вызывается командой, например, `F:=fft(y)`. Сейчас Ваш вектор F является функцией от точки счета. Для его перевода в функцию от частоты введите дополнительный вектор `freq_k:=(k+1)/tau` и постройте для наглядности график (рис. 17). Получились три пика при частотах, близких к 1, 2 и 3 и с соотношением амплитуд 1:2:1.

Попробуйте сами поэкспериментировать со значениями N и различными функциями для быстрого преобразования Фурье. Функция `cfft` допускает использование произвольного значения N .

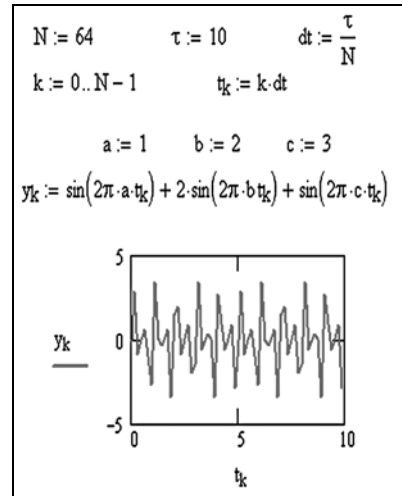


Рис. 16. Сумма трех синусоид

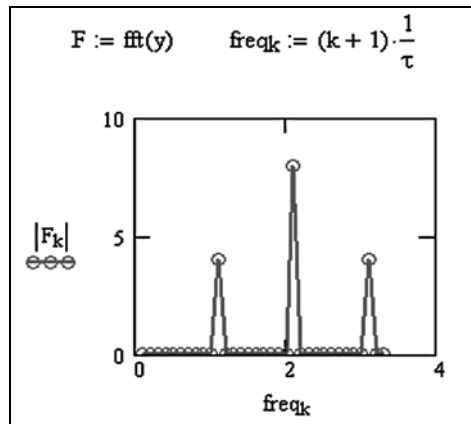


Рис. 17. Быстрое преобразование Фурье

3. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ С ПАКЕТОМ MICRO-CAL ORIGIN

Предназначенная для визуализации данных программа Microcal Origin заметно превосходит по качеству графики и удобству использования такие широко распространенные пакеты, как Microsoft Excel, Mathematica, MathCAD, Maple, Matlab. Она позволяет создавать профессиональные презентации и графические отчеты, пригодные как для издания на бумаге (например, в журналах, книгах), так и для публикации в электронном виде (скажем, размещения в Интернете). Несмотря на огромные возможности этой программы, она мало кому известна в России, и литература по ее применению практически отсутствует.

3.1. Построение графика

The best way to explain it is to do it.

Lewis Carroll

Интерфейс программы Origin довольно прост. При ее открытии Вы видите следующее (рис. 18):

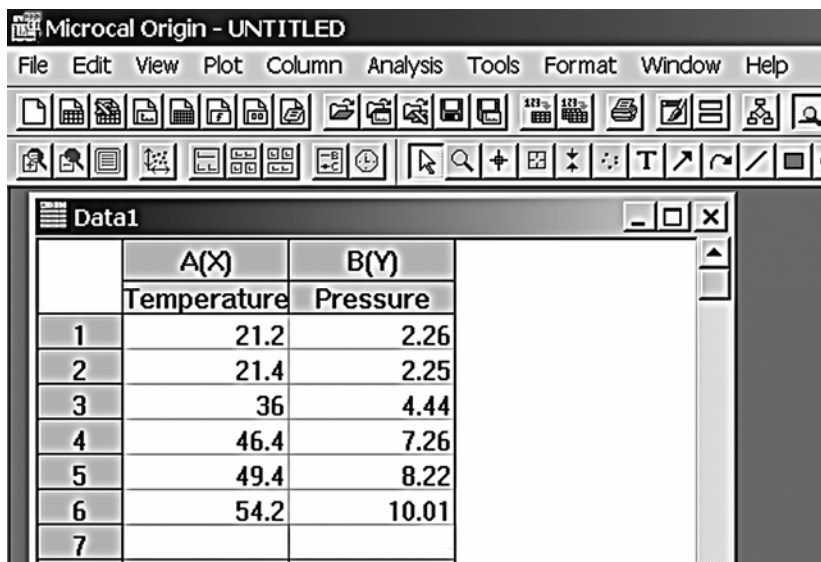


Рис. 18. Главное окно Origin

Внутри основного окна располагается Worksheet (лист данных) с именем “Data1”, в который можно вводить свои значения. Колонки подписаны по умолчанию $A(X)$ и $B(Y)$. Введите таблицу экспериментальных значений A и B , как это показано на рис. 18. В рассматриваемом примере A – температура в градусах Цельсия, B – давление аммиака над комплексом $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$.

Важно! Конечно, значения необязательно вводить вручную, их можно импортировать из готового файла (подробнее см. разд. 3.5).

Если Вы желаете присвоить колонке A какое-нибудь имя, например, “Temperature”, дважды кликните на названии колонки и в появившемся окошке в поле “Column Label” введите “Temperature”. На вопрос “Do you wish to automatically display the column label?” отвечайте “Yes”, и под названием колонки “ $A(X)$ ” появится подпись “Temperature”. Аналогично присвойте колонке $B(Y)$ имя “Pressure”.

Добавлять колонки можно через меню “Column > Add New Columns...” или Ctrl+D.

Для построения графика выделите мышкой обе колонки (просто проведите по названиям колонок, удерживая нажатой левую кнопку мышки), и в меню “Plot” выберите “Line+Symbol”. Ваш первый график готов.

Если столбцов несколько, то выделить необходимые для построения графика можно мышкой при нажатой клавише «Ctrl».

3.2. Редактирование графика

I know who I WAS when I got up
this morning, but I think I must have
been changed several times since then.

Lewis Carroll

Графики Origin красивы даже без дополнительного редактирования, но, как известно, предела совершенству нет.

Большинство операций над графиком начинается с двойного щелчка мышкой по объекту. Дважды щелкнув по легенде, Вы попадете в окно свойств легенды (“Text Control”), где можете изменить границы, заливку, шрифт, размер, цвет, начертание надписи, и, конечно, текст легенды. Язык ввода Origin довольно своеобразен, но к нему быстро привыкаешь. Так, в поле легенды тэг $\backslash L(1)$ отображается в виде символа, соответствующего первой линии графика, а

тэг $\% (1)$ – в виде подписи соответствующей колонки листа данных. Попробуйте, например, заменить $\% (1)$ на слово “Давление”.

Важно! Если вместо букв кириллицы отображаются «крокозяблики», выделите написанное и выберите кириллический шрифт (Arial Cyr, Times New Roman Cyr etc.).

Поставьте параметр “Background” равным “Shadow”, размер шрифта 36 пунктов, начертание “Bold” и “Italic”. Должен получиться результат, показанный на рис. 19.



Рис. 19. Легенда графика

Дважды кликнув на надписи “X Axis Title” либо “Y Axis Title”, попадаете в аналогичное окошко, где можете изменить подписи осей X и Y. Поставьте по оси X подпись «Температура, °C», а по оси Y – «Давление, атм», размер подписей установите 36 пунктов. Верхний символ градуса “°” в Origin вводится через тэг $\backslash + (o)$.

Двойной клик по линии графика вызывает окно свойств графика (“Plot Details”), где можете менять тип графика (линия, символы, линия + символы), цвет и толщину линии и символов, а также тип соединения точек. По умолчанию толщина линии 0,5 пункта, что слишком мало для визуализации. Увеличьте этот параметр до 5 пунктов, а размер символа до 12 пунктов.

Двойной щелчок по оси вызывает окно свойств оси с семью вкладками. Обратите внимание, что слева в окне свойств оси Вы можете выбрать ось, свойства которой хотите редактировать.

Вкладка “Scale” определяет шкалу оси (минимальное и максимальное значения, период) и тип шкалы. К Вашим услугам любые шкалы – от линейной и логарифмической до вероятностной и даже переводящей градусы Цельсия в обратные градусы Кельвина. Установите по оси X шкалу “Offset reciprocal” от 20 до 60 и по Y шкалу “Log 10” от 1 до 11.

На вкладке “Tick Labels” можно определить параметры чисел на шкале: размер, шрифт и т. д. Установите размер шрифта 26, поставьте флажок “Apply to Point (This Layer)” и нажмите “Apply”. По обоим осям размер чисел стал одинаковым и равным 26 пунктам.

Вкладка “Title and Format” позволяет менять параметры осей: цвет, толщину, текст подписи, а также наличие или отсутствие осей справа и сверху. Увеличьте толщину обеих осей до 3 пунктов.

Закладка “Grid Lines” определяет параметры линий сетки. Установите по вертикальной оси флажок напротив “Major Grid”, а по горизонтальной – напротив “Minor Grid”.

На закладке “Minor Tick Labels” установите по оси Y флажок “Enable Minor Labels”. Теперь появятся подписи у промежуточных делений шкалы.

Все, можно нажимать “ОК”! Должен получиться результат, похожий на рис. 20. Согласитесь, по сравнению с Origin графика Excel или Mathcad кажется несколько архаичной.

Теперь в меню “Edit” выберите “Copy Page”, и можете вставлять график в документ Microsoft Word или PowerPoint. Именно так и был сделан рис. 20.

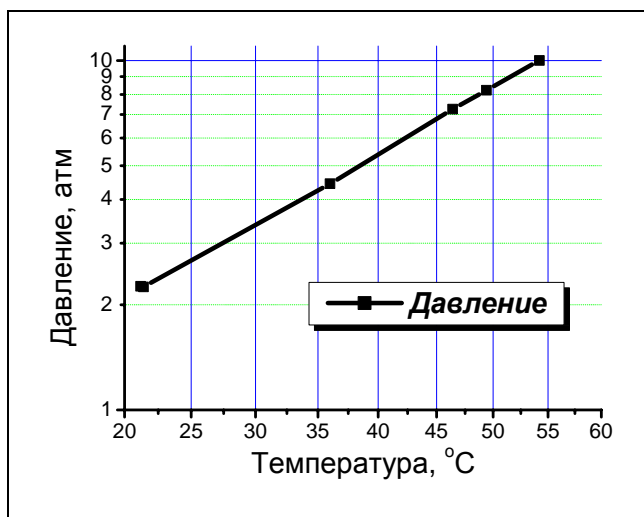


Рис. 20. График, построенный в Origin

Если Вы уже после вставки готового графика в документ обнаружите, что давление выражается не в атмосферах, а в кгс/см², не обязательно открывать снова файл Origin, редактировать график и переносить его в Word. Достаточно дважды кликнуть мышкой по графику прямо в документе Word. Если на компьютере установлена программа Origin, то она автоматически будет вызвана, и Вы сможете изменить график прямо в своем документе.

3.3. Добавление кривых на график. Слои графика

Сейчас у Вас имеется график зависимости давления от температуры для комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Внесем на тот же график зависимость теплоемкости BaCl_2 от температуры.

В том же самом файле через меню “Window” перейдите на лист “Data1” и добавьте еще две колонки через меню “Column > Add New Columns...” вставьте еще две колонки, озаглавьте их “Temperature” и “Specific heat” и введите в них следующие значения (см. таблицу справа). Для того чтобы получить зависимость теплоемкости от температуры, кликните правой кнопкой мышки по колонке C и в контекстном меню выберите “Set As > X”. Теперь колонка C содержит значения переменной X2, а колонка D – зависящей от нее переменной Y2 (рис. 21).

Temperature	Specific heat
20	75.223
30	75.363
40	75.503
50	75.642
60	75.782

Теперь перейдите в окно графика. Нужно добавить на график

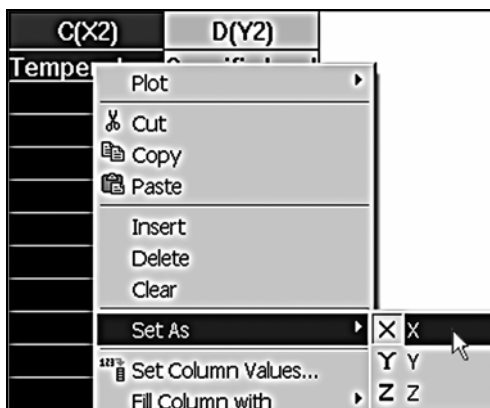


Рис. 21. Контекстное меню колонки

еще и зависимость теплоемкости от температуры, но как это сделать? По оси Y уже отложено давление, теплоемкость имеет совсем другую размерность, и откладывать ее на ту же шкалу нельзя. Значит, надо создать еще одну шкалу Y.

Те, кто работал в Adobe Photoshop, знают, каким мощным инструментом являются «Слои». Но-

вый слой – это рисунок или фрагмент рисунка, положенный поверх предыдущего и редактируемый независимо от него. Этот инструмент предусмотрен и в Microcal Origin.

В меню “Edit” выберите “New Layer(Axes) > (Linked) Right Y”. У Вас появится еще один слой, связанный с предыдущим шкалой по X, но с другими значениями Y. В верхнем левом углу графика

рядом с серой кнопкой с цифрой 1 появится такая же с цифрой 2. Нажимая на них мышкой один раз, можно выбирать слой для редактирования

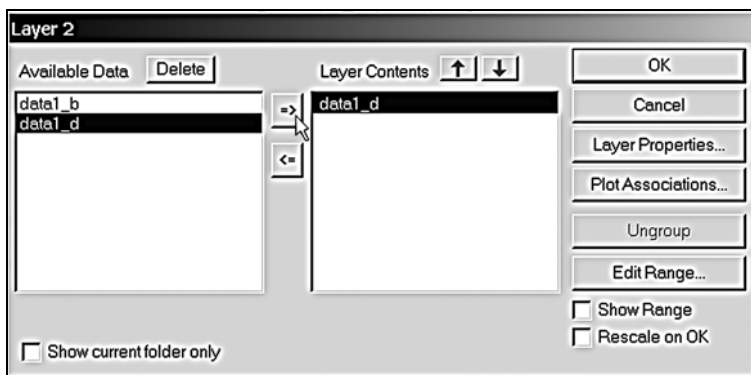


Рис. 22. Окно добавления кривых на график

Двойной клик на кнопке с цифрой 2 вызовет окно добавления кривых на слой 2 (рис. 22). В поле “Available data” расположен список данных для построения графика, в поле “Layer Content” – список имеющихся на графике кривых. Выберите “data1_d”, затем нажмите на кнопку со стрелкой, как это показано на рис. 22. Теперь кривая перенесена на график.

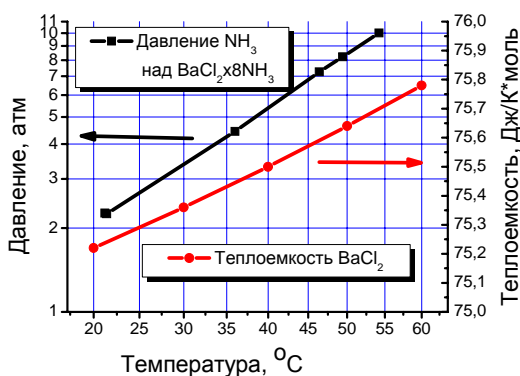


Рис. 23. График с двумя слоями

Осталось подкорректировать шкалы, чтобы кривые не налезали одна на другую, сделать подпись по правой оси Y и поставить стрелки, указывающие, с какой шкалы считывать данные для кривых. Получившийся результат должен выглядеть как на рис. 23. Обратите внимание, что при перенесении графиков в документ метки слоев исчезают.

3.4. Импорт и обработка экспериментальных данных

She took a ribbon out of her pocket, marked in inches, and began measuring the ground, and sticking little pegs in here and there.

Lewis Carroll

Программа Microcal Origin позволяет аппроксимировать полученные экспериментальные данные любой нужной Вам функцией, а также и многими ненужными. В предыдущем примере для второго слоя выберите меню “Analysis > Fit Polynomial”. Задайте порядок полинома (второй), число точек, максимальное и минимальное значение X и поставьте галочку напротив пункта “Show Formula on Graph?”. На графике появится кривая аппроксимации данных и уравнение этой кривой, а поверх окна графика появится окно “Results Log”, в котором находятся результаты аппроксимации: коэффициенты полинома, среднеквадратичное отклонение и т. п. Аналогично выполняется и линейная регрессия, только в меню “Analysis” надо выбрать “Fit Linear”.

Важно! Если на одном слое располагается несколько кривых, то выделить аппроксимируемую кривую можно, кликнув по ней правой кнопкой и выбрав “Set As Active”.

В общем случае можно использовать пункт “Non-linear Curve Fit...”, при этом появляется окошко выбора и редактирования функции. Оно может быть представлено как в простом (Basic), так и в расширенном (Advanced) виде.

В памяти Origin около сотни различных функций, относящихся к самым разным областям науки и техники. Если же Вам нужна новая, Вы всегда можете ее создать. Для этого необходимо нажать кнопку “New...” и ввести свою функцию. Не забудьте правильно указать число параметров и тип функции (Expression или Y-Script),

а также верно задать оценочные значения параметров. После этого запускайте итерационные вычисления.

При аппроксимации данных на слое 1 (давление аммиака над комплексом) функцией

$$y = \exp(- (P1 - P2 * (x + 273)) / (8.314 * (x + 273)))$$

у автора получились значения параметров $P1 = 36,6$ кДж/моль, $P2 = 131,1$ Дж/К*моль. А у Вас?

Если требуется аппроксимация только части кривой, нажмите на панели “Tools” кнопку “Data Selector” (рис. 24) и с его помощью выделите нужный диапазон.

На той же панели находятся кнопки “Screen Reader” и “Data Reader”, выполненные в виде прицела (рис. 24). Эти инструменты очень удобны для вычисления координат точек графика. Для повышения точности рекомендуем сначала увеличить ту часть графика, в которой Вы работаете инструментом “Enlarger” (Лупа).



Рис. 24. Панель Tools

Origin также позволяет интерполировать или экстраполировать функцию. В меню “Analysis” выберите “Interpolate / Extrapolate”, укажите максимальное и минимальное значения X и число точек в выбранном промежутке. Функция используется, например, если у Вас есть 500 экспериментальных точек, а для быстрого преобразования Фурье их требуется 512 или 1024.

3.5. Импорт данных. Работа с данными

Для импорта данных в Worksheet предусмотрено меню “File > Import...”. Для импорта данных из текстового файла (*.txt, *.dat, *.csv) выбирайте пункт “Single ASCII”. В отличие от Excel, ошибающейся с форматом данных и импортирующей число 1,01 как “01 января”, Origin не допускает подобных ошибок.

Для обработки данных (например, в колонке В имеются значения концентрации, а нужен логарифм концентрации) создайте рядом еще одну колонку, кликнув правой кнопкой мышки на ее заглавие, выберите “Set Column Values As...” и введите формулу

$\ln(\text{col}(B))$). Теперь в колонке С будет содержаться логарифм значений колонки В.

Конечно же, такой метод не очень удобен, электронные таблицы Excel куда привычнее. Для удобства пользователей в Origin последних версий предусмотрена и такая возможность: наряду с обычными окнами Worksheet и Graph появилось окно Book, представляющее собой книгу Microsoft Excel. Для его вставки выберите в меню “File > New” пункт “Excel” или нажмите соответствующую кнопку на панели “Standard” (рис. 25).

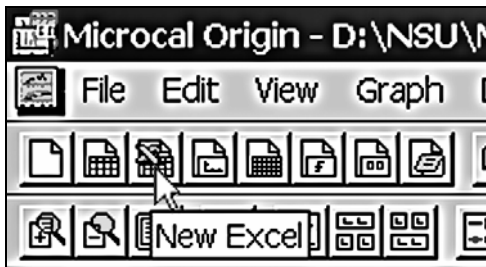


Рис. 25. Вставка книги Excel

Вычислительная мощь и привычный интерфейс таблиц Excel вкупе с визуализацией Origin позволяют выполнить любые необходимые расчеты и представить их в приятном для глаза коллег виде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в данном пособии материалы ни в коем случае не претендуют на полноту описания программ Mathsoft Mathcad и Microcal Origin. Здесь дано описание лишь самых основных функций, применяемых научными сотрудниками чаще всего.

Автор надеется, что этим пособием воспользуются не только химики, но и все, кому приходится сталкиваться с обработкой и визуализацией экспериментальных данных.

И напоследок еще одна рекомендация. Если у Microcal Origin по части визуализации на данный момент нет конкурентов, то для математических расчетов созданы десятки (а может, и сотни) разнообразных пакетов. Помните, у любой программы есть свои достоинства и недостатки. Mathworks Matlab быстрее считает, позволяет подключать многочисленные Toolbox и даже самому дописывать функции. Ядру Waterloo Maple нет равных по части символьных вычислений. Свои поклонники есть и у пакетов Wolfram Mathematica, Macsyma, Гусеница, а кто-то до сих пор пишет на старом добром Fortran. Mathsoft Mathcad рекомендуется как универсальная программа с понятным и удобным интерфейсом, которую можно освоить в сравнительно короткий срок. Не пытайтесь параллельно изучать что-то еще. Если же Вам не хватит возможностей Mathcad, сначала дотошно выясните возможности существующих программ, и лишь после этого принимайтесь за их изучение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Well then, the books are something like our books, only the words go the wrong way.

Lewis Carroll

Описания математических пакетов

<http://www.exponenta.ru>

<http://www.mathsoft.com>

<http://www.originlabs.com>

Шушкевич Г. Ч., Шушкевич С. В. Введение в Mathcad 2000. Гродно: ГрГУ, 2001.

Гурский Д., Турбина Е. Mathcad для студентов и школьников: Популярный самоучитель. СПб.: Питер, 2005.

Очков В. Ф. Mathcad 12 для студентов и инженеров. СПб.: БХВ-Петербург, 2005.

Дьяконов В. П. Энциклопедия Mathcad 2001i и Mathcad 11. М.: Солон-Пресс, 2004.

Богданов А. А. Визуализация данных в Microcal Origin. М.: Альтекс-А, 2003.

Учебники по высшей математике и численным методам

<http://www.nsu.ru/education/cmet>

<http://alglib.manual.ru>

<http://lib.mexmat.ru>

<http://num-anal.srcc.msu.su>

<http://num-meth.srcc.msu.su>

<http://www.fea.ru>

Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы. М.: Наука, 1989.

Самарский А. А. Введение в численные методы. СПб.: Лань, 2000.

Ортега Дж., Пул У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1986.

Фихтенгольц Г. М. Основы математического анализа: В 2-х т. М.: Физматлит, 2002.

Полезные информационные ресурсы

<http://www.elibrary.ru>

<http://www.sciencedirect.com>

<http://www.fips.ru>

<http://www.uspto.gov>

<http://www.espacenet.com>

<http://www.chemweb.com>

ПРИЛОЖЕНИЕ.

ОСНОВНЫЕ «ГОРЯЧИЕ КЛАВИШИ» MathCad

Сочетание клавиш	<i>Действие</i>
\	<i>Квадратный корень</i>
;	<i>Определение диапазона</i>
`	<i>Скобки</i>
Shift+1	<i>Факториал</i>
Shift+2	<i>График в декартовых координатах</i>
Shift+3	<i>Произведение</i>
Shift+4	<i>Сумма</i>
Shift+6	<i>Возведение в степень</i>
Shift+7	<i>Определенный интеграл</i>
Shift+\	<i>Модуль числа</i>
Shift+\	<i>Дифференциал</i>
~ (Shift+`)	<i>Оператор глобального присвоения</i>
Ctrl+=	<i>Булев оператор равенства</i>
Ctrl+\	<i>Корень произвольной степени</i>
Ctrl+.	<i>Символьные вычисления</i>
Ctrl+F7	<i>Значок производной</i>
Ctrl+I	<i>Неопределенный интеграл</i>
Ctrl+M	<i>Матрица</i>
Ctrl+G	<i>Превращение стоящей впереди буквы в символ греческого алфавита</i>
Ctrl+7	<i>График в полярных координатах</i>
Ctrl+1	<i>Транспонирование матрицы</i>
Ctrl+2	<i>Трехмерный график поверхности</i>
Ctrl+3	<i>Оператор «не равно»</i>
Ctrl+4	<i>Сумма</i>
Ctrl+5	<i>Контурный график</i>
Ctrl+6	<i>Выбор столбца матрицы</i>
Ctrl+7	<i>График в полярных координатах</i>
Ctrl+8	<i>Крестик умножения</i>
Ctrl+9	<i>Оператор «меньше либо равно»</i>
Ctrl+0	<i>Оператор «больше либо равно»</i>
Ctrl+Shift+P	<i>Число «pi»</i>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Частые вопросы и ответы (ЧаВО).....	3
1. Введение в численные методы.....	6
1.1. Линейная регрессия и метод наименьших квадратов.....	6
1.2. Итерационное решение нелинейных уравнений.....	7
1.3. Решение дифференциальных уравнений.....	8
1.4. Гармонический анализ и ряд Фурье.....	11
2. Общие принципы работы с пакетом Mathsoft Mathcad.....	13
2.1. Общий вид	13
2.2. Mathcad как калькулятор.....	14
2.3. Операторы присвоения.....	15
2.4. Функции и графики.....	17
2.5. Трансцендентные уравнения.....	18
2.6. Системы уравнений.....	21
2.7. Дифференциальные уравнения.....	22
2.8. Импорт и экспорт данных.....	25
2.9. Линейная регрессия.....	27
2.10. Быстрое преобразование Фурье.....	28
3. Общие принципы работы с пакетом Microcal Origin.....	30
3.1. Построение графика.....	30
3.2. Редактирование графика.....	31
3.3. Добавление кривых на график. Слои графика.....	34
3.4. Импорт и обработка экспериментальных данных.....	36
3.5. Импорт данных. Работа с данными.....	37
Заключение.....	39
Библиографический список.....	40
Приложение. Основные «горячие клавиши» Mathcad.....	42

