

Барышев В. П., Димитрова Ж. В., Элькин Ю. Г.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г.Одесса

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При построении эмпирического единого уравнения состояния целью является вычисление такого набора его коэффициентов, которые точно описывают p - v - T - зависимость, избыточную энтальпию и фазовое равновесие чистых компонентов (или их смесей). В анализ также могут быть включены и другие свойства, такие как энтропия, летучесть, изохорная и изобарная теплоемкости, скорость звука, энтальпии и энтропия испарения и энтальпии и энтропии смешения. Для вычисления такого набора параметров использовался формализм наименьших квадратов в качестве основы для многосвойственного регрессионного анализа.

Пусть функциональная зависимость уравнения состояния будет

$$f(Y, T, \rho, [x], [A]) = 0 \quad (1)$$

Где Y - термодинамическое свойство (например, плотность, энтальпия, летучесть и др.); T - абсолютная температура, K ; ρ - мольная плотность и др.; $[A]$ – набор истинных значений параметров уравнения состояния конкретного вещества. $[A]$ определяется как такой набор, который, при подстановке в уравнение (1) дает значение Y при условии, что функциональность уравнения(1) представляет собой истинную модель Y .

Обозначим оценку наименьших квадратов $[A]$ как $[\bar{A}]$. Тогда уравнение(1)

запишется в виде

$$f(Y, T, \rho, [x], [\bar{A}]) + \varepsilon = 0 \quad (2)$$

Использование $[\bar{A}]$ в уравнении (1) представляет регрессионную поверхность Y , а ε является ошибкой наименьших квадратов Y описания поверхности регрессии.

Выбранная для регрессионного анализа модель предполагает, что независимые переменные могут быть измерены точно, и ошибки в термодинамических свойствах происходят случайно. Эти случайные ошибки предполагаются некоррелированными ($\varepsilon_i \neq \varepsilon_j$), и соответствует нормальному распределению с нулевым средним и дисперсией σ^2 (значение неизвестно, но предполагается одинаковым для каждой точки данных). Пусть $\mu(Y)$ и $\sigma^2(Y)$ будет ожидаемое значение и дисперсия Y , соответственно. Функция распределение вероятностей (ФРВ) Y :

$$P(Y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(Y)}} \exp\left[-\frac{[Y-\mu(Y)]^2}{2\sigma^2(Y)}\right] \quad (3)$$

В многосвойственном регрессионном анализе необходимо различать разные свойства в различных состояниях. Пусть $Y_{k,j}$ будет k свойство в j -м состоянии или точке данных. Если предположить, что ФРВ каждого отдельного свойства является независимой, то для набора термодинамических свойств согласно [1] она может быть записана в виде:

$$P\{Y_{k,j}\} = \prod_k \prod_j^{N_p} P(Y_{k,j}) = \prod_k \prod_j^{N_p} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(Y_{k,j})}} \exp\left[-\sum_k \sum_j \frac{[Y_{k,j} - \mu(Y_{k,j})]^2}{2\sigma^2(Y_{k,j})}\right] \quad (4)$$

где N_p - число точек данных для каждого отдельного свойства.

Чтобы применить концепцию наименьших квадратов регрессионного анализа, необходимо предположить, что уравнение состояния с набором истинных значений параметров дает истинное значение свойства. Пусть рассчитанное истинное значение свойства будет $u_{k,j}$

$$u_{k,j} = f_{k,j}(T, \rho, [x], [A]) \quad (5)$$

При использовании истинных значений параметров в уравнении состояния, ожидаемые значения термодинамических свойств могут быть представлены уравнением

$$\mu(Y_{k,j}) = u_{k,j} \quad (6)$$

Если экспериментальные данные точны и их случайные ошибки малы, то можно предположить, что стандартное отклонение данных, пропорционально их значениям, т.е.

$$\sigma(Y_{k,j}) = \beta_k u_{k,j} \quad (7)$$

где β_k - коэффициент пропорциональности для k -го свойства.

Величина β_k является мерой относительной точности между различными термодинамическими свойствами. Подстановка уравнений (6) и (7) в уравнение (4) включает в себя $u_{k,j}$, которые должны быть рассчитаны с помощью уравнения состояния, используя набор истинных значений параметров. Так как множество истинных многозначных параметров не известны, необходимо сделать еще одно упрощающее предположение, и рассматривать стандартное отклонение данных, как пропорциональное экспериментальным значениям, т.е.

$$\sigma(Y_{k,j}) = \beta_k Y_{k,j} \quad (8)$$

Использование оценочных параметров $[\bar{A}]$ в уравнении (5) дает оценочные значения свойства. Уравнения (5), (6), (8) становятся

$$\bar{y}_{k,j} = f_{k,j}(T, \rho, [x], [\bar{A}]) \quad (9)$$

$$\bar{\mu}(Y_{k,j}) = \bar{y}_{k,j} \quad (10)$$

$$\bar{\sigma}(Y_{k,j}) = \beta_k Y_{k,j} \quad (11)$$

Подстановка уравнений (9), (10), (11) в уравнение (4) дает

$$P\{Y_{k,j}\} = \prod_k \prod_j^{N_p} \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta_k^2 Y_{k,j}^2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{\beta_k^2} \sum_j^{N_p} \left[1 - \frac{\bar{y}_{k,j}}{Y_{k,j}}\right]^2\right] \quad (12)$$

Нахождение максимума функции распределения вероятностей для получения максимального правдоподобия параметров соответствует минимизации экспоненциального выражения в уравнении (12). Функция, которую необходимо минимизировать тогда запишется

$$\Omega = \sum_k \frac{1}{\beta_k^2} \sum_j^{N_p} \left[1 - \frac{\bar{y}_{k,j}}{Y_{k,j}}\right]^2 \quad (13)$$

Так β_k являются мерами относительной точности между различными термодинамическими свойствами, они имеют смысл весовой функции.

Определение весовой функции

$$W_k = \left(\frac{\beta_1}{\beta_k} \right)^2 \quad (14)$$

Уравнение (13) запишется

$$\Omega = \sum_k W_k \sum_j^{Np} \left[1 - \frac{\bar{y}_{k,j}}{Y_{k,j}} \right]^2 \quad (16),$$

Уравнение (16) является суммой взвешенных квадратов остатков $Y_{k,j}$. При отсутствии ограничений, таких как критических условиях чистых компонентов, необходимым условием для нахождения минимума функции Ω является

$$\sum_k W_k \sum_j^{Np} \left[1 - \frac{\bar{y}_{k,j}}{Y_{k,j}} \right] \frac{1}{Y_{k,j}} \frac{\partial \bar{y}_{k,j}}{\partial \bar{A}_{m,n}} = 0 \quad (17)$$

где $\bar{A}_{m,n}$ - оценка методом наименьших квадратов n -го параметра для m -го компонента.

Уравнение (17) образует систему нормальных уравнений, которая должна быть решена с помощью регрессионного анализа наименьших квадратов. Если нормальные уравнения линейны относительно параметров, решение является простым. Однако, большинство существующих уравнений состояния нелинейные относительно параметров. Необходимо также отметить, что включение в анализ доступных калорических данных также приводит к нелинейной задаче. В таких случаях для решения должны быть использованы итерационные схемы.

Литература

1. Н. Ш. Кремер, Б. А. Путко. Эконометрика, Юнити, Москва, 2005, 310с.