

Об аппроксимации термодинамических функций газообразных веществ

Белов Глеб Витальевич (gbelov.iname.ru),

Иориш Владимир Самуилович,

Термоцентр им. В.П. Глушко, ИТЭС ОИВТ РАН, 127412, Москва, Ижорская 13/19

Предложен алгоритм аппроксимации термодинамических функций газообразных веществ, позволяющий обеспечить гладкость и непрерывность функций на границах температурных интервалов. Алгоритм использован для расчета коэффициентов аппроксимирующих полиномов в базе данных ИВТАНТЕРМО.

An algorithm of approximation of thermodynamic functions of gaseous substances is proposed. The algorithm provides the smoothness and continuity of functions at the margins of temperature intervals. This algorithm was used for computation of the coefficients of approximating polynomials in database IVTANTHERMO.

В справочных изданиях информация о термодинамических функциях ($C_p(T)$, $S(T)$, $H(T)-H(0)$) представлена, как правило, в виде таблиц и (иногда) в виде коэффициентов аппроксимирующего полинома. Второй способ (коэффициенты полинома) более компактен и удобен при разработке и реализации на ЭВМ алгоритмов термодинамического моделирования.

Основные требования к виду аппроксимирующей функции могут быть сформулированы следующим образом:

- возможность аналитического интегрирования и дифференцирования;
- минимально необходимое число подгоночных коэффициентов;
- физическая обоснованность, допускающая возможность экстраполяции.

Основные требования к коэффициентам:

- удовлетворительная точность воспроизведения табличных значений;
- минимальное число температурных интервалов.

Для газообразных веществ дополнительно требуется, чтобы функции были гладкими (т.е. без изломов) и непрерывными в точках стыковки полиномов. Два последних требования являются, вообще говоря, не обязательными. Однако если они не выполняются, при реализации алгоритмов термодинамического моделирования могут возникнуть определенные проблемы. Кроме того, существование

точек разрыва в узлах стыковки полиномов может вносить искажения в результаты термодинамических расчетов.

Вопросы выбора оптимального вида аппроксимирующей функции в данной работе не рассматриваются. Исчерпывающий обзор линейных и нелинейных аппроксимирующих функций, используемых разными авторами, приводится в работе [1].

В Справочнике [2] для представления температурной зависимости приведенной энергии Гиббса

$$\Phi(T) = S(T) - [H(T) - H(0)]/T$$

использован полином вида

$$\Phi^*(T) = f_1 + f_2 \ln(X) + f_3/X^2 + f_4/X + f_5X + f_6X^2 + f_7X^3, \quad (1)$$

где $X = T/10000$, [3].

Используя соотношения термодинамики, нетрудно получить формулы для расчета $S(T)$ и $C_p(T)$ при помощи коэффициентов f_i :

$$S(T) = f_1 + f_2(\ln(X) + 1) - f_3/X^2 + 2f_5X + 3f_6X^2 + 4f_7X^3, \quad (2)$$

$$C_p(T) = f_2 + 2f_3/X^2 + 2f_5X + 6f_6X^2 + 12f_7X^3 \quad . \quad (3)$$

Задача расчета коэффициентов f_i на основании табличных данных сводится к минимизации в некотором смысле функционала вида

$$\sum_j [\sum_i f_i \varphi_i(X_j) - y_j], \quad (4)$$

где $\varphi_i(X_j)$ – значение i -й элементарной функции, из которых состоит полином, в точке j , y_j – табличное значение, которое аппроксимирует функция в точке j . Если обозначить разницу между табличным значением и значением аппроксимирующей функции в точке j как $\delta_j = \sum_i f_i \varphi_i(X_j) - y_j$, то три основных подхода к

решению этой задачи можно сформулировать так

- минимизировать сумму модулей δ_j , норма L_1 ;
- минимизировать сумму квадратов δ_j , норма L_2 ;
- минимизировать наибольшее по модулю значение δ_j , норма L_∞ .

Более подробно теоретические аспекты аппроксимации с использованием указанных норм рассмотрены в работе [4].

Приведенные в [2] коэффициенты были получены методом наименьших квадратов (норма L_2) путем совместной обработки табличных значений $\Phi(T)$, $S(T)$ и $C_p(T)$ с использованием соотношений (1) - (3) для фиксированных границ температурных интервалов (1500 К и 6000 К). Совместная обработка позволяет распределить погрешности аппроксимации относительно равномерно между тремя функциями. Недостатком такого подхода является возможность появления точек разрыва и излома функций в узлах стыковки, рис. 1, 2,3

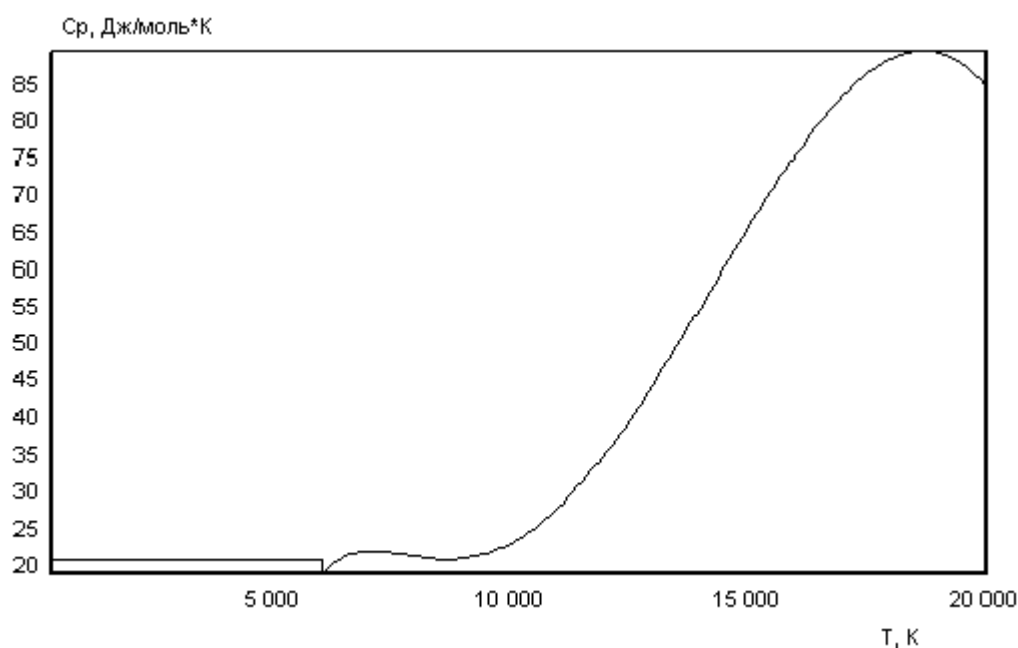


Рис.1. Зависимость $C_p(T)$ для $Rn(g)$, полученная с использованием полиномов [2].

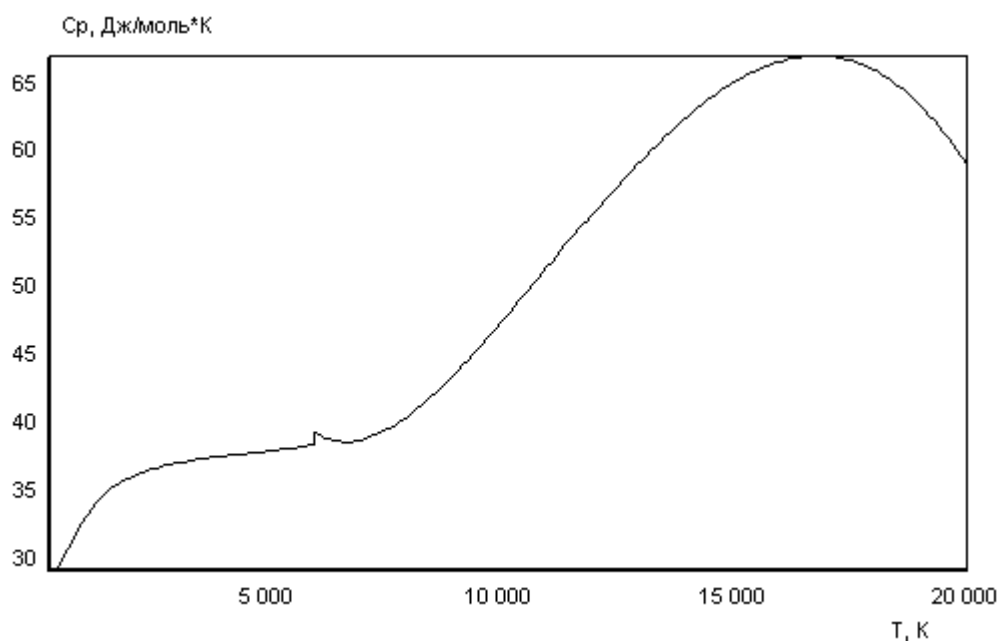


Рис.2. Зависимость $C_p(T)$ для $N_2(g)$, полученная с использованием полиномов [2].

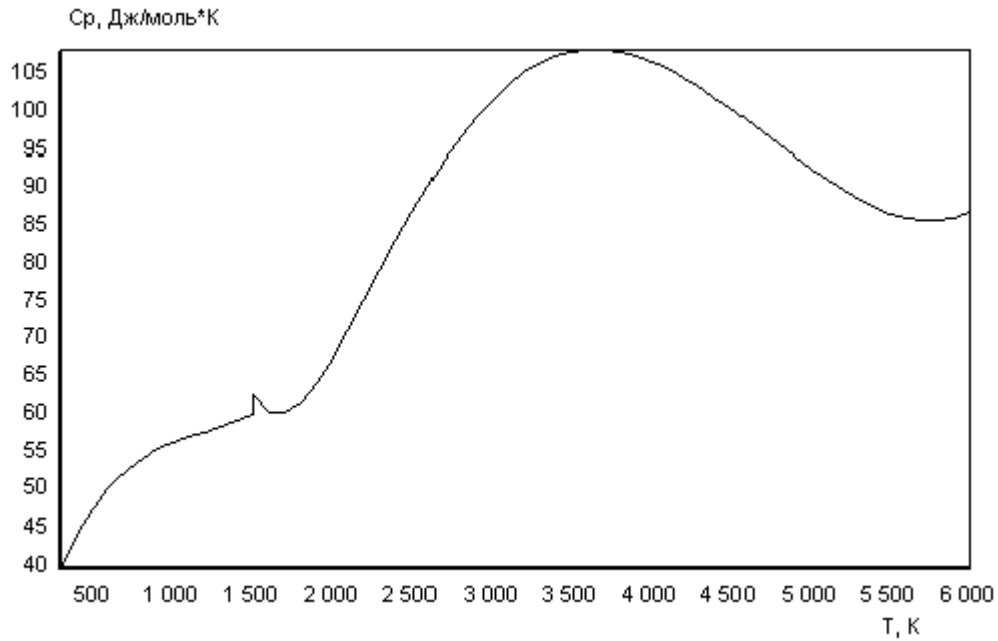


Рис.3. Зависимость $C_p(T)$ для $O_3(g)$, полученная с использованием полиномов [2].

Для устранения указанных недостатков был разработан алгоритм расчета коэффициентов аппроксимирующего полинома с ограничениями в виде равенств. В качестве ограничений выступают условия непрерывности функции и ее первой производной на границах интервалов аппроксимации. Предложено отказаться от совместной обработки табличных значений $\Phi(T)$, $S(T)$ и $C_p(T)$ и ограничиться аппроксимацией температурной зависимости теплоемкости. Выбор $C_p(T)$ в качестве аппроксимируемой функции объясняется тем обстоятельством, что случайные ошибки, возникающие при численном интегрировании функции, как правило, существенно меньше, чем при ее дифференцировании.

Для реализации алгоритма использованы процедура решения переопределенной системы линейных уравнений DLSEI, описанная в работе [5], и процедура решения задачи линейного программирования DSPLP, [6]. При использовании процедуры DLSEI значения коэффициентов вычисляются методом наименьших квадратов. Использование процедуры DSPLP позволяет рассчитать значения коэффициентов, обеспечивающих наименьшую по модулю величину отклонения аппроксимирующей функции от табличных значений.

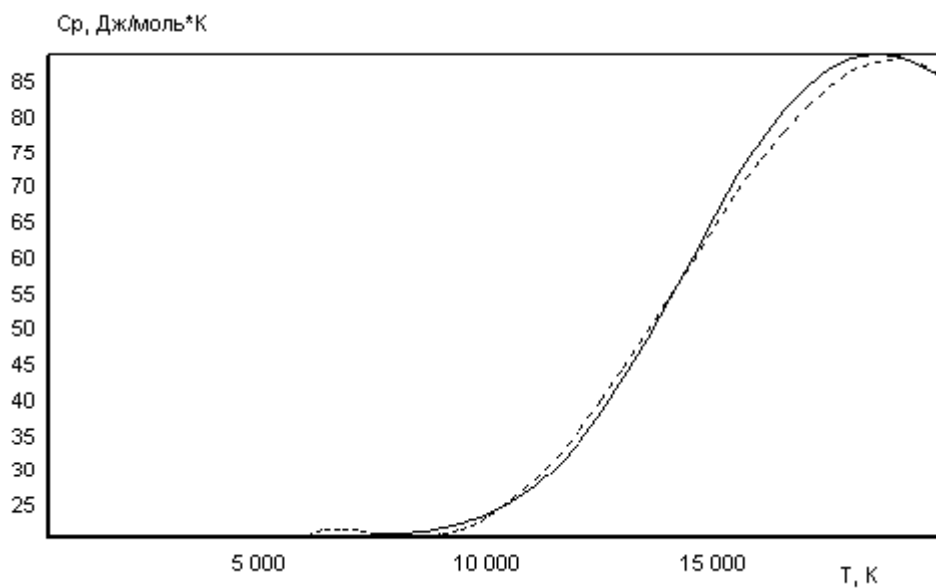


Рис.4. Зависимость $C_p(T)$ для $Rn(g)$, полученная методом наименьших квадратов с фиксированными границами интервалов, сплошная линия – табличные данные, пунктир - расчет.

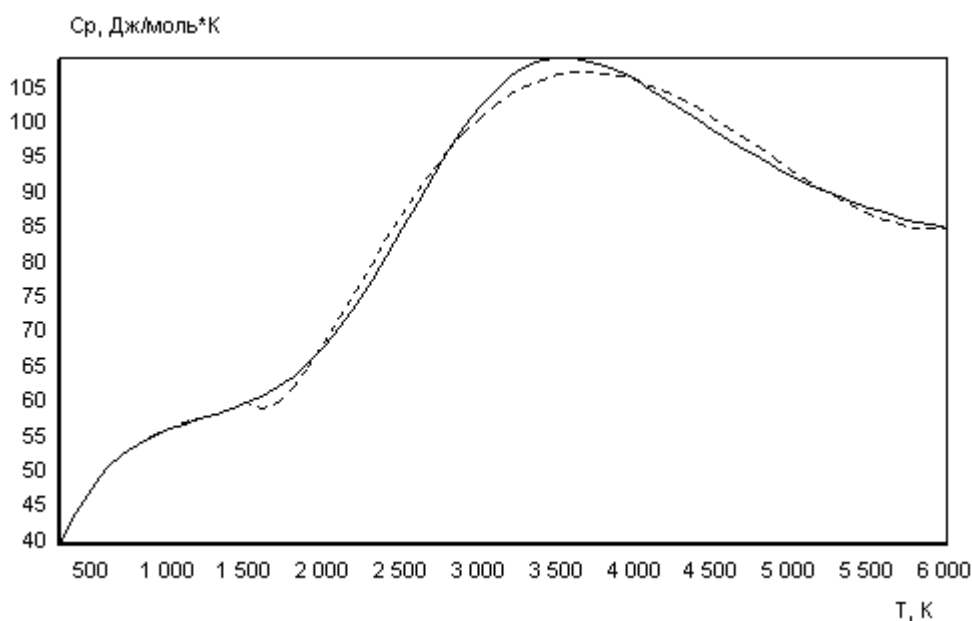


Рис.5. Зависимость $C_p(T)$ для $O_3(g)$, полученная методом наименьших квадратов с фиксированными границами интервалов, сплошная линия – табличные данные, пунктир - расчет.

Проведенные исследования показали, что если использовать ограничения для фиксированных значений границ температурных интервалов, существенного улучшения качества аппроксимации добиться в общем случае невозможно, рис. 4, 5. Поэтому границы интервалов также рассматриваются в качестве подгоночных параметров.

Алгоритм определения коэффициентов уравнения (3) включает три шага и заключается в следующем.

- I. Первоначально значения коэффициентов определяются для «стандартных» границ температурных интервалов (1500 К, 6000 К). Если погрешность аппроксимации не превышает заданную, то производится переход к третьему шагу.
- II. На втором шаге определяются оптимальные границы интервалов с учетом того, что число полиномов должно быть минимальным, а погрешность аппроксимации не должна превышать заданную величину. Вычисления на обоих этапах осуществляются без учета дополнительных ограничений.
- III. После определения оптимального числа полиномов с оптимальным разбиением интервалов выполняется третий шаг - расчет коэффициентов (3) с учетом условий непрерывности функции и ее первой производной на границах интервалов.

Поскольку теплоемкость некоторых газов (Rn, Xe, Rb) является постоянной в области низких температур, для повышения качества аппроксимации осуществляется предварительный анализ данных. Область температур, в которой $C_p(T) = \text{const}$ выделяется в отдельный полином с единственным коэффициентом (f_2), отличным от нуля. При этом коэффициенты прилегающего полинома вычисляются с учетом дополнительного ограничения $C_p(T) = 0$ на левой границе интервала. Результаты расчетов с использованием данного алгоритма приведены на рис. 6, 7, 8.

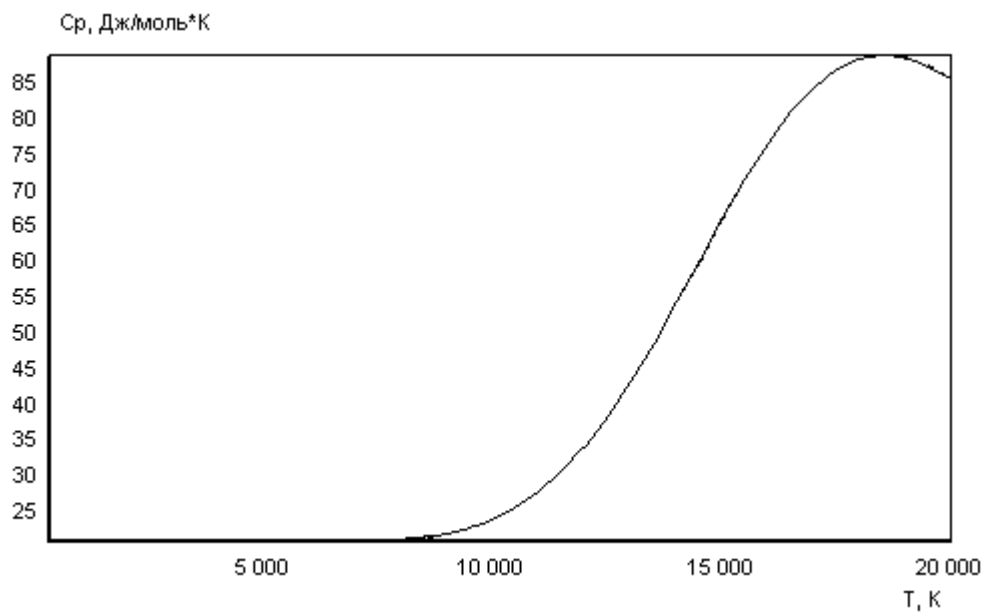


Рис.6. Зависимость $C_p(T)$ для $Rn(g)$, полученная с использованием предложенного алгоритма, а также табличные данные.

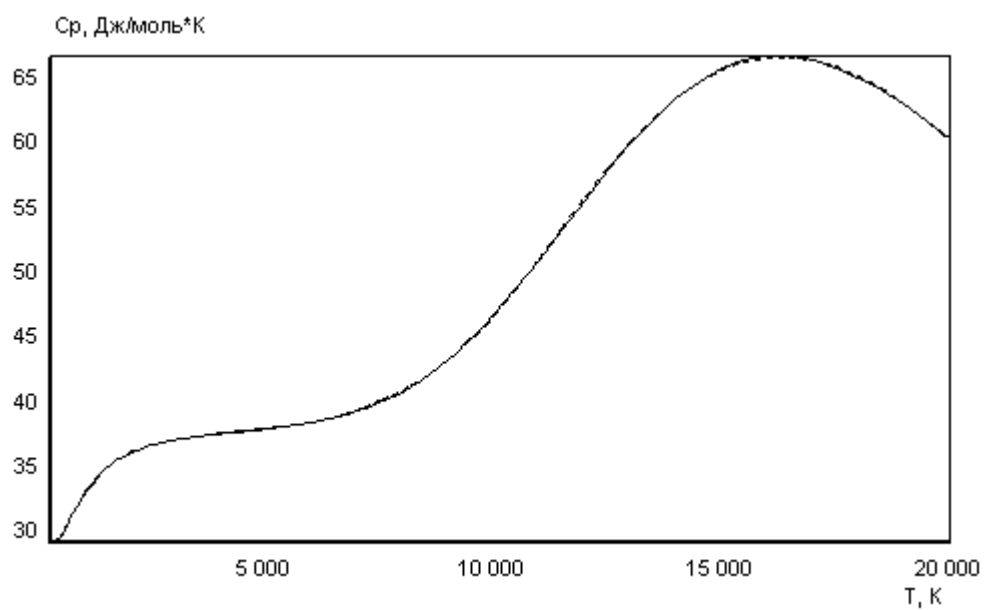


Рис.7. Зависимость $C_p(T)$ для $N_2(g)$, полученная с использованием предложенного алгоритма, а также табличные данные.

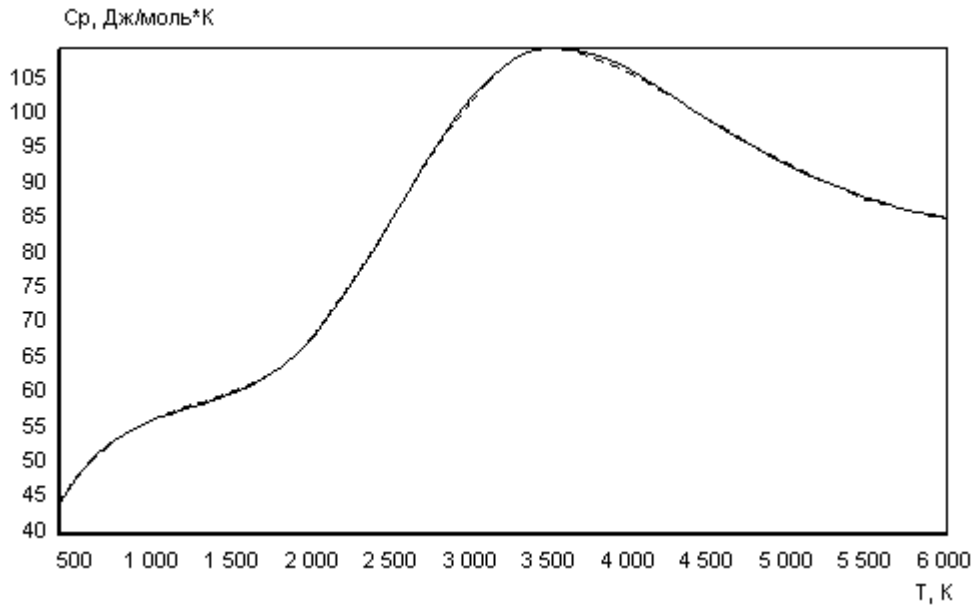


Рис.8. Зависимость $C_p(T)$ для $O_3(g)$, полученная с использованием предложенного алгоритма, а также табличные данные.

Отдельного обсуждения заслуживает вопрос о выборе критерия погрешности аппроксимации. Как отмечается в [7], качество аппроксимации может быть оценено одним из следующих способов:

1. абсолютной погрешностью аппроксимируемой функции,
2. относительной погрешностью аппроксимируемой функции,
3. абсолютной погрешностью аргумента, которая возникает вследствие погрешности функции.

Последний способ позволяет оценить погрешность температуры, получаемую при использовании в расчете аппроксимирующего полинома. Оценку погрешности «в градусах» можно осуществить по формуле

$$\Delta T \approx (dT/dF) \Delta F, \quad (4)$$

где ΔT – погрешность аргумента, ΔF – погрешность функции.

В том случае, если аппроксимируется зависимость энтальпии от температуры

$$\Delta T \approx \Delta H/C_p, \quad (5)$$

если в качестве F выступает приведенная энергия Гиббса

$$\Delta T \approx T\Delta\Phi/(S + \Phi). \quad (6)$$

К сожалению, в том случае, когда аппроксимируется температурная зависимость теплоемкости, выражение (4) принимает не совсем удачный вид:

$$\Delta T \approx \Delta C_p/(dC_p/dT), \quad (7)$$

а значит в точках экстремума функции $C_p(T)$ выражение в знаменателе обращается в ноль.

Значение теплоемкости газообразных веществ может изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен Дж/моль·К, поэтому в качестве критерия целесообразно использовать относительную погрешности аппроксимации.

Результаты, полученные с использованием метода наименьших квадратов и метода минимизации наибольшего отклонения, хорошо согласуются друг с другом. Применение нормы L_∞ действительно обеспечивает меньшее значение максимальной погрешности аппроксимации по сравнению с нормой L_2 . При этом величина максимальной погрешности примерно одинакова для всех температурных интервалов. В том случае, когда используется норма L_2 , максимальные погрешности аппроксимации для разных температурных интервалов могут существенно (в 10 раз и более) отличаться друг от друга. Поэтому для некоторых интервалов аппроксимации величина максимальной погрешности, полученной с использованием нормы L_2 , может быть меньше максимальной погрешности, полученной с использованием нормы L_∞ . Это объясняется тем, что расчет коэффициентов производится для всех температурных интервалов одновременно. Следует отметить также, что время вычислений при использовании нормы L_∞ несколько больше, чем в том случае, когда используется норма L_2 .

Количество полиномов, получаемых с использованием описанного алгоритма, зависит от величины задаваемой относительной погрешности аппроксимации. Установлено, что если принять значение критерия равным 0.5 %, то число полиномов в базе данных увеличится примерно на 20 %, по сравнению с тем числом, которое получается при использовании методов аппроксимации, описанных в [2].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 98-07-91022э.

Литература

1. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State // M. Frenkel, G.J. Kabo, K.N. Marsh, et al. – Texas: TRC, Vol. 1, 2. 1994.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. //Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.- М.: Наука, 1982.
3. Гурвич Л.В., Ртищева Н.П. Аналитическое представление табулированных значений термодинамических свойств газов. – ТВТ, 1965, т. 3. № 1, с. 33-46.
4. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. – М: Изд-во МГУ, 1976. – 360 с.
5. Haskell K.H., Hanson R.J. An algorithm for linear least squares problem with equality and nonnegativity constraints. – Mathematical Programming, 1981, v. 21, pp. 98-118.
6. Hanson R.J., Hiebert K.L. A sparse linear programming subprogram, Report SAND81-0297, Sandia National Laboratories, 1981.
7. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин, В.А. Худяков.- М.:ВИНИТИ, Т.1. Методы расчета. 1971. 266 с.