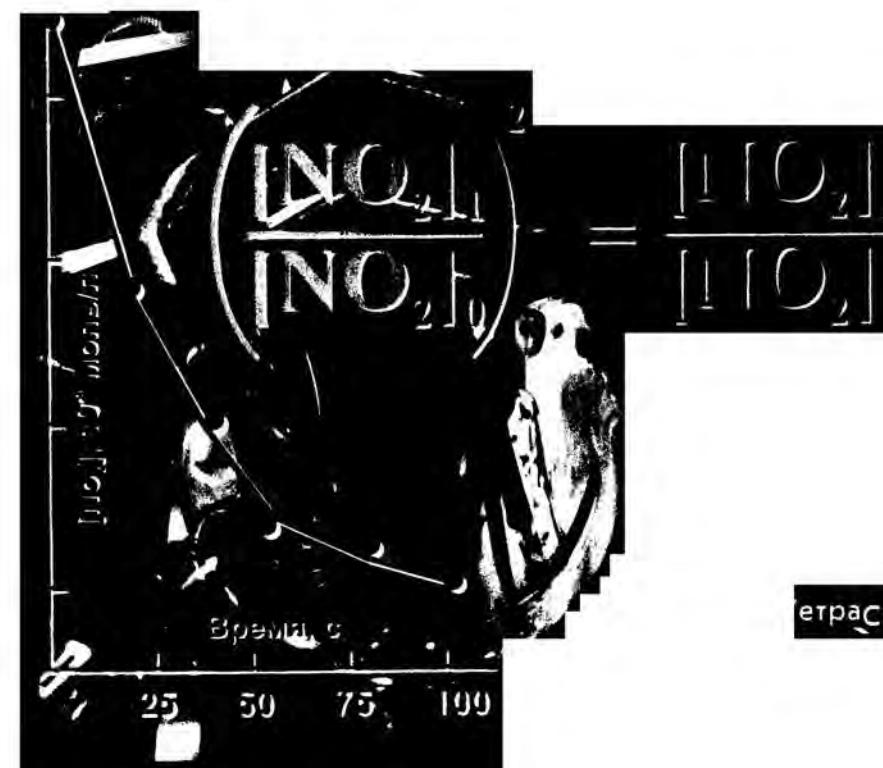


В. Г. Скатецкий
Д. В. Свиридов
В. И. Яшкин

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ



етрасистемс

В.Г. Скатецкий
Д.В. Свиридов
В.И. Яшкин

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

Учебное пособие для студентов вузов

Минск
«ТетраСистемс»
2006

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

С42

Авторы:

доктор педагогических наук, профессор кафедры общей математики и информатики БГУ В.Г. Скательский; доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии БГУ Д.В. Свиридов; кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей математики и информатики БГУ В.И. Яшkin

Скатецкий, В. Г.

С42 Математические методы в химии : учеб. пособие для студентов вузов / В.Г. Скатецкий, Д.В. Свиридов, В.И. Яшkin. – Мин. : ТетраСистемс, 2006. – 368 с.
ISBN 985-470-434-3.

В пособии рассматриваются математические методы, используемые в современной химии. Содержатся примеры, иллюстрирующие особенности использования математического аппарата для решения задач физико-химического содержания. Предлагаемые задачи и их решения сгруппированы по соответствующим математическим темам, указанным в начале каждой главы. Многие задачи затрагивают математические аспекты проблем, рассматриваемых в дальнейшем на старших курсах в различных химических дисциплинах.

Предназначено для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

И учебное изложение

Скатецкий Владимир Григорьевич; Свиридов Дмитрий Вадимович;
Яшkin Виктор Иванович

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

Учебное пособие для студентов вузов

Ответственный за выпуск С.В. Процко

Подписано в печать с готовых диапозитивов 29.03.06.

Формат 60×84¹/₁₆. Бумага для офсетной печати. Гарнитура «Таймс».

Печать офсетная. Усл. пег. л. 21,39. Уч.-изд. л. 18,4. Тираж 1500 экз. Заказ 877.

Научно-техническое общество с ограниченной ответственностью «ТетраСистемс».

ЛИ № 02330/0056815 от 2 марта 2004 г.

220116, г. Минск-116, а/я 139 (тел. 219-74-01; e-mail: tetra@litera.by; http://www.ts.by).

Республиканское унитарное предприятие
«Издательство «Белорусский Дом печати»
220013, г. Минск, пр. Независимости, 79.

ISBN 985-470-434-3

© Скатецкий В.Г., Свиридов Д.В., Яшkin В.И., 2006
© Оформление. НТООО «ТетраСистемс», 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие написано на основе многолетнего опыта преподавания математики на химическом факультете Белорусского государственного университета и представляет собой результат совместной учебно-методической работы специалистов кафедры общей математики и информатики и кафедры неорганической химии, а также является продолжением и дополнением ранее опубликованных учебных пособий «Математическое моделирование физико-химических процессов» (В. Г. Скатецкий. Мин.: Выш. шк., 1981; В. Г. Скатецкий, Д. В. Свиридов, В. И. Яшkin. Мин.: БГУ, 2003), которые широко используются в учебном процессе химического факультета.

При написании книги авторы преследовали три дидактические цели. Во-первых, придать общему курсу математики для студентов химических и смежных специальностей соответствующую профессиональную направленность; во-вторых, сформировать у студентов первых лет обучения представление о математическом аппарате современной химии и, в-третьих, привить студентам первичные навыки построения математических моделей простейших физико-химических процессов при изучении курсов математики и информатики.

В процессе преподавания данное пособие может быть использовано в лекционном курсе и на практических занятиях, а также для самостоятельной работы студентов. Многие из предлагаемых задач затрагивают математические аспекты проблем, рассматриваемых в дальнейшем на старших курсах в рамках различных химических дисциплин.

В пособии приводится достаточное количество задач и примеров, иллюстрирующих особенности применения математических объектов для решения задач физико-химического содержания, которые сгруппированы по соответствующим математическим темам, указанным в начале каждой главы. В рамках всего пособия соблюдается единая методика изложения материала, базирующаяся на общих принципах математического моделирования, которые подробно обсуждались в монографии «Профессиональная направленность преподавания математики: Теоретический и практический аспекты» (В. Г. Скатецкий. Мин.: БГУ, 2000). Это задаёт строгую структуру каждой из рассматриваемых в данном пособии задач: постановка проблемы; обоснование математической модели (♦); конструирование математической модели (●); собственно задача с приведенным решением; в отдельных случаях – пример численного расчёта с его программой реализации.

Каждая глава предваряется кратким теоретическим введением, содержащим необходимые определения, теоремы, правила, формулы, методы и алгоритмы, а также формальные (стандартные) математические задачи с

ответами. При рассмотрении указанного материала авторы ориентировались на содержание ранее опубликованного учебного пособия по математике для студентов-химиков: «Лекции по математике для студентов химических специальностей» (В. Г. Скатецкий. Минск: БГУ, 2000).

Пособие написано в соответствии с программой по математике для химических специальностей. Оно не заменяет учебник, но может служить дополнением к нему и использоваться в качестве учебного пособия при подготовке студентов, специализирующихся в области химии и химической технологии, а также как сборник задач по основным разделам высшей математики.

Авторы

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

N	—	множество натуральных чисел
N_0	—	множество натуральных чисел, включающее нуль
Z	—	множество целых чисел
R	—	множество действительных (вещественных) чисел
R_+	—	множество положительных действительных чисел
R^2	—	$\{(x; y) : x \in R, y \in R\}$
R^n	—	$\{(x_1, \dots, x_n) : x_1 \in R, \dots, x_n \in R\}$
\vee	—	знак логической связки «... или ...»
\forall	—	для любого
\exists	—	существует
$::=$	—	равенство по определению
\doteq	—	равенство с точностью до бесконечно малых
$[A]$	—	концентрация вещества A
н. у.	—	нормальные условия
с. в.	—	случайная величина
$\bar{a} \cdot \bar{b}$	—	скалярное произведение вектора \bar{a} на вектор \bar{b}
$\bar{a} \times \bar{b}$	—	векторное произведение вектора \bar{a} на вектор \bar{b}
НИ-1	—	несобственный интеграл с бесконечным пределом интегрирования
НИ-2	—	несобственный интеграл от неограниченной функции
2и	—	двойной интеграл
3и	—	тройной интеграл
Кри-1	—	криволинейный интеграл первого рода
Кри-2	—	криволинейный интеграл второго рода
Пови-1	—	поверхностный интеграл первого рода
Пови-2	—	поверхностный интеграл второго рода
ДУ	—	дифференциальное уравнение
ОДУ	—	обыкновенное дифференциальное уравнение
ЛП	—	линейное (векторное) пространство
♦	—	обоснование математической модели
•	—	конструирование математической модели

Глава 1

ЛИНЕЙНЫЕ АЛГЕБРАИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Линейной алгебраической системой называется совокупность из m уравнений вида

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n = b_i, \quad i = 1, \dots, m,$$

содержащих n неизвестных x_i , входящих в уравнения лишь в *первой степени*. Такие системы могут быть либо *совместными*, т. е. иметь одно или множество решений, либо *несовместными*, т. е. не иметь решений вовсе.

Матрицы

Матрицей будем называть таблицу, состоящую из m строк и n столбцов, вида

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} = (a_{ij}), \quad (1.1)$$

где a_{ij} ($i = 1, \dots, m$; $j = 1, \dots, n$) – элемент матрицы, стоящий в i -й строке и в j -м столбце.

Матрицу (1.1) называют матрицей размера $m \times n$ (или $m \times n$ -матрицей).

Если $m = n$, матрица называется *квадратной* порядка n .

Для квадратной матрицы сумма всех элементов a_{ii} ($i = 1, \dots, n$) называется *следом матрицы* и обозначается $\text{tr}A$, т. е.

$$\text{tr}A := \sum_{i=1}^n a_{ii}.$$

Пример. Для матриц $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 4 & -1 \end{pmatrix}$ и $B = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 4 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}$

$$\text{tr}A = 0, \quad \text{tr}B = -1.$$

Если $m = 1, j > 1$, матрицу называют *матрицей-строкой*, если $n = 1, i > 1$, то *матрицей-столбцом*.

Если все элементы матрицы равны нулю, ее называют *нулевой* и обозначают 0.

Примеры.

$A = \begin{pmatrix} -1 & 3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ – матрица второго порядка;

$B = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0,5 \\ 6 & 2 & 1 \\ 4 & 0 & -7 \end{pmatrix}$ – матрица третьего порядка;

$C = (4 \quad -1 \quad 7 \quad 0)$ – матрица-строка, $D = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1,8 \\ 5 \end{pmatrix}$ – матрица-столбец.

Действия над матрицами

Две матрицы одинакового размера

$$A = (a_{ij}) \text{ и } B = (b_{ij}) \quad (i = 1, \dots, m; \quad j = 1, \dots, n)$$

равны между собой, если $a_{ij} = b_{ij}$ для всех i и j .

Сложение и вычитание матриц одного размера:

$$A \pm B = (a_{ij} \pm b_{ij}).$$

Умножение матрицы на число α :

$$\alpha A = (\alpha a_{ij}) = A\alpha.$$

Операции сложения и умножения матрицы на число обладают следующими свойствами:

$$\begin{aligned} A + B &= B + A; \\ (A + B) + C &= A + (B + C); \\ (\alpha + \beta)A &= \alpha A + \beta A; \\ \alpha(A + B) &= \alpha A + \alpha B; \\ 1 \cdot A &= A; \\ 0 \cdot A &= 0. \end{aligned}$$

В результате умножения матрицы A на матрицу B получают матрицу $C = (c_{ij})$, где

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik}b_{kj},$$

т. е. чтобы получить элемент матрицы C , стоящий в i -й строке и j -м столбце, i -ю строку матрицы A умножают на j -й столбец матрицы B и полученные произведения складывают. Такая операция возможна, если число столбцов у A равно числу строк у матрицы B . Поэтому не всегда $AB = BA$ (см. пример 4).

Примеры.

$$1. \begin{pmatrix} 0 & -1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 1 & 4 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$2. (-1 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 4 \\ -0,5 & 8 & 7 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (0 \ 0 \ -3).$$

$$3. \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & -3 \\ 1 & 1 & -0,5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2 \\ 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

$$4. \text{Пусть } A = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 8 \end{pmatrix} \text{ и } B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$AB = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 8 & 8 \end{pmatrix}, \text{ а } BA = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 8 \\ -1 & 8 \end{pmatrix} \neq AB.$$

Операции умножения матриц обладают следующими свойствами:

$$\begin{aligned} (A+B)C &= AC+BC; \\ A(BC) &= (AB)C; \\ \alpha(AB) &= (\alpha A)B = A(\alpha B). \end{aligned}$$

Если для матриц A и B выполняется равенство

$$AB = BA,$$

они называются *перестановочными* (или *коммутативными*).

Квадратная матрица вида

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

называется *диагональной*.

В частности, если у такой матрицы $a_{11} = \dots = a_{nn} = 1$, т. е.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

ее называют *единичной* и обозначают $E = (\delta_{ij})$, где

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i = j; \\ 0, & \text{если } i \neq j, \end{cases}$$

символ Кронекера.

Для квадратных матриц одного порядка

$$AE = EA = A.$$

Квадратная матрица называется *симметрической*, если $a_{ij} = a_{ji}$.

Пример.

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \\ 2 & -1 & 3 \end{pmatrix}$$

Матрица A^T , полученная из матрицы A заменой строк столбцами, называется *транспонированной*.

Пример. Если

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 2 \\ 4 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ то } A^T = \begin{pmatrix} 0 & 4 & 5 \\ -1 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Для симметрических матриц $A^T = A$.

Определение детерминанта (определителя)

Выражение

$$\det A := a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21},$$

или

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} := a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21},$$

называется *определителем* (или *детерминантом*) второго порядка матрицы

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}.$$

Применив принцип математической индукции, дадим определение $\det A$ матрицы A , порядок которой n :

$$\det A := \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} := \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} \vee^* \sum_{i=1}^n a_{ij} A_{ij},$$

где уже определен детерминант A_{ij} матрицы $(n-1)$ -го порядка

* \vee – знак дизъюнкции (или логической связки «... или ...»).

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1,j-1} & a_{1,j+1} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{i-1,1} & \dots & a_{i-1,j-1} & a_{i-1,j+1} & \dots & a_{i-1,n} \\ a_{i+1,1} & \dots & a_{i+1,j-1} & a_{i+1,j+1} & \dots & a_{i+1,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_n & \dots & a_{n,j-1} & a_{n,j+1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

полученной из матрицы A изъятием i -й строки и j -го столбца, который взят со знаком $(-1)^{i+j}$.

В дальнейшем равенство

$$\det A = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij}$$

будем называть *разложением определителя по элементам i -й строки*, равенство

$$\det A = \sum_{i=1}^n a_{ij} A_{ij}$$

разложением определителя по элементам j -го столбца, а A_{ij} – *алгебраическим дополнением элемента a_{ij}* .

Свойства определителя

$$1. \det A = \det A^T.$$

Следующие свойства будут сформулированы применительно к строкам матрицы, хотя они верны и относительно ее столбцов.

$$2. \text{Если в матрице переставить две строки, ее определитель поменяет знак.}$$

$$3. \text{Если в матрице две строки одинаковые, ее определитель равен нулю.}$$

4. Если строку матрицы умножить на число $\beta \neq 0$, ее определитель изменится в β раз.

$$5. \text{Определитель матрицы с нулевой строкой равен нулю.}$$

6. Если каждый из элементов строки матрицы представим в виде суммы двух слагаемых, то определитель матрицы можно представить в виде суммы двух определителей:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} + b_{i1} & \dots & a_{in} + b_{in} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} & \dots & a_{in} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ b_{i1} & \dots & b_{in} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

7. Если к некоторой строке матрицы прибавить соответствующие элементы другой строки, умноженные на любое число, то ее определитель не изменится.

Обратная матрица

Квадратная матрица A , у которой $\det A \neq 0$, называется *невырожденной*, а при $\det A = 0$ – *вырожденной*.

Матрица A^{-1} называется *обратной* по отношению к матрице A , если

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E.$$

Теорема о существовании обратной матрицы. Для невырожденной матрицы A существует единственная обратная матрица

$$A^{-1} = \frac{1}{\det A} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{21} & \dots & A_{n1} \\ A_{12} & A_{22} & \dots & A_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1n} & A_{2n} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix},$$

где A_{ij} – алгебраическое дополнение элемента a_{ij} матрицы A .

Алгоритм нахождения обратной матрицы

1. Вычислить $\det A$ исходной квадратной матрицы A . Если $\det A = 0$, то исходная матрица обратной не имеет; если $\det A \neq 0$, то переходим ко второму шагу.

2. Вычислить алгебраические дополнения всех элементов матрицы A .

3. Составить присоединенную матрицу C , записав алгебраические дополнения элементов строк в столбцы.

4. Умножить элементы присоединенной матрицы на величину, обратную определителю исходной матрицы. Полученная в результате матрица будет обратной.

5. Выполнить проверку, т. е. вычислить AA^{-1} или $A^{-1}A$. Каждое из этих произведений должно быть равно единичной матрице E .

Системы линейных алгебраических уравнений

Систему линейных алгебраических уравнений записывают в виде

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1; \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2; \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n &= b_m, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где a_{ij} – коэффициенты системы; b_i – свободные члены; x_j – неизвестные ($i = 1, \dots, m$; $j = 1, \dots, n$; $(m < n) \vee (m = n) \vee (m > n)$).

Замечание. Линейную алгебраическую систему (1.2) можно записать в виде

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = b_i \quad (i = 1, \dots, m).$$

Решением системы называется такое множество упорядоченных чисел c_1, c_2, \dots, c_n , что каждое из уравнений системы обращается в тождество после замены в нем неизвестных x_j на c_j .

Система будет *совместной*, если она имеет по крайней мере одно решение. Совместная система называется *определенной*, если она имеет лишь одно решение. Если же система обладает более чем одним решением, она является *неопределенной*. Система называется *несовместной*, если она не имеет решения.

Две системы линейных алгебраических уравнений будут *эквивалентными*, если они либо несовместны, либо совместны и обладают одними и теми же решениями.

Элементарные преобразования линейной алгебраической системы состоят из следующих операций:

- перемены местами i -го и k -го уравнений системы;
- умножения i -го уравнения системы на множитель $\beta \neq 0$;
- прибавления к i -му уравнению системы k -го уравнения, умноженного на число α .

Эти преобразования не нарушают эквивалентности систем.

Теорема об эквивалентности линейных систем. После элементарных преобразований получают систему, эквивалентную исходной.

Матричная запись линейных систем

Если

$$A := \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}, \quad x := \begin{pmatrix} x_1 \\ \cdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad b := \begin{pmatrix} b_1 \\ \cdots \\ b_m \end{pmatrix},$$

то систему линейных уравнений (1.2) можно записать в матричном виде:

$$Ax = b,$$

где произведение Ax находят по правилу умножения квадратной матрицы A на матрицу-столбец x .

Метод Гаусса

Суть метода Гаусса состоит в том, что при помощи элементарных преобразований последовательно исключают x_i из всех $i+1, \dots, m$ ($i=1, \dots, m-1$) уравнений системы.

Не нарушая общности, считаем, что $a_{11} \neq 0$. Тогда, исключая x_1 из всех нижеприведенных уравнений системы (1.2), получаем

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + \cdots + a_{1k}x_k + \cdots + a_{1l}x_l + \cdots + a_{1s}x_s + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1; \\ \bar{a}_{2k}x_k + \cdots + \bar{a}_{2l}x_l + \cdots + \bar{a}_{2s}x_s + \cdots + \bar{a}_{2n}x_n &= \bar{b}_2; \\ \cdots &\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ \bar{a}_{mk}x_k + \cdots + \bar{a}_{ml}x_l + \cdots + \bar{a}_{ms}x_s + \cdots + \bar{a}_{mn}x_n &= \bar{b}_m, \end{aligned}$$

где $k \geq 2, \bar{a}_{2k} \neq 0$.

Тем же методом, начиная со второго уравнения системы, исключаем x_k из всех нижеприведенных уравнений:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + \cdots + a_{1k}x_k + \cdots + a_{1l}x_l + \cdots + a_{1s}x_s + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1; \\ \bar{a}_{2k}x_k + \cdots + \bar{a}_{2l}x_l + \cdots + \bar{a}_{2s}x_s + \cdots + \bar{a}_{2n}x_n &= \bar{b}_2; \\ \bar{a}_{3l}x_l + \cdots + \bar{a}_{3s}x_s + \cdots + \bar{a}_{3n}x_n &= \bar{b}_3; \\ \cdots &\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ \bar{a}_{ml}x_l + \cdots + \bar{a}_{ms}x_s + \cdots + \bar{a}_{mn}x_n &= \bar{b}_m, \end{aligned}$$

где $l \geq k+1, \bar{a}_{3l} \neq 0$.

Этот процесс продолжают до тех пор, пока исходная система не примет вид

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + \cdots + a_{1k}x_k + \cdots + a_{1l}x_l + \cdots + a_{1s}x_s + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1; \\ \bar{a}_{2k}x_k + \cdots + \bar{a}_{2l}x_l + \cdots + \bar{a}_{2s}x_s + \cdots + \bar{a}_{2n}x_n &= \bar{b}_2; \\ \bar{a}_{3l}x_l + \cdots + \bar{a}_{3s}x_s + \cdots + \bar{a}_{3n}x_n &= \bar{b}_3; \\ \cdots &\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ \bar{a}_{rs}x_s + \cdots + \bar{a}_{rn}x_n &= \bar{b}_r; \\ 0 &= \bar{b}_{r+1}; \\ \cdots &\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ 0 &= \bar{b}_m, \end{aligned}$$

где $r \geq l+1, \bar{a}_{rs} \neq 0$.

Если в последней системе $r=m$, то уравнений вида

$$0 = \hat{b}_p, \quad p=r+1, \dots, m,$$

в этой системе не будет.

Может оказаться, что $r < m$. Тогда либо $\hat{b}_{r+1} = \dots = \hat{b}_m = 0$, либо хотя бы одно из чисел $\hat{b}_p, p=r+1, \dots, m$, не равно нулю.

Последнюю систему называют *ступенчатой*, неизвестные

$$x_1, x_k, \dots, x_s,$$

с которых начинаются первые r уравнений системы, – *главными*, а остальные неизвестные – *свободными*.

Замечание 1. Аналогично определению элементарных преобразований линейной алгебраической системы можно установить элементарные преобразования матрицы:

- а) перемену местами строк матрицы;
- б) умножение строки матрицы на множитель $\beta \neq 0$;
- в) прибавление к i -й строке соответствующих элементов k -й строки, умноженной на α .

Из метода Гаусса следует, что любую матрицу при помощи элементарных преобразований можно привести к ступенчатому виду. Поэтому к ступенчатому виду на практике приводят не саму систему, а ее расширенную матрицу A_b , которая получается из матрицы A путем дописывания в нее столбца из свободных членов системы:

$$A_b := \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} & b_1 \\ a_{21} & \cdots & a_{2n} & b_2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mn} & b_m \end{pmatrix}$$

Замечание 2. Метод Гаусса применим также к вычислению определителей. Действительно, применяя элементарные преобразования матрицы и используя свойства определителя, его можно привести к треугольному виду:

$$\begin{vmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} & \cdots & t_{1n} \\ 0 & t_{22} & t_{23} & \cdots & t_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_{nn} \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^n t_{ii}.$$

Алгоритм

решения методом Гаусса системы m уравнений с n неизвестными

1. Составить расширенную матрицу для данной системы так, чтобы $a_{11} \neq 0$.
2. Выполнить первый шаг метода Гаусса: в первом столбце, начиная со второй строки, записать нули, а все остальные элементы матрицы \bar{a}_{ij} вычислить по формуле

$$\bar{a}_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{1j}}{a_{11}} \quad (i=2, \dots, n; j=k, \dots, n).$$

Матрица после первого шага примет вид

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k} & \cdots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & \cdots & \bar{a}_{2k} & \cdots & \bar{a}_{2n} & \bar{b}_2 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & \bar{a}_{mk} & \cdots & \bar{a}_{mn} & \bar{b}_m \end{pmatrix}, \quad k \geq 2.$$

3. Выполнить второй шаг метода Гаусса, предполагая, что $\bar{a}_{2k} \neq 0$: в k -м столбце, начиная с третьей строки, записать нули, а все остальные элементы матрицы вычислить по формуле

$$\bar{a}_{ij} = \bar{a}_{ij} - \frac{a_{ik}}{\bar{a}_{2k}} \quad (i=3, \dots, m; j=k, \dots, n).$$

После второго шага матрица примет вид

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k} & \cdots & a_{1l} & \cdots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & \cdots & \bar{a}_{2k} & \cdots & \bar{a}_{2l} & \cdots & \bar{a}_{2n} & \bar{b}_2 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \bar{a}_{3l} & \cdots & \bar{a}_{3n} & \bar{b}_3 \\ \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \bar{a}_{ml} & \cdots & \bar{a}_{mn} & \bar{b}_m \end{pmatrix}, \quad l \geq k+1.$$

4. Продолжая подобные преобразования, придем к одному из двух случаев:

- а) либо в ходе преобразований получится хотя бы одно из уравнений вида

$$0 = \bar{b}_{r+1} \neq 0,$$

и тогда данная система несовместна;

- б) либо придем к матрице вида

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k} & \cdots & a_{1l} & \cdots & a_{1r} & \cdots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & \cdots & \bar{a}_{2k} & \cdots & \bar{a}_{2l} & \cdots & \bar{a}_{2r} & \cdots & \bar{a}_{2n} & \bar{b}_2 \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \bar{a}_{3l} & \cdots & \bar{a}_{3r} & \cdots & \bar{a}_{3n} & \bar{b}_3 \\ \cdots & \cdots \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & \bar{a}_{rr} & \cdots & \bar{a}_m & \bar{b}_r \end{pmatrix},$$

где $\bar{b}_{r+1} = \cdots = \bar{b}_m = 0$.

Возможное уменьшение числа строк ($r < m$) связано с тем, что в процессе преобразований матрицы вычеркиваются строки, состоящие сплошь из нулей.

5. Используя конечную (ступенчатую) матрицу, составить систему уравнений. При этом возможны два случая, когда система является совместной:

- а) $r = n$, т. е. система примет вид

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1; \\ \bar{a}_{22}x_2 + \cdots + \bar{a}_{2n}x_n &= \bar{b}_2; \\ \cdots &\cdots \\ \bar{a}_{nn}x_n &= \bar{b}_n, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где $a_{11} \cdot \bar{a}_{22} \cdot \cdots \cdot \bar{a}_{nn} \neq 0$.

Система имеет единственное решение, которое находят из системы (1.3) обратным ходом метода Гаусса: из последнего уравнения находят x_n , из предпоследнего x_{n-1} и т. д.;

- б) $r < n$, т. е. система примет вид

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + \cdots + a_{1k}x_k + \cdots + a_{1r}x_r + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1; \\ \bar{a}_{2k}x_k + \cdots + \bar{a}_{2r}x_r + \cdots + \bar{a}_{2n}x_n &= \bar{b}_2; \\ \cdots &\cdots \\ \bar{a}_{rr}x_r + \cdots + \bar{a}_{rn}x_n &= \bar{b}_r. \end{aligned}$$

Тогда r неизвестных будут главными (или базисными), а остальные $n - r$ — свободными. Из последнего уравнения найти неизвестное x_r через свободные неизвестные $x_{r+1}, x_{r+2}, \dots, x_n$, предпоследнего — x_{r-1} и т. д.

Система в этом случае имеет бесконечно много решений.

Правило Крамера

Если определитель матрицы A системы из n уравнений с n неизвестными не равен нулю, то ее решение можно найти по формулам:

$$x_k = \frac{\det A_k}{\det A}, \quad k = 1, \dots, n,$$

где $\det A_k$ – определитель, полученный из $\det A$ заменой k -го столбца столбцом из свободных членов системы.

Ранг матрицы

Минором k -го порядка матрицы A , состоящей из m строк и n столбцов, будем называть определитель k -го порядка, составленный из элементов матрицы A , находящихся на пересечении любых k строк и k столбцов матрицы A ($k \leq \min\{m, n\}$). Миноров первого порядка у матрицы столько, сколько у нее элементов.

Пример. У матрицы $\begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 0 & 4 \\ -3 & 0 \end{pmatrix}$

можно составить лишь три минора второго порядка:

$$\left| \begin{array}{cc} 2 & -1 \\ 0 & 4 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{cc} 2 & -1 \\ -3 & 0 \end{array} \right|, \left| \begin{array}{cc} 0 & 4 \\ -3 & 0 \end{array} \right|$$

и шесть миноров (по количеству ее элементов) первого порядка.

Если у матрицы A существует хотя бы один минор порядка r , не равный нулю, а все миноры порядка $r+1$ равны нулю, то число r называется *рангом* матрицы A и обозначается $\text{rank } A = r$.

Пример. Ранг матрицы

$$\begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 4 \\ 3 & 1 & 4 \end{pmatrix}$$

равен двум, так как существует минор второго порядка, например

$$\left| \begin{array}{cc} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right|$$

который не равен нулю, а минор третьего порядка (он единственный у матрицы) равен нулю.

Теорема об инвариантности ранга матрицы. Ранг матрицы не изменяется после ее элементарных преобразований.

Теорема о ранге ступенчатой матрицы. Ранг ступенчатой матрицы равен количеству ненулевых строк.

Исследование линейных систем

Для линейной алгебраической системы

$$Ax = b$$

матрица A_b , полученная добавлением к матрице A столбца из свободных членов системы, называется *расширенной*, т. е.

$$A_b := \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & \dots & a_{mn} & b_m \end{pmatrix}.$$

Теорема об определенности системы. Если $\text{rank } A = \text{rank } A_b = n$, то система линейных алгебраических уравнений, матрица которой A , имеет единственное решение.

Теорема о неопределенности системы. Если

$$\text{rank } A = \text{rank } A_b = r \neq n,$$

то система линейных алгебраических уравнений, матрица которой A , неопределенна.

Теорема о несовместности системы. Если $\text{rank } A \neq \text{rank } A_b$, то система линейных алгебраических уравнений, матрица которой A , несовместна.

Однородные линейные системы

Линейная алгебраическая система $Ax = b$ называется *однородной*, если $b = 0$, т. е.

$$Ax = 0.$$

Однородная система всегда имеет нулевое (тривиальное) решение. Однако у такой системы могут быть и ненулевые решения.

Теорема о решениях однородной системы. Если у однородной системы $\text{rank } A = n$, то она имеет только нулевое решение. Если же $\text{rank } A = r \neq n$, то система, кроме нулевого, имеет и ненулевые решения.

Следствие. Если однородная система является квадратной и $\det A \neq 0$, то она имеет только нулевое решение. Если же $\det A = 0$, то она имеет и ненулевые решения.

Задачи

- При каком значении параметра a матрицы $A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$ и $B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ a & 5/2 \end{pmatrix}$ будут перестановочны?

Ответ: $a = 3/2$.

2. Доказать, что для квадратной матрицы

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

порядок которой n , A^n – нуль-матрица.

3. Вычислить определитель матрицы

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ -2 & -2 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ a & b & c & d \end{pmatrix}, \text{ где } a, b, c, d \in R.$$

Ответ: $\det A = 0$.

4. Найти $\operatorname{tr} ABC$, если

$$A = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 3 \\ 4 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 8 & 3 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ответ: $\operatorname{tr} ABC = 3$.

5. Найти $\det AB$ и $\operatorname{tr} AB$, если

$$\text{а) } A = \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 4 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -1 & 4 & 0 \end{pmatrix}; \text{ б) } A = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -1 & 8 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Ответы: а) $\det AB = 0$, $\operatorname{tr} AB = 11$; б) $\det AB = 0$, $\operatorname{tr} AB = -4$.

6. При каком значении параметра α ранг матрицы

$$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

будет равен 2?

7. При каком значении параметра α для матрицы

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ \alpha & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

существует A^{-1} ?

Ответ: $\alpha \neq 3/2$.

8. Доказать, что определитель Вандермонда

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ k_1 & k_2 & k_3 & \cdots & k_n \\ k_1^2 & k_2^2 & k_3^2 & \cdots & k_n^2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ k_1^{n-1} & k_2^{n-1} & k_3^{n-1} & \cdots & k_n^{n-1} \end{vmatrix} = \prod_{1 \leq i < j \leq n} (k_i - k_j).$$

9. Доказать, что

$$(A+B)^T = A^T + B^T.$$

10. Доказать, что для квадратных матриц A и B :

а) $\operatorname{tr} AB = \operatorname{tr} BA$; б) $(AB)^T = B^T A^T$; в) $\det(AB) = \det A \cdot \det B$.

РАСЧЕТ СМЕСЕЙ СЛОЖНОГО СОСТАВА

♦ Пусть для проведения эксперимента требуется приготовить смесь, содержащую m каких-то веществ. Причем в смесь должно входить b_i единиц (массовых, объемных) i -го вещества ($i = 1, \dots, m$).

Известно при этом, что для приготовления смеси имеется n компонентов, каждый j -й из которых содержит a_{ij} единиц i -го вещества ($j = 1, \dots, n$).

• Если обозначить через x_j количество j -го компонента, которое необходимо взять для приготовления нужной смеси, то сумма

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{in}x_n$$

даст требуемое в смеси количество b_i вещества, т. е.

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = b_i, \quad (1.4)$$

где ($i = 1, \dots, m$).

Таким образом, процедура приготовления смеси, содержащей необходимое количество некоторого вещества, описывается системой линейных алгебраических уравнений вида (1.4).

Задача [2, с. 239]. Приготавливается нитрующая смесь из трех компонентов, содержащих воду, азотную и серную кислоты. Требуется установить, какое количество каждого компонента необходимо взять, чтобы получить M кг смеси, содержащей b_1 , b_2 и b_3 % соответственно H_2O , HNO_3 и H_2SO_4 , если содержание воды, азотной и серной кислот в каждом компоненте известно и представлено в виде матрицы третьего порядка:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.$$

Решение. Так как смесь должна быть приготовлена из трех компонентов, каждый из которых состоит из трех веществ, то система (1.4) примет вид

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 &= Mb_1; \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 &= Mb_2; \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 &= Mb_3. \end{aligned}$$

Для нахождения величин x_i можно воспользоваться правилом Крамера. Для этого найдем $\det A$:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Если $\det A \neq 0$, то можно найти все x_i , вычислив $\det A_i$. Например,

$$x_2 = \frac{M}{\det A} \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 & a_{13} \\ a_{21} & b_2 & a_{23} \\ a_{31} & b_3 & a_{33} \end{vmatrix}$$

Пример. Пусть требуется приготовить 4250 кг нитрующей смеси следующего состава: воды (b_1) – 22%, азотной кислоты (b_2) – 16%, серной кислоты (b_3) – 62% из меланжа*: $\text{H}_2\text{O}(a_{11})$ – 5%, $\text{HNO}_3(a_{21})$ – 85% и $\text{H}_2\text{SO}_4(a_{31})$ – 10%; из олеума**: $\text{H}_2\text{O}(a_{12})$ – 0%, $\text{HNO}_3(a_{22})$ – 0% и $\text{H}_2\text{SO}_4(a_{32})$ – 104%; из отработанной кислоты: $\text{H}_2\text{O}(a_{13})$ – 30%, $\text{HNO}_3(a_{23})$ – 0% и $\text{H}_2\text{SO}_4(a_{33})$ – 70%.

Найти расход кислот, идущих на приготовление этой смеси.

Составим определитель системы и вычислим его:

$$\det A = \begin{vmatrix} 5 & 0 & 30 \\ 85 & 0 & 0 \\ 10 & 104 & 70 \end{vmatrix} = 85 \cdot 30 \cdot 104,$$

затем найдем

$$\det A_1 = 4250 \begin{vmatrix} 22 & 0 & 30 \\ 16 & 0 & 0 \\ 62 & 104 & 70 \end{vmatrix} = 4250 \cdot 16 \cdot 30 \cdot 104.$$

Отсюда расход меланжа

$$x_1 = \frac{4250 \cdot 16 \cdot 104 \cdot 30}{85 \cdot 104 \cdot 30} = 800,0 \text{ (кг).}$$

* Меланж – смесь (от фр. melange).

** Олеум – «дымящая» серная кислота, раствор SO_3 в H_2SO_4 , получаемый в ходе синтеза серной кислоты.

Вычислив

$$\det A_2 = 4250 \begin{vmatrix} 5 & 22 & 30 \\ 85 & 16 & 0 \\ 10 & 62 & 70 \end{vmatrix} = 4250 \cdot 10 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 17 \cdot 8 \cdot 0 = 4250 \cdot 100 \cdot 280,$$

получим расход олеума:

$$x_2 = \frac{4250 \cdot 100 \cdot 280}{85 \cdot 104 \cdot 30} = 4250 \cdot 0,1098 = 467 \text{ (кг).}$$

Найдем теперь

$$\det A_3 = 4250 \begin{vmatrix} 5 & 0 & 22 \\ 85 & 0 & 16 \\ 10 & 104 & 62 \end{vmatrix} = 4250 \cdot 104 \cdot (85 \cdot 22 - 16 \cdot 5) = 4250 \cdot 104 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 179$$

и вычислим расход отработанной кислоты:

$$x_3 = \frac{4250 \cdot 104 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 179}{85 \cdot 104 \cdot 30} = 4250 \cdot 0,7019 = 2983 \text{ (кг).}$$

Чтобы проверить правильность полученных результатов, найдем сумму

$$x_1 + x_2 + x_3 = 800 + 467 + 2983 = 4250 \text{ (кг),}$$

соответствующую общему количеству смеси, которое требуется приготовить.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

♦ Оптическое поглощение растворов химических веществ характеризуют величиной оптической плотности

$$D := \lg \left(\frac{I_0}{I} \right),$$

где I_0, I – интенсивности светового потока соответственно до и после прохождения через исследуемый раствор.

Известно, что оптическая плотность связана с концентрацией с поглощающим веществом и толщиной слоя l , в котором происходит поглощение, следующим образом*:

$$D = \varepsilon cl,$$

где $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$ – молекулярный коэффициент поглощения, являющийся индивидуальной характеристикой поглощающего вещества и зависящий от длины волны λ .

* Данное соотношение является следствием закона Бугера – Ламберта – Бера, описывающего оптическое поглощение в растворе (см. с. 84).

Для смеси из n невзаимодействующих (и, следовательно, поглощающих независимо друг от друга) веществ оптическая плотность $D = D(\lambda)$ раствора равна сумме оптических плотностей веществ, входящих в данную смесь, т. е.

$$D(\lambda) = \epsilon_1(\lambda)c_1l + \dots + \epsilon_n(\lambda)c_nl.$$

Так как оптическая плотность $D(\lambda)$ зависит от выбора длины волны λ , то последнее равенство можно записать в виде

$$D(\lambda_i) = l \sum_{j=1}^n \epsilon_j(\lambda_j)c_j,$$

где λ_i – фиксированное i -е значение длины волны, $i = 1, \dots, n$.

Таким образом, для определения концентрации n компонентов необходимо построить систему минимум из n уравнений, т. е. необходимо выполнить n измерений оптической плотности на разных длинах волн.

Задача. Пусть имеется смесь n -ксилола, m -ксилола, o -ксилола и этилбензола, для которых известны значения молярных коэффициентов поглощения на соответствующих длинах волн $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ и λ_4 (табл. 1.1). Толщина спектрофотометрической кюветы 1 см.

Таблица 1.1

λ	Молярный коэффициент поглощения на длине волны λ , л/(моль·см)				Оптическая плотность
	n -ксилол	m -ксилол	o -ксилол	этилбензол	
λ_1	1,5020	0,0514	0	0,0408	0,10130
λ_2	0,0261	1,1516	0	0,0820	0,09943
λ_3	0,0340	0,0355	2,5320	0,2933	0,21940
λ_4	0,0340	0,0684	0	0,3470	0,03396

Исходя из данных об оптической плотности для смеси на указанных длинах волн (см. последнюю колонку табл. 1.1), найти концентрации компонентов смеси (соответственно c_1, c_2, c_3 и c_4).

Решение. Составим систему линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} 1,5020c_1 + 0,0514c_2 &+ 0,0408c_4 = 0,10130; \\ 0,0261c_1 + 1,1516c_2 &+ 0,0820c_4 = 0,09943; \\ 0,0340c_1 + 0,0355c_2 + 2,5320c_3 &+ 0,2933c_4 = 0,21940; \\ 0,0340c_1 + 0,0684c_2 &+ 0,3470c_4 = 0,03396. \end{aligned}$$

Численное решение этой системы осуществлено по методу Гаусса с использованием программы, приведенной в приложении 1:

$$c_1 = 6,266 \cdot 10^{-2}, c_2 = 7,951 \cdot 10^{-2}, c_3 = 7,588 \cdot 10^{-2}, c_4 = 7,606 \cdot 10^{-2}.$$

Замечание. Рассмотренный выше подход к определению состава смеси накладывает определенные требования на выбор длин волн, при которых проводятся измерения оптической плотности. Действительно, для смеси аддитивно поглощающих веществ A и B , характеризующихся молярными коэффициентами поглощения $\epsilon_A(\lambda)$ и $\epsilon_B(\lambda)$, концентрация каждого из компонентов может быть найдена из данных о величине оптической плотности смеси на длинах волн λ_1 и λ_2 путем совместного решения следующих двух уравнений

$$D(\lambda_1) = \epsilon_A(\lambda_1)c_A + \epsilon_B(\lambda_1)c_B;$$

$$D(\lambda_2) = \epsilon_A(\lambda_2)c_A + \epsilon_B(\lambda_2)c_B$$

только в том случае, если определитель этой системы не равен нулю, т. е.

$$|\epsilon_A(\lambda_1)\epsilon_B(\lambda_2) - \epsilon_A(\lambda_2)\epsilon_B(\lambda_1)| = |\epsilon_B(\lambda_1)\epsilon_B(\lambda_2)| \left(\frac{\epsilon_A(\lambda_1)}{\epsilon_B(\lambda_1)} - \frac{\epsilon_A(\lambda_2)}{\epsilon_B(\lambda_2)} \right) \neq 0.$$

Для этого необходимо выполнение условия

$$\frac{\epsilon_A(\lambda_1)}{\epsilon_B(\lambda_1)} \neq \frac{\epsilon_A(\lambda_2)}{\epsilon_B(\lambda_2)}.$$

Следовательно, для определения концентраций c_A и c_B не годятся участки спектров, на которых ход спектров поглощения компонентов A и B одинаков.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПРИ ПОМОЩИ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

• Сенсорами называют химически чувствительные приборы, выходной сигнал которых (например, ток или напряжение) зависит от концентрации определенного вещества в газовой среде или в растворе.

• Пусть имеется смесь из трех веществ A, B и C и три сенсора, чувствительности которых к данным веществам известны (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Номер сенсора	Чувствительность сенсора к веществу			Регистрируемый сигнал (отн. ед.)
	A	B	C	
1	a_{11}	a_{12}	a_{13}	b_1
2	a_{21}	a_{22}	a_{23}	b_2
3	a_{31}	a_{32}	a_{33}	b_3

При этом для каждого сенсора выполняются следующие условия:

1) сигналы, обусловленные присутствием в смеси каждого из веществ, дают аддитивный вклад в общий отклик сенсора b_j ;

2) величина сигнала от определенного вещества (компоненты) прямо пропорциональна его концентрации, причем значение коэффициента пропорциональности (т. е. величина чувствительности a_{ij}) для каждого из веществ индивидуально.

Если теперь концентрации веществ A , B и C в смеси обозначить соответственно через x_1 , x_2 и x_3 , то для i -го сенсора сумма

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + a_{i3}x_3$$

будет означать общий отклик сенсора, т. е.

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + a_{i3}x_3 = b_{i4}. \quad (1.5)$$

Таким образом, процедура расчета концентраций компонентов A , B и C сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений.

Задача. Составить систему алгебраических уравнений для определения концентраций компонентов A , B и C в смеси исходя из величины сигнала, регистрируемого каждым сенсором (последняя колонка табл. 1.2).

Решение. Запишем уравнение (1.5) для каждого из сенсоров:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 = b_1;$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 = b_2;$$

$$a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 = b_3.$$

Для нахождения решения полученной системы линейных уравнений можно воспользоваться, например, методом Гаусса или правилом Крамера. Контроль качества определения концентраций компонентов в смеси можно выполнить путем подстановки найденных значений концентрации x_1 – x_3 в исходную систему и вычисления невязок r_i ($i = 1, 2, 3$), т. е.

$$r_1 = b_1 - \sum_{j=1}^3 a_{1j}x_j;$$

$$r_2 = b_2 - \sum_{j=1}^3 a_{2j}x_j;$$

$$r_3 = b_3 - \sum_{j=1}^3 a_{3j}x_j.$$

При малой погрешности решений величины r_i близки к нулю.

Замечание. Мерой чувствительности рассматриваемой системы из нескольких сенсоров является детерминант матрицы, составленной из коэффициентов a_{ij} , значение которого максимально в том случае, если все сенсоры строго селективны (а это значит, что все элементы матрицы, кроме диагональных, равны нулю).

АНАЛИЗ РАЗМЕРНОСТЕЙ

• Некоторые физико-химические технологические процессы бывают настолько сложными, что построить какую-либо подходящую математическую модель для них не всегда удается. В таких случаях для выявления соотношений между переменными величинами иногда уместно применить анализ их размерностей. Этот математический метод особенно эффективен в сочетании с данными экспериментов.

В основу анализа размерностей положена так называемая π -теорема, согласно которой общую функциональную зависимость, связывающую между собой n переменных величин при m основных единицах измерения, можно представить в виде зависимости между $n-m$ безразмерными комплексами этих величин. Эта теорема дает возможность представить соотношение между некоторым числом размерных величин, характеризующих данный процесс, в виде соотношения между меньшим числом безразмерных величин.

• Пусть установлено, что изучаемый процесс зависит от параметров N , n_1 , n_2 , n_3 и n_4 . Например, N – сопротивление, n_1 – скорость, n_2 – площадь и т. п. В общем виде связь между этими параметрами запишем так:

$$N = f(n_1; n_2; n_3; n_4).$$

При описании процесса часто оказывается возможным последнюю функцию представить в некотором приближении в виде степенной зависимости между параметрами N и n_i ($i = 1, 2, 3, 4$):

$$N = \alpha n_1^x n_2^y n_3^z n_4^u, \quad (1.6)$$

где x , y , z и u – неизвестные величины; α – безразмерный коэффициент.

Требуется получить математическую зависимость между x , y , z и u , применения анализ размерностей этих величин.

Предположим, что размерности всех параметров, характеризующих процесс, выражаются через основные единицы измерения СИ, т. е. массу M (кг), длину L (м) и время T (с).

Так как смысл параметров, входящих в уравнение (1.6), известен, то их размерности можно выразить через M , L и T :

$$[N] = [M^{b_1} L^{b_2} T^{b_3}];$$

$$[n_1] = [M^{a_{11}} L^{a_{12}} T^{a_{13}}];$$

$$[n_2] = [M^{a_{21}} L^{a_{22}} T^{a_{23}}];$$

$$[n_3] = [M^{a_{31}} L^{a_{32}} T^{a_{33}}];$$

$$[n_4] = [M^{a_{41}} L^{a_{42}} T^{a_{43}}].$$

Подставив эти значения в уравнение (1.6), получим

$$[M^{b_1}L^{b_2}T^{b_3}] = \alpha[M^{a_{11}}L^{a_{21}}T^{a_{31}}]^x[M^{a_{12}}L^{a_{22}}T^{a_{32}}]^y[M^{a_{13}}L^{a_{23}}T^{a_{33}}]^z[M^{a_{14}}L^{a_{24}}T^{a_{34}}]^u,$$

или

$$[M^{b_1}L^{b_2}T^{b_3}] = \alpha M^{a_{11}x+a_{12}y+a_{13}z+a_{14}u}L^{a_{21}x+a_{22}y+a_{23}z+a_{24}u}T^{a_{31}x+a_{32}y+a_{33}z+a_{34}u}.$$

Учитывая, что размерности обеих частей последнего уравнения одинаковы, а коэффициент α – безразмерный, можно приравнять показатели при одинаковых степенях M , L и T правой и левой частей уравнения и получить в итоге следующие уравнения:

$$\begin{aligned} a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z + a_{14}u &= b_1; \\ a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z + a_{24}u &= b_2; \\ a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z + a_{34}u &= b_3. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Итак, математической моделью для нахождения неизвестных величин x , y , z и u в уравнении (1.6) является линейная алгебраическая система.

Задача. Пусть система (1.7) известна и такова, что ранг матрицы системы равен рангу расширенной матрицы и равен 3. Используя π -теорему, установить связь между безразмерными комплексами величин n_1 , n_2 , n_3 и n_4 .

Решение. Система (1.7) такова, что ранг ее матрицы равен рангу расширенной матрицы и равен 3. Поэтому любые три переменные этой системы выражаются через четвертую. Выразим, например, x , y и z через u :

$$\begin{aligned} x &= au + b; \\ y &= cu + d; \\ z &= eu + k, \end{aligned}$$

где a , b , c , d , e и k – числа, выражающиеся через коэффициенты системы (1.7).

Подставим найденные величины x , y и z в уравнение (1.6):

$$N = \alpha n_1^{au+b} n_2^{cu+d} n_3^{eu+k} n_4^u,$$

или

$$N = \alpha (n_1^a n_2^c n_3^e n_4)^u n_1^b n_2^d n_3^k.$$

Последнее выражение можно записать в безразмерной форме:

$$\frac{N}{n_1^b n_2^d n_3^k} = \alpha (n_1^a n_2^c n_3^e n_4)^u. \quad (1.8)$$

Таким образом, связь между пятью параметрами, входящими в формулу (1.6), представлена в виде зависимости между двумя безразмерными комплексами:

$$\pi_1 := \frac{N}{n_1^b n_2^d n_3^k} \text{ и } \pi_2 := n_1^a n_2^c n_3^e n_4.$$

В уравнение (1.8) входят неизвестные параметры α и u , которые могут быть определены путем экспериментального исследования процесса.

Замечание. Метод анализа размерностей не является универсальным. Однако его сочетание с известной теорией подобия, которая используется в курсе химической технологии, позволяет сводить задачи с достаточно большим числом величин определенной размерности к задачам с меньшим числом безразмерных комбинаций, составленных из этих величин. Более подробно с этой теорией можно ознакомиться, например, в книге [5, гл. II].

ВЕКТОРЫ

Некоторые физико-химические величины (например, температура, масса, плотность, концентрация, работа) могут быть полностью охарактеризованы лишь числом. Такие величины называются *скалярными*. Другие величины (например, сила, скорость, ускорение), кроме числового значения характеризуются еще и *направлением* в пространстве. Такие величины называются *векторными*. Существуют разные определения вектора. В настоящем пособии вектором будем называть *направленный отрезок* AB , для которого один конец отрезка A называют *началом вектора*, а второй конец B – *концом вектора*.

Обозначения и виды векторов

Обозначения: \overrightarrow{AB} , \vec{a} , A – начало вектора, B – конец вектора (рис. 2.1, а).

Длина вектора, модуль вектора, абсолютная величина:

$$|\overrightarrow{AB}|, |\vec{a}|, AB, a.$$

Если $|\vec{a}| = 1$, то вектор \vec{a} называют *единичным* и часто обозначают \hat{e} .

Для любого вектора $\vec{a} \neq \vec{0}$ имеем $\frac{\vec{a}}{|\vec{a}|} = \hat{e}$. Векторы \vec{a} и $-\vec{a}$ параллельны и противоположно направлены (рис. 2.1, б).

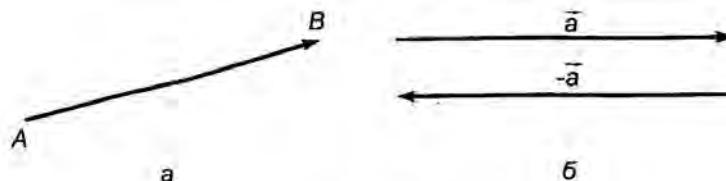


Рис. 2.1

Действия над векторами

Сумма векторов:

$$\overrightarrow{AB} + \overrightarrow{BC} = \overrightarrow{AC} \text{ (правило треугольника, рис. 2.2, а);}$$

$$\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OC} \text{ (правило параллелограмма, рис. 2.2, б);}$$

$\overrightarrow{AA_1} + \overrightarrow{A_1A_2} + \dots + \overrightarrow{A_{n-1}A_n} = \overrightarrow{AA_n}$ (правило многоугольника);
 $\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OB} + \overrightarrow{OC} = \overrightarrow{OS}$ (правило параллелепипеда, OS – диагональ).
 Разность векторов: $\vec{a} - \vec{b} = \vec{a} + (-\vec{b})$.

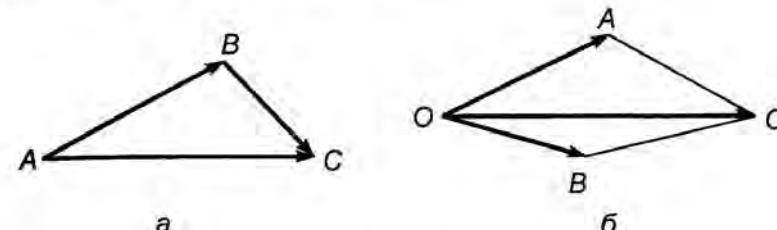


Рис. 2.2

Признак коллинеарности векторов: $\vec{a} = \alpha \vec{b}$ ($\vec{b} \neq \vec{0}$), где α – число.

Законы векторной алгебры

Для любых векторов \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и любых чисел α, β справедливы равенства:

$$\vec{a} + \vec{b} = \vec{b} + \vec{a};$$

$$\vec{a} + (\vec{b} + \vec{c}) = (\vec{a} + \vec{b}) + \vec{c};$$

$$\vec{a} + \vec{0} = \vec{a}; (\alpha\beta)\vec{a} = \alpha(\beta\vec{a}); (\alpha + \beta)\vec{a} = \alpha\vec{a} + \beta\vec{a};$$

$$\alpha(\vec{a} + \vec{b}) = \alpha\vec{a} + \alpha\vec{b}; 0 \cdot \vec{a} = \alpha \cdot \vec{0} = \vec{0}.$$

Координатные формулы

Пусть $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – взаимно ортогональные единичные векторы (или орты), имеющие направления соответствующих координатных осей; x_1, y_1, z_1 – координаты вектора \vec{a} ; x_2, y_2, z_2 – координаты вектора \vec{b} :

$$\vec{a} = x_1\vec{i} + y_1\vec{j} + z_1\vec{k}; \vec{b} = x_2\vec{i} + y_2\vec{j} + z_2\vec{k}, \text{ или } \vec{a} = (x_1; y_1; z_1); \vec{b} = (x_2; y_2; z_2).$$

Тогда

$$\vec{a} \pm \vec{b} = (x_1 \pm x_2; y_1 \pm y_2; z_1 \pm z_2);$$

$$\alpha\vec{a} = (\alpha x_1; \alpha y_1; \alpha z_1); |\vec{a}| = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}.$$

Если $A(a_1; a_2; a_3)$ – начало вектора, $B(b_1; b_2; b_3)$ – его конец, то

$$\vec{AB} = (b_1 - a_1; b_2 - a_2; b_3 - a_3); |\overrightarrow{AB}| = \sqrt{(b_1 - a_1)^2 + (b_2 - a_2)^2 + (b_3 - a_3)^2}.$$

Скалярное произведение

Скалярное произведение векторов \vec{a} и \vec{b} :

$$\vec{a} \cdot \vec{b} := |\vec{a}| |\vec{b}| \cos \varphi,$$

где φ – угол между векторами \vec{a} и \vec{b} ; если $\vec{a} = \vec{0}$ или $\vec{b} = \vec{0}$, то $\vec{a} \cdot \vec{b} = 0$.

Скалярный квадрат вектора: $\vec{a} \cdot \vec{a} = a^2$.

Свойства скалярного произведения:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a}; (\alpha \vec{a} \cdot \vec{b}) = \alpha(\vec{a} \cdot \vec{b});$$

$$(\vec{a} + \vec{b}) \cdot \vec{c} + \vec{a} \cdot \vec{c} + \vec{b} \cdot \vec{c}; \vec{a} \cdot \vec{a} \geq 0; \vec{a} \cdot \vec{a} = 0 \Leftrightarrow \vec{a} = \vec{0}; \vec{a} \cdot \vec{b} = 0 \Leftrightarrow \vec{a} \perp \vec{b}.$$

Скалярное произведение в координатах

Если $\vec{a} = x_1 \vec{i} + y_1 \vec{j} + z_1 \vec{k}$, $\vec{b} = x_2 \vec{i} + y_2 \vec{j} + z_2 \vec{k}$, то

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2; \vec{a}^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2.$$

Пример. Структура плоской молекулы мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ изображена на рис. 2.3. Определить расстояние O – N между атомами кислорода и атомами азота.

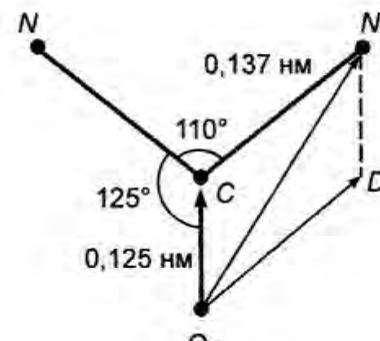


Рис. 2.3

Решение. Построим параллелограмм OCND (рис. 2.3) и два вектора \vec{OC} и \vec{OD} . Откуда

$$\vec{ON} = \vec{OC} + \vec{OD}$$

(правило сложения двух векторов). Длина суммы этих векторов будет равна расстоянию O – N. Значит,

$$|\vec{ON}| = (\vec{OC} + \vec{OD}) \cdot (\vec{OC} + \vec{OD}) =$$

$$= \vec{OC}^2 + 2\vec{OC} \cdot \vec{OD} + \vec{OD}^2 = \vec{OC}^2 + \vec{OD}^2 + 2|\vec{OC}| \cdot |\vec{OD}| \cos 35^\circ,$$

или окончательно

$$|\vec{ON}| = \sqrt{0,137^2 + 0,125^2 + 2 \cdot 0,137 \cdot 0,125 \cdot \cos 35^\circ} = \sqrt{0,0625} = 0,25 \text{ (нм)}.$$

Угол между векторами

$$\cos(\hat{\vec{a}, \vec{b}}) = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{ab}, \quad \cos(\hat{\vec{a}, \vec{b}}) = \frac{x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}}.$$

Пример. Проверить, являются ли векторы \vec{a} и \vec{b} , а также \vec{c} и \vec{d} ортогональными, если

$$\vec{a} = (1; 0; 2), \vec{b} = (4; 1; -2), \vec{c} = 2\vec{i} + 3\vec{j} + \vec{k}, \vec{d} = -\vec{j} + 3\vec{k}.$$

Для этого найдем скалярные произведения: $\vec{a} \cdot \vec{b} = 4 + 0 - 4 = 0$ и $\vec{c} \cdot \vec{d} = 0 - 3 + 3 = 0$. Следовательно, $\vec{a} \perp \vec{b}$ и $\vec{c} \perp \vec{d}$.

Векторное произведение

Векторным произведением вектора \vec{a} на вектор \vec{b} называется вектор \vec{c} , обозначаемый $\vec{a} \times \vec{b}$, который

- 1) перпендикулярен и \vec{a} и \vec{b}
- 2) $|\vec{c}| = |\vec{a}| |\vec{b}| \sin \varphi$, где φ – угол между векторами \vec{a} и \vec{b} , $0 \leq \varphi \leq \pi$;
- 3) тройка $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – правая, т. е. скончика вектора \vec{c} кратчайший поворот от вектора \vec{a} к вектору \vec{b} виден против хода часовой стрелки (рис. 2.4).

Свойства векторного произведения:

$$\vec{a} \times \vec{b} = -\vec{b} \times \vec{a}; \alpha \vec{a} \times \vec{b} = \vec{a} \times \alpha \vec{b} = \alpha(\vec{a} \times \vec{b});$$

$$(\vec{a} + \vec{b}) \times \vec{c} = \vec{a} \times \vec{c} + \vec{b} \times \vec{c}; \vec{a} \times \vec{a} = \vec{0};$$

$$\vec{a} \times \vec{b} = \vec{0} \Leftrightarrow \vec{a} \parallel \vec{b}; \text{ если } \vec{a} \text{ не параллелен}$$

\vec{b} , то $|\vec{a} \times \vec{b}|$ равен площади параллелограмма, построенного на приведенных к общему началу векторах \vec{a} и \vec{b} .

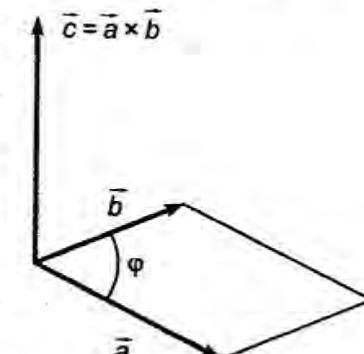


Рис. 2.4

Векторное произведение в координатах

Если $\vec{a} = x_1\vec{i} + y_1\vec{j} + z_1\vec{k}$, $\vec{b} = x_2\vec{i} + y_2\vec{j} + z_2\vec{k}$, то

$$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix}$$

Чтобы получить координаты вектора \vec{c} следует последний определитель разложить по элементам первой строки.

Пример. Пусть $A(1; 2; 1)$, $B(-2; 2; 3)$, $\vec{a} = (4; -2; 0)$. Тогда

$$A\vec{B} \times \vec{a} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -3 & 0 & 2 \\ 4 & -2 & 0 \end{vmatrix} = 4\vec{i} + 8\vec{j} + 6\vec{k}.$$

Смешанное произведение трех векторов

Определение: $\vec{a}\vec{b}\vec{c} := (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$.

Свойства смешанного произведения:

$$\vec{a}\vec{b}\vec{c} = \vec{b}\vec{c}\vec{a} = \vec{c}\vec{a}\vec{b} = -\vec{b}\vec{a}\vec{c} = -\vec{c}\vec{b}\vec{a} = -\vec{a}\vec{c}\vec{b};$$

$$\omega(\vec{a}\vec{b}\vec{c}) = \vec{a}\vec{a}\vec{b}\vec{c} = \vec{a}\vec{b}\vec{a}\vec{c}; (\vec{a} + \vec{b})\vec{c}\vec{d} = \vec{a}\vec{c}\vec{d} + \vec{b}\vec{c}\vec{d};$$

если $\vec{a} \neq \vec{0}$, $\vec{b} \neq \vec{0}$, $\vec{c} \neq \vec{0}$, то $\vec{a}\vec{b}\vec{c} = 0 \Leftrightarrow \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ компланарны.

Если векторы \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} приведены к общему началу, то $|\vec{a}\vec{b}\vec{c}| = V$ – объему параллелепипеда, построенного на этих векторах, как на сторонах.

Смешанное произведение в координатах

Если $\vec{a} = x_1\vec{i} + y_1\vec{j} + z_1\vec{k}$, $\vec{b} = x_2\vec{i} + y_2\vec{j} + z_2\vec{k}$, $\vec{c} = x_3\vec{i} + y_3\vec{j} + z_3\vec{k}$, то

$$\vec{a}\vec{b}\vec{c} = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}$$

Плоскость

Через точку $M_0(x_0; y_0; z_0)$ перпендикулярно вектору $\vec{N}(a; b; c)$ можно провести плоскость и притом только одну.

Любая точка $M(x; y; z)$ будет лежать на этой плоскости тогда и только тогда, когда $\overrightarrow{M_0M} \perp \vec{N}$. Это значит, что скалярное произведение этих векторов будет равно нулю: $a(x - x_0) + b(y - y_0) + c(z - z_0) = 0$,

или

$$ax + by + cz + d = 0,$$

где $d := -(ax_0 + by_0 + cz_0)$.

Значит, любой плоскости, проходящей через заданную точку перпендикулярно заданному вектору, соответствует *уравнение первой степени относительно x , y и z* .

Верно и обратное утверждение: любому уравнению первой степени относительно x , y и z

$$ax + by + cz + d = 0$$

соответствует плоскость. Причем коэффициенты a , b и c – соответствующие координаты вектора, который перпендикулярен плоскости. Такой вектор называют *нормалью плоскости*.

Пример. Уравнение плоскости, проходящей через начало координат параллельно плоскости $x - y + 2z - 1 = 0$, имеет вид $x - y + 2z = 0$, так как в качестве \vec{N} для искомой плоскости можно взять нормаль данной плоскости, т. е. $\vec{N} = (1; -1; 2)$.

Прямая

Через точку $M_0(x_0; y_0; z_0)$ параллельно вектору $\vec{l} = (m; p; s)$ можно провести прямую и притом только одну. Любая точка $M(x; y; z)$ пространства будет лежать на этой прямой тогда и только тогда, когда $\overrightarrow{M_0M} \parallel \vec{l}$, или

$$\frac{x - x_0}{m} = \frac{y - y_0}{p} = \frac{z - z_0}{s}.$$

Эти равенства называют *каноническими уравнениями прямой в пространстве*.

Пример. Канонические уравнения прямой, проходящей через точку $M_0(1; -1; 2)$ перпендикулярно плоскости $2x - 3z - 1 = 0$, имеют вид

$$\frac{x - 1}{2} = \frac{y + 1}{0} = \frac{z - 2}{-3},$$

так как в качестве направляющего вектора \vec{l} можно взять нормаль $\vec{N} = (2; 0; -3)$ данной плоскости.

В частности, если прямая принадлежит плоскости Oxy , ее уравнение примет вид

$$\frac{x - x_0}{m} = \frac{y - y_0}{p},$$

где вектор $\vec{l} = (m; p)$ – направляющий для этой прямой.

Из последнего уравнения можно получить:

либо

$$p(x - x_0) - m(y - y_0) = 0,$$

где вектор $\vec{N} = (p; -m)$ перпендикулярен к этой прямой;

либо

$$y - y_0 = k(x - x_0),$$

где $k := \frac{p}{m}$ – угловой коэффициент прямой на плоскости.

Задачи

1. Найти $\vec{a} \times A\vec{B}$ и $\vec{a} \cdot A\vec{B}$, если $\vec{a} = (1; 0; 1)$, $A(3; 0; 4)$, $B(1; 1; 1)$.

Ответ: $\vec{a} \times A\vec{B} = (-1; 1; 1)$; $\vec{a} \cdot A\vec{B} = -5$.

2. Найти площадь треугольника, если заданы координаты его вершин $N(3; -1; 6)$, $P(5; 1; -3)$.

Ответ: 14.

3. Задан треугольник, вершины которого $M(1; 0)$, $N(3; -1)$, $P(-1; 3)$. Найти уравнения прямых, на которых лежат высота и медиана, опущенные из вершины M .

Ответ: $x - y - 1 = 0$; $x - 1 = 0$.

4. Две непараллельные плоскости, уравнения которых

$$\begin{aligned}x + y - z + 1 &= 0; \\2x - z + 2 &= 0,\end{aligned}$$

пересекаясь, образуют прямую. Найти канонические уравнения этой прямой.

Ответ: $\frac{x}{1} = \frac{y-1}{1} = \frac{z-2}{2}$.

5. Пусть α , β , γ – углы, которые образует вектор \vec{a} с соответствующими осями координат. Тогда $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ – называют направляющими косинусами вектора \vec{a} . Доказать, что

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1.$$

6. Найти координаты точки M , делящей отрезок M_1M_2 в отношении

$$\lambda = \frac{|M_1M|}{|MM_2|},$$

если координаты концов отрезка известны: $M_1(x_1; y_1; z_1)$, $M_2(x_2; y_2; z_2)$.

Ответ: $x = \frac{x_1 + \lambda x_2}{1 + \lambda}$; $y = \frac{y_1 + \lambda y_2}{1 + \lambda}$; $z = \frac{z_1 + \lambda z_2}{1 + \lambda}$.

7. Доказать, что

$$\begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ x_2 - x_1 & y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \end{vmatrix} = 0$$

уравнение плоскости, проходящей через три точки $M_1(x_1; y_1; z_1)$, $M_2(x_2; y_2; z_2)$, $M_3(x_3; y_3; z_3)$.

8. Проверить, лежат ли четыре точки $M(1; 0; 1)$, $N(3; 1; 0)$, $P(1; -3; 7)$ и $I(1; 1; 1)$ на одной плоскости.

Ответ: нет.

9. Заданы две плоскости P и P' , уравнения которых соответственно

$$\begin{aligned}ax + by + cz + d &= 0; \\a'x + b'y + c'z + d' &= 0.\end{aligned}$$

Доказать, что

a) $P \parallel P' \Leftrightarrow \frac{a}{a'} = \frac{b}{b'} = \frac{c}{c'}$;

б) $P \perp P' \Leftrightarrow aa' + bb' + cc' = 0$.

10. Заданы плоскость, уравнение которой

$$ax + by + cz + d = 0,$$

прямая R , канонические уравнения которой

$$\frac{x - x_0}{m} = \frac{y - y_0}{p} = \frac{z - z_0}{s}.$$

Доказать, что

a) $P \parallel R \Leftrightarrow am + bp + cs = 0$;

б) $P \perp R \Leftrightarrow \frac{a}{m} = \frac{b}{p} = \frac{c}{s}$.

МОМЕНТ СИЛЫ

Моментом вектора силы (или моментом силы) \vec{F} относительно точки A

называют вектор \vec{M}_A , для которого выполняются следующие условия:

1) \vec{M}_A перпендикулярен плоскости,

на которой лежит вектор \vec{F} и точка A ;

2) $|\vec{M}_A| = |\vec{F}| \cdot p$, где p – расстояние

точки A до линии действия силы \vec{F}

(линию плечо силы \vec{F});

3) векторы \vec{AN} , \vec{AK} , \vec{M}_A образуют

прямую тройку (рис. 2.5), где N – начальная точка вектора \vec{F} ,

K – конец вектора \vec{F} .

Из этого определения следует, что

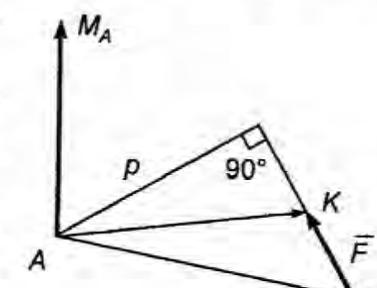


Рис. 2.5

$$\vec{M}_A = \vec{AN} \times \vec{AK}.$$

Примеры. 1. Пусть сила $\vec{F} = (4; -3; -7)$ приложена в точке $N(1; 6; 7)$. Тогда моментом этой силы относительно начала координат будет вектор $\vec{M}_O = \vec{ON} \times \vec{OK}$, где K – конец вектора \vec{F} . Найдем координаты точки K : $x_K - x_N = 4$, $y_K - y_N = -3$, $z_K - z_N = -7$, отсюда $x_K = 5$, $y_K = 3$, $z_K = 0$. Следовательно,

$$\vec{M}_O = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & 6 & 7 \\ 5 & 3 & 0 \end{vmatrix} = -2\vec{i} + 35\vec{j} - 27\vec{k}.$$

2. Пусть сила $\vec{F} = (0; 1; 1)$ приложена в точке $N(2; 2; 2)$. Тогда момент этой силы относительно точки $A(1; 1; 1)$ будет равен

$$\vec{M}_A = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{vmatrix} = -\vec{j} + \vec{k},$$

так как координаты конца вектора силы можно найти из равенства $O\vec{N} + \vec{F} = O\vec{K}$, что дает $K(2; 3; 3)$. Величина момента силы равна $|\vec{M}_A| = \sqrt{2}$, а направляющие косинусы будут равны $\cos\alpha = 0$, $\cos\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\cos\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

КООРДИНАТЫ ЦЕНТРА МАСС АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

♦ Основная идея теории активированного комплекса (переходного состояния) заключена в том, что в процессе любой химической реакции переход начальной конфигурации атомов в конечную обусловлен изменением межатомных расстояний.

Пусть, например, рассматривается реакция двухатомной молекулы XY с одним атомом Z , т. е. $XY + Z = X + YZ$. В первый момент межатомные расстояния между X , Y и Z соответственно равны r_1 и r_2 (рис. 2.6). В ходе реакции они начинают изменяться: r_1 увеличивается, а r_2 уменьшается. Тогда промежуточные расстояния между атомами активированного комплекса будут равны r'_1 и r'_2 . В более сложных молекулярных структурах изменение межатомных расстояний в реакции может повлечь изменение углов между атомами.

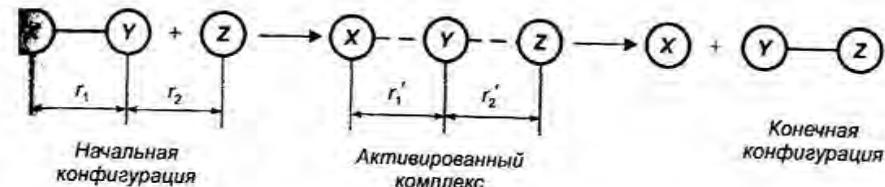


Рис. 2.6

• Рассмотрим в качестве примера [13, гл. I, §5 и гл. III, §3] реакцию



построим модель ее активированного комплекса. Для этого, считая, что атомы молекулы этилена лежат в плоскости Oxy , на основании теории активированного комплекса сделаем следующие предположения:

1) связь $C-C$ имеет длину $1,44 \text{ \AA}$, среднюю между длиной связи $C-C$ в этилене, равной $1,34 \text{ \AA}$, и длиной связи $C-C$ в образующемся свободном радикале C_2H_4Cl , равной $1,54 \text{ \AA}$; все связи $C-H$ сохраняют постоянную длину $1,07 \text{ \AA}$ (модель этилена представлена на рис. 2.7);

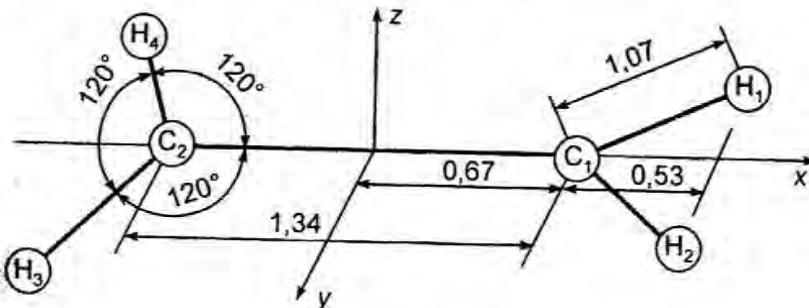


Рис. 2.7

2) углы при атоме C_1 : $\angle H_1C_1C_2 = \angle H_2C_1C_2 = \angle H_1C_1H_2 = 115^\circ$, т. е. равны среднему значению между 120° в этилене и 109° в свободном радикале C_2H_4Cl ; углы при C_2 сохраняют постоянное значение, равное 120° ;

3) атом Cl приближается к молекуле этилена в направлении, перпендикулярном плоскости этой молекулы. В активированном комплексе угол $\angle ClC_1C_2 = 100^\circ$, т. е. среднему значению между прямым углом и углом 109° в образующемся свободном радикале. Расстояние между Cl и C_1 примем равным $2,00 \text{ \AA}$, т. е. несколько больше, чем в C_2H_4Cl .

Предполагаемая конфигурация активированного комплекса реакции (2.1) изображена на рис. 2.8.

Задача. Конфигурация активированного комплекса реакции (2.1) имеет вид, изображенный на рис. 2.8. Найти координаты центра масс* активированного комплекса, если известно, что координаты центра масс любой материальной системы, состоящей из n материальных точек, вычисляются по формулам

$$x_{ci} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^n m_j x_j^{(i)} \quad (i = 1, \dots, k), \quad (2.2)$$

где $x_j^{(i)}$ – i -я координата j -й точки, в которой сосредоточена масса m_j ; $m := \sum_{j=1}^n m_j$.

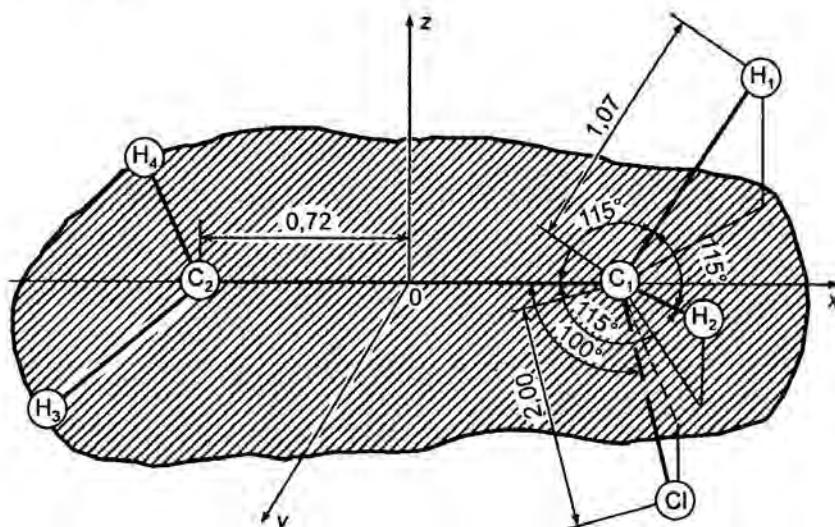


Рис. 2.8

Решение. Чтобы воспользоваться формулами (2.2), необходимо знать атомные массы и координаты атомов, входящих в конфигурацию, изображенную на рис. 2.8. Атомные массы известны:

$$M_H = 1,01; M_C = 12,01; M_{Cl} = 35,45.$$

Найдем теперь координаты атомов. Так как связь $C - C$ имеет длину 1,44 Å, то в силу того, что C_1 и C_2 находятся на оси Ox и симметричны началу координат, имеем: $C_1(0,72; 0; 0)$, $C_2(-0,72; 0; 0)$.

* Центром масс системы называют точку, которая обладает тем свойством, что ее статический момент относительно любой оси (или точки) равен статическому моменту системы относительно той же оси (или точки).

Из предположения 1 следует, что первые и третьи координаты H_1 и H_2 равны, а вторые – противоположны по знаку. Поэтому достаточно найти, например, координаты H_1 . Для этого определим длину вектора $\vec{C}_1\vec{H}_1$ и скалярные произведения $\vec{C}_1\vec{H}_1 \cdot \vec{C}_1\vec{H}_2$ и $\vec{C}_1\vec{O} \cdot \vec{C}_1\vec{H}_1$ через соответствующие координаты:

$$\begin{aligned} (x - 0,72)^2 + y^2 + z^2 &= 1,07^2; \\ (x - 0,72)^2 - y^2 + z^2 &= 1,07^2 \cos 115^\circ; \\ (x - 0,72)(-0,72) &= 1,07 \cdot 0,72 \cos 115^\circ, \end{aligned}$$

где x, y, z – координаты точки H_1 , а $\cos 115^\circ = -0,42$.

Решая эту систему, получаем координаты точек

$$H_1(1,17; -0,89; 0,41) \text{ и } H_2(1,17; 0,89; 0,41).$$

Так как атом Cl находится в плоскости Oxz , то вторая координата его равна нулю. Для нахождения же координат x и z вычислим $\vec{C}_1\vec{Cl}$, скалярное произведение $\vec{C}_1\vec{O} \cdot \vec{C}_1\vec{Cl}$ и учтем предположение 3:

$$\begin{aligned} (x - 0,72)^2 + z^2 &= 4; \\ (x - 0,72)(-0,72) &= 2 \cdot 0,72 \cos 100^\circ, \end{aligned}$$

где x и z – координаты точки Cl ; $\cos 100^\circ = -0,17$.

Из последней системы получаем $x = 1,06$, $z = -1,97$. Значит, атом хлора имеет координаты $Cl(1,06; 0; -1,97)$.

При нахождении координат H_3 и H_4 учтем, что эти атомы находятся в плоскости молекулы этилена и, следовательно, их третья координата равна нулю. Далее, учитывая предположения 1 и 2, находим $\vec{C}_2\vec{H}_4$ и скалярное произведение $\vec{C}_2\vec{H}_4 \cdot \vec{C}_2\vec{O}$:

$$\begin{aligned} (x + 0,72)^2 + y^2 &= 1,07; \\ (x + 0,72) \cdot 0,72 &= 0,72 \cdot 1,07 \cos 120^\circ, \end{aligned}$$

где x и y – координаты точки H_4 .

Из последней системы находим, что $x = -1,25$, а $y = -0,93$. Значит,

$$H_4(-1,25; -0,93; 0).$$

Так как атомы H_3 и H_4 располагаются симметрично относительно оси Ox , то

$$H_3(-1,25; 0,93; 0).$$

Полученные результаты запишем в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Координаты, Å	Атомы							Сумма масс
	C ₁	C ₂	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	Cl	
x _i	0,72	-0,72	1,17	1,17	-1,25	-1,25	1,06	—
y _i	0	0	-0,89	0,89	0,93	-0,93	0	—
z _i	0	0	0,41	0,41	0	0	-1,97	—
Атомная масса M _i	12,01	12,01	1,01	1,01	1,01	1,01	35,45	$\sum_i M_i = 63,51$

Зная координаты всех атомов активированного комплекса и их массы, можно найти координаты центра масс:

$$x_c = \frac{1}{63,51} (-0,72 \cdot 12,01 + 0,72 \cdot 12,01 + 2 \cdot 1,17 \cdot 1,01 - 2 \cdot 1,25 \cdot 1,01 + 1,06 \cdot 35,45) = 0,59;$$

$$y_c = \frac{1}{63,51} (-0,89 \cdot 1,01 + 0,89 \cdot 1,01 + 0,93 \cdot 1,01 - 0,93 \cdot 1,01) = 0;$$

$$z_c = \frac{1}{63,51} (0,41 \cdot 1,01 + 0,41 \cdot 1,01 - 1,97 \cdot 35,45) = -1,04.$$

Замечание. Во многих химических превращениях важную роль играет образование разного рода комплексов реагирующих частиц. При этом иногда необходимо знать координаты центра масс образовавшегося комплекса, чтобы осуществить параллельный перенос системы координат

$$x = X + x_0; y = Y + y_0; z = Z + z_0$$

в точку (x₀; y₀; z₀), совпадающую с центром масс. Такая необходимость возникает, например, при вычислении предэкспоненциального множителя и стерического фактора [13, гл. III, § 3], что требуется для расчета константы скорости бимолекулярной реакции.

РАСЧЕТ РАССТОЯНИЙ В ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТКАХ

◆ Представим плоскую сетку, состоящую из бесконечной совокупности узлов (точек), отображающихся друг на друга в результате смещения в одном направлении на расстояние a, в другом – на расстояние b друг от друга (рис. 2.9). Каждый из параллелограммов, входящих в структуру, изображенную на рис. 2.9, называют ячейкой, а стороны его – гранями, длины которых соответственно равны a и b. Угол между гранями обозначим через α .

В дальнейшем такую структуру будем называть *кристаллической решеткой*. Для пространственной кристаллической решетки следует добавить еще одну грань, равную c, и два угла β и γ . Это углы между третьим ребром с и соответственно ребрами a и b.

• Для определения расстояний между узлами кристаллической решетки можно воспользоваться понятием вектора и одним из правил сложения двух векторов, а именно правилом параллелограмма. Для этого ребра ячейки кристалла обозначим соответственно векторами \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} . Тогда вектор, соединяющий узлы A и B (см. рис. 2.9), будет иметь вид: $\vec{AB} = 1 \cdot \vec{a} + 2 \cdot \vec{b}$, а узлы C и D – $\vec{CD} = 3 \cdot \vec{a} + 4 \cdot \vec{b}$.

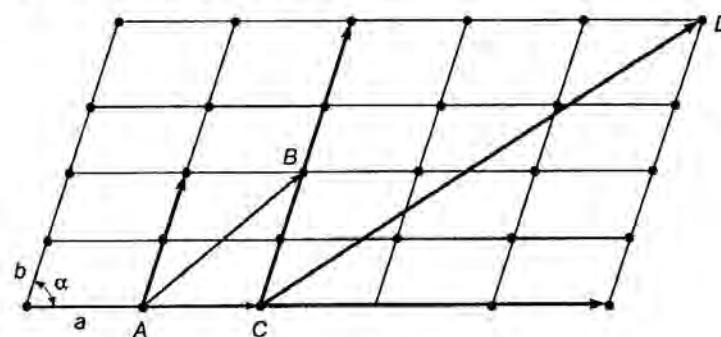


Рис. 2.9

Значит, в общем случае вектор \vec{r} , соединяющий два узла, может быть представлен для пространственной решетки в виде

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c},$$

где m, n и p – целые числа, соответствующие количеству граней a, b и c, из которых состоит каждое из слагаемых этой суммы.

Зная, что квадрат длины вектора равен скалярному произведению самого вектора на себя, а скалярное произведение двух векторов равно произведению их длин на косинус угла между ними, можно записать

$$r = |\vec{r}| = \sqrt{m^2 a^2 + n^2 b^2 + p^2 c^2 + 2npbc \cos \alpha + 2pmac \cos \beta + 2mnbc \cos \gamma}.$$

Замечание. Если кристаллическая решетка состоит из прямоугольных параллелепипедов, то

$$r = \sqrt{m^2 a^2 + n^2 b^2 + p^2 c^2},$$

так как $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и $\cos \alpha = \cos \beta = \cos \gamma = 0$.

Если, кроме того, каждая ячейка решетки – куб с ребром a, то

$$r^2 = a^2(m^2 + n^2 + p^2).$$

ЭЛЕМЕНТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИИ ОДНОЙ ПЕРЕМЕННОЙ

Понятие функции – одно из основных в современной математике. Оно прошло сложный путь развития и на каждом этапе определялось по-разному. В настоящем пособии функция будет определяться как отображение множества $E \subseteq \mathbb{R}$ на множество действительных чисел \mathbb{R} с помощью оператора (закона, правила) f .

Если множество E одномерно, функция f называется функцией одной переменной и обозначается $y = f(x)$, где $y \in \mathbb{R}$.

К элементам исследования функции одной переменной относятся выявление свойств функции, характеризующих различные ее качества.

Определение функции

Функцией $f(x)$ называется такое соотношение между множествами X и Y , когда каждому элементу $x \in X$ ставится в соответствие единственный элемент $y \in Y$.

Множество X называется областью определения функции, Y – множеством значений функции.

Функцию f можно определить как однозначное отображение множества X на множество действительных чисел:

$$f: X \rightarrow \mathbb{R}.$$

Это значит, что указано правило (закон, оператор) f , по которому $\forall x \in X$ находят соответствующее значение $y \in \mathbb{R}$.

Часто эту операцию записывают в виде

$$y = f(x).$$

Непрерывность функции

Функцию $f(x)$, заданную на множестве X , называют *непрерывной в точке* $x_0 \in X$, если существует

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f(x_0).$$

Говорят, что функция f непрерывна на X , если она непрерывна в каждой точке $x \in X$.

Пусть $X = [a; b]$. Тогда функцию называют *непрерывной справа* в точке a и *непрерывной слева* в точке b , если соответственно существуют $\lim_{x \rightarrow a+0} f(x) = f(a)$ и $\lim_{x \rightarrow b-0} f(x) = f(b)$.

Выражения $f(x_0 + 0), f(x_0 - 0)$ будут соответственно означать предел справа в точке x_0 и предел слева в точке x_0 .

Функция, определенная в точке x_0 , разрывна в этой точке, если нарушено хотя бы одно из условий:

- 1) $f(x_0 + 0), f(x_0 - 0)$ – существуют;
- 2) $f(x_0 + 0), f(x_0 - 0)$ – конечны;
- 3) $f(x_0 + 0) = f(x_0 - 0)$;
- 4) $f(x_0 + 0) = f(x_0 - 0) = f(x_0)$.

Разрывы при условиях 3) и 4) относят к первому роду, а разрывы при условиях 1) и 2) – ко второму роду.

Пример. В точке $x = 0$ для функции $f(x) = \sin \frac{1}{x}$ нарушено первое условие, для функции $f(x) = \frac{1}{x}$ – второе условие, для функции Хевисайда

$$1(x) := \begin{cases} 0, & \text{при } x < 0, \\ 1, & \text{при } x \geq 0 \end{cases}$$

третье условие, а для функции $f(x) = \frac{\sin x}{x}$ – четвертое условие.

Алгоритм получения формулы производной функции $f(x)$

1. Зафиксировать x и задать приращение Δx так, чтобы точка $x + \Delta x$ принадлежала области определения функции $f(x)$.
2. Найти значения $f(x)$ и $f(x + \Delta x)$.
3. Найти приращение функции $\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x)$.
4. Составить разностное отношение $\frac{\Delta f}{\Delta x}$.
5. Вычислить $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x}$.

Погрешность вычисления функции одной переменной

Во многих случаях интересующая экспериментатора величина y не измеряется непосредственно, а вычисляется по формуле

$$y = f(x),$$

где величина x измеряется с известной абсолютной погрешностью α_x . Это значит, что если истинное значение x есть величина x_0 , то истинное значение y_0 величины y будет равно

$$y_0 = f(x_0).$$

Ошибка в определении x

$$\varepsilon_x = x - x_0,$$

где $|\varepsilon_x| \leq \alpha_x$, приводит к следующей ошибке в отношении y :

$$\varepsilon_y = f(x + \varepsilon_x) - f(x_0).$$

Последнюю разность можно рассматривать как приращение функции f , т. е.

$$\Delta f = f(x_0 + \varepsilon_x) - f(x_0).$$

Если при этом предположить, что f имеет непрерывную производную, то

$$\Delta f \doteq df = f'(x)\Delta x,$$

где $\Delta x = x - x_0 = \varepsilon_x$.

Поэтому ошибка функции будет равна

$$f(x_0 + \varepsilon_x) - f(x_0) \doteq f'(x_0 + \varepsilon_x)\varepsilon_x.$$

Отсюда можно получить абсолютную α_y погрешность для функции f :

$$\alpha_y = |f'(x_0 + \varepsilon_x)| |\varepsilon_x|.$$

Линейная аппроксимация

Функция, имеющая на интервале $(a;b)$ непрерывную производную, называется гладкой на этом интервале. Если при этом функция $f(x)$ непрерывна и на сегменте $[a;b]$, то ее можно линейно аппроксимировать на этом сегменте, т. е. заменить функцию $f(x)$ соответствующей линейной функцией (рис. 3.1).

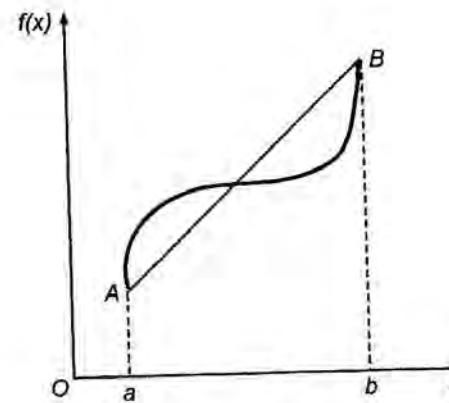


Рис. 3.1

Зная значения функции $f(x)$ в точках A и B : $f(a)$ и $f(b)$, можно построить аппроксимирующую линейную функцию

$$\frac{y - f(a)}{f(b) - f(a)} = \frac{x - a}{b - a}$$

(как уравнение прямой линии, проходящей через две точки A и B).

Откуда

$$y = f(a) + \frac{f(b) - f(a)}{b - a}(x - a),$$

т. е.

$$f(x) \cong f(a) + \frac{f(b) - f(a)}{b - a}(x - a),$$

или

$$f(x) \cong f(a) + f'(a)(x - a).$$

При этом, чем меньше промежуток $|a; b|$, тем точнее линейная функция будет аппроксимировать функцию $f(x)$.

Правило Лопитала – Бернулли

Пусть множество

$$X = (a; b] \cup [b; a) \cup ([b; a) \cup (a; b]),$$

где в первом случае $a = -\infty$, во втором – $a = +\infty$.

Тогда $\lim_{x \rightarrow a}$ означает соответственно правосторонний, левосторонний и обычный пределы при $x \rightarrow a$.

Правило. Если функции f и g дифференцируемы на X ,

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = \lim_{x \rightarrow a} g(x) = 0, \quad g'(x) \neq 0, \quad g'(x) \neq 0 \quad \forall x \in X$$

$$\text{и } \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)} = l, \text{ то и } \lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = l.$$

В этом случае говорят, что правило Лопитала – Бернулли применяется при раскрытии неопределенности вида $\left[\frac{0}{0} \right]$.

Пример.

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 x}{e^x} = 0, \text{ так как } \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f'(x)}{g'(x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2\sin x \cos x}{-e^x} = \frac{0}{-1} = 0.$$

Замечание. Правило Лопитала – Бернулли применяется и тогда, когда

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = \lim_{x \rightarrow a} g(x) = \infty.$$

В этом случае говорят, что правило Лопитала – Бернулли применяется при раскрытии неопределенности вида $\left[\frac{\infty}{\infty} \right]$.

Пример.

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{x \ln x}{(x+1) \ln(x+1)} &= l, \text{ так как } \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{f'(x)}{g'(x)} = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{\ln x + 1}{\ln(x+1) + 1} = \left[\frac{\infty}{\infty} \right] = \\ &= [\text{применим еще раз правило Лопитала – Бернулли}] = \\ &= \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{\frac{1}{x}}{\frac{1}{x+1}} = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{x+1}{x} = 1. \end{aligned}$$

Исследование функции

Исследование функции $f(x)$ включает следующие элементы.

1. Нахождение области определения I функции $f(x)$.

2. Определение четности, нечетности и периодичности функции.

Функция $f(x)$ является четной, если

$$f(-x) = f(x) \quad \forall x \in I.$$

Функция $f(x)$ является нечетной, если

$$f(-x) = -f(x) \quad \forall x \in I.$$

Функция $f(x)$ является периодической, если существует такое действительное число $T > 0$, что

$$f(x \pm T) = f(x) \quad \forall x \in I.$$

3. Нахождение асимптот функции: вертикальных

$$x = x_i (i = 1, \dots, k),$$

где x_i – точка разрыва второго рода функции $f(x)$, и невертикальных

$$y = kx + b,$$

где

$$k = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{f(x)}{x}, \quad b = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} (f(x) - kx),$$

если $I = (-\infty; +\infty)$.

Алгоритм

отыскания невертикальных асимптот

1. Вычислить $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{x}$. Если конечный предел не существует или равен бесконечности, то невертикальных асимптот нет; если же конечный предел существует, то он равен k .

2. Вычислить $\lim_{x \rightarrow \infty} (f(x) - kx)$. Если предел существует, он равен b .

3. Зная числа k и b , составить уравнение асимптоты:

$$y = kx + b.$$

Пример. $f(x) = \frac{1}{1-e^x}$, $I = (-\infty; 0) \cup (0; +\infty)$. Исследуем точку $x = 0$.

Для этого найдем

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{1-e^x} = -\infty \quad \text{и} \quad \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{1-e^x} = +\infty,$$

т. е. $x = 0$ – двухсторонняя вертикальная асимптота.

Найдем теперь

$$k = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{x(1-e^x)} = \frac{1}{\infty} = 0; \quad b = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{1}{1-e^x} = \frac{1}{-\infty} = 0; \quad b = \lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{1}{1-e^x} = \frac{1}{1-0} = 1.$$

Значит, у данной функции две невертикальные асимптоты:

$$y = 0 \text{ для } x > 0 \text{ и } y = 1 \text{ для } x < 0.$$

4. Определение промежутков монотонности функции.

5. Нахождение стационарных точек функции, которые являются корнями уравнения $f'(x) = 0$: $x_j (j = 1, \dots, k)$, и точек недифференцируемости функции: $\xi_i (i = 1, \dots, m)$.

6. Исследование на экстремум стационарных точек и точек недифференцируемости.

Пример. Для функции $f(x) = \frac{1}{1-e^x}$ производная $f'(x) = \frac{e^x}{(1-e^x)^2} > 0$.

Значит, стационарных точек и точек недифференцируемости у данной функции нет и она является возрастающей на I .

7. Определение промежутков направления вогнутости и точек перегиба графика функции.

Если $f''(x) > 0 (< 0)$ для $x \in [a;b]$, то график функции направлен вогнутостью вверх (вниз) на промежутке $[a;b]$.

Значение $x_0 \in I$ называется точкой перегиба графика функции, если в этой точке функция f имеет непрерывную производную и меняет направление вогнутости.

Замечание. Функция может менять направление вогнутости и в точках разрыва функции, и в точках недифференцируемости.

Пример. Для функции $f(x) = \frac{1}{1-e^x}$, вторая производная которой $f''(x) = \frac{e^x(1+e^x)}{(1-e^x)^3}$, имеем $f''(x) > 0$ для $x < 0$ и $f''(x) < 0$ для $x > 0$.

Следовательно, для $x < 0$ вогнутость графика функции направлена вверх, для $x > 0$ – вниз, а в точке разрыва $x=0$ функция поменяла направление вогнутости.

Правила исследования стационарных точек

Первое правило.

1. Найти $f'(x)$.

2. Составить и решить уравнение $f'(x) = 0$, корни которого $x_j (j = 1, \dots, l)$ являются стационарными точками.

3. Исследовать изменение знака $f'(x)$ при переходе через стационарную точку x_j . Если при переходе через эту точку производная меняет знак с «+» на «-», то x_j – точка локального максимума функции; если $f'(x)$ меняет знак с «-» на «+», то x_j – точка локального минимума; если же $f'(x)$ знака не меняет, то x_j – лишь стационарная точка.

Второе правило.

1. Найти $f'(x)$ и $f''(x)$.

2. Составить и решить уравнение $f'(x) = 0$, корни которого $x_j (j = 1, \dots, l)$ являются стационарными точками.

3. Определить знак второй производной в стационарной точке x_j .

Если $f''(x_j) > 0$, x_j – точка локального минимума, $f(x_j)$ – локальный минимум; если $f''(x_j) < 0$, x_j – точка локального максимума, $f(x_j)$ – локальный максимум.

Третье правило.

1. Найти $f^{(k)}(x) (k = 1, \dots, n)$.

2. Составить и решить уравнение $f'(x) = 0$, корни которого $x_j (j = 1, \dots, l)$ являются стационарными точками.

3. Найти $f^{(k)}(x) (k = 2, \dots, n)$.

Если $f''(x_j) = \dots = f^{(n-1)}(x_j) = 0$, $f^{(n)}(x_j) \neq 0$ и n – четно, то при $f^{(n)}(x_j) < 0$ x_j – точка локального максимума, при $f^{(n)}(x_j) > 0$ x_j – точка локального минимума, а при n нечетном x_j – лишь стационарная точка.

Правило исследования точек недифференцируемости.

1. Найти $f'(x)$.

2. Найти точки ξ_i разрыва $f'(x)$.

3. Исследовать точки $\xi_i (i = 1, \dots, r)$ по первому правилу.

Пример. $f(x) = x^{2/3}$, $f'(x) = \frac{2}{3}x^{-1/3}$. Значит, $x=0$ – точка недифференцируемости. Для $x > 0$ $f'(x) > 0$, а для $x < 0$ $f'(x) < 0$. Следовательно, $x=0$ – точка острого минимума функции; $f(0)=0$ – острый минимум функции.

Задачи

Применяя правило Лопиталя-Бернулли, раскрыть неопределенности (1–5).

1. $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin kx}{\sin mx}$, где $k \in \mathbb{R}$, $m \in \mathbb{R} \setminus 0$,

Ответ: k/m .

2. $\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{e^{\alpha x}}{x^k}$, где $k \in \mathbb{R}$, $\alpha \in \mathbb{R}_+$,

Ответ: $+\infty$.

3. $\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{\ln kx}{x^m}$, где $m > 0$, $k > 0$,

Ответ: 0.

4. $\lim_{x \rightarrow +0} x^p \ln x$, где $p > 0$,

Ответ: 0.

5. $\lim_{x \rightarrow +0} x \ln^p x$, где $p \geq 0$.

Ответ: 0.

Найти точки локального экстремума функций (6–11).

6. $f(x) = \frac{e^{\alpha x}}{x}$, где $\alpha \in [-1; 0] \cup (0; 1]$.

Ответ: $x_0 = 1/\alpha$ – точка max при $\alpha > 0$ и точка min при $\alpha < 0$.

7. $f(x) = \begin{cases} ax, & \forall x < 1; \\ -x + 2, & \forall x \geq 1, \text{ где } a \in [0; 1]. \end{cases}$

Ответ: $x_0 = 1$ – точка max при $a = 1$.

8. $f(\varphi) = \frac{1 - \sin \varphi}{\varphi^2}$, где $\varphi \in (0; 2\pi)$.

Ответ: $\varphi_0 = \pi$ – точка max.

9. $f(x) = \frac{(x+\alpha)(\beta-x)}{x}$, где $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$.

Ответы: $x_1 = \sqrt{-\alpha\beta}$ – точка max; $x_2 = -\sqrt{-\alpha\beta}$ – точка min.

10. $f(x) = \frac{a^{1-k}}{1-k} x^k - \frac{x}{1-k}$, где a и $k > 1$ – действительные числа.

Ответ: $x_0 = \frac{a}{k^{k-1}}$ – точка min при $a > 0$ и точка max при $a < 0$;
при $a = 0$ экстремума нет.

11. $f(x) = (x-5) \sqrt[3]{x^2}$.

Ответы: $x_0 = 2$ – точка min; $\xi = 0$ – точка острого max.

12. Исследовать на экстремум в точке $x = 0$ следующие функции:

a) $f(x) = \sin x - x + \frac{x^3}{3!}$;

б) $f(x) = \sin x - x + \frac{x^3}{3!} - \frac{x^4}{4!}$;

в) $f(x) = \cos x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!}$.

Ответы: а) экстремума нет; б) $f(0) = 0$ – max функции; в) экстремума нет.

13. Найти точки локального экстремума, точки перегиба и предел справа в точке $x = 0$ для функции $y = x^2 \ln x + 1$.

Ответы: $x_0 = e^{-\frac{1}{2}}$ – точка min; $x_1 = e^{-\frac{3}{2}}$ – точка перегиба;

предел справа равен 0.

14. Найти точки локального экстремума и точки перегиба графика функции (кривой Гаусса)

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}\right),$$

где параметры a и $\sigma > 0$ – действительные числа.

Ответ: $x_0 = a$ – точка max; $x_{1,2} = a \pm \sigma$ – точки перегиба.

15. Построить графики функции

$$f(x) = \begin{cases} 1-x, & \forall x \leq 0; \\ e^{-x}, & \forall x > 0 \end{cases}$$

и ее первой и второй производных.

Ответ: рис. 3.2.

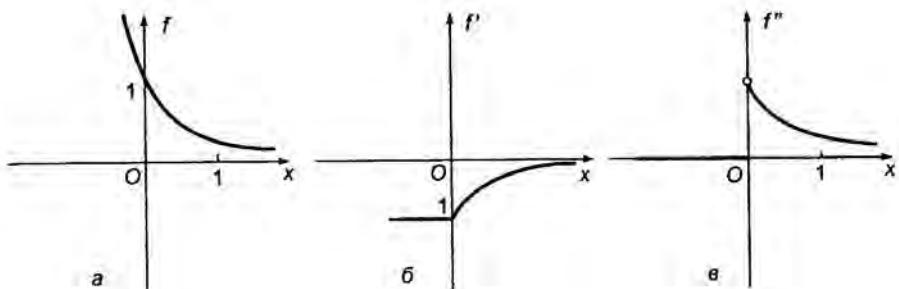


Рис. 3.2

ПОСТРОЕНИЕ ЛИНИИ РАВНОВЕСИЯ

◆ Пусть некоторое вещество M , находящееся в воздушной среде в виде паров, поглощается водой. В таком случае говорят, что вещество переходит из газовой фазы Φ_y в жидкую фазу Φ_x , где x и y – его концентрации соответственно в жидкой и газовой фазах. Понятно, что в начальный момент процесса концентрация $x = 0$. С началом растворения вещества M в воде происходит переход части его молекул в обратном направлении со скоростью, пропорциональной концентрации M в воде и на границе раздела фаз. Со временем скорость перехода вещества M в воду будет убывать, а скорость обратного перехода возрастать, причем этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока скорости перехода в обоих направлениях не станут равными. Такое состояние процесса называется *динамическим равновесием*, и при нем не будет наблюдаться изменения концентрации вещества в каждой из фаз. Устанавливающиеся при этом концентрации вещества M в контактирующих фазах Φ_x и Φ_y называются *равновесными* и находятся в определенной функциональной зависимости:

$$y = f(x),$$

график которой называется *линией равновесия*.

Закон Рауля: парциальное* давление любого компонента в парах над смесью жидкости равно произведению давлений насыщенного пара этого компонента на его мольную долю в жидкости, т. е.

$$p = Px,$$

где p – парциальное давление компонента в парах; P – давление пара чистого компонента; x – мольная доля указанного компонента в жидкости.

Таким свойством обладают, например, смесь бензола и толуола, смеси изомерных углеводородов и др.

*Парциальное давление – это давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Закон Дальтона: общее давление P паров смеси равно сумме парциальных давлений компонентов, т. е.

$$P = P_A x_A + P_B x_B, \quad (3.1)$$

где A и B – компоненты, входящие в смесь.

• Рассмотрим бинарную смесь из компонентов A и B , подчиняющихся закону Рауля, и установим связь между равновесными концентрациями компонента A в газовой и жидкой фазах.

Обозначим мольные доли компонентов A и B в жидкости соответственно через x_A и x_B .

Считая, что

$$x_A + x_B = 1, \quad (3.2)$$

запишем закон Рауля для каждого из них:

$$\begin{aligned} p_A &= P_A x_A; \\ p_B &= P_B x_B = P_B(1 - x_A). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Согласно равенству (3.1), найдем общее давление P паров смеси, учитывая при этом соотношение (3.2):

$$P = P_A + P_B(1 - x_A). \quad (3.4)$$

С другой стороны, зная общее давление P над смесью и парциальное давление легколетучего компонента A , можно определить содержание его в парах, выраженное в мольных долях:

$$y_A = \frac{p_A}{P},$$

откуда (см. формулы (3.3), (3.4))

$$y_A = \frac{P_A x_A}{P_A x_A + P_B(1 - x_A)},$$

или

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}, \quad (3.5)$$

где $\alpha := \frac{P_A}{P_B}$ и называется *относительной летучестью*.

Уравнение (3.5) выражает аналитическую связь между мольными долями легколетучего компонента в парах и в жидкости и называется *уравнением линии равновесия*.

Задача. Исследовать линию равновесия бинарной смеси из компонентов A и B , подчиняющихся закону Рауля, и построить ее график.

Решение. Запишем уравнение (3.5) в виде

$$y = \frac{x}{k_1 + k_2 x},$$

где $y := y_A, x := x_A, k_1 := \frac{1}{\alpha}, k_2 := 1 - \frac{1}{\alpha} \neq 0$, и исследуем функцию

$$f(x) = \frac{x}{k_1 + k_2 x}$$

при условии $k_1 > 0$ и $k_2 < 0$.

Область определения: $x \in (-\infty; -\frac{k_1}{k_2}) \cup (-\frac{k_1}{k_2}; +\infty)$.

Найдем пределы слева и справа в точке $x_0 := -\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \neq 0$:

$$\lim_{x \rightarrow x_0^-} \frac{x}{k_1 + k_2 x} = +\infty, \quad \lim_{x \rightarrow x_0^+} \frac{x}{k_1 + k_2 x} = -\infty.$$

Следовательно, $x = -\frac{k_1}{k_2}$ – вертикальная двухсторонняя асимптота.

Найдем невертикальные асимптоты:

$$k = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{k_1 + k_2 x} = 0, \quad b = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{x}{k_1 + k_2 x} = \frac{1}{k_2}.$$

Значит, $y = \frac{1}{k_2}$ – горизонтальная асимптота.

Так как $y' = \frac{k_1}{(k_1 + k_2 x)^2} > 0$, исследуемая функция возрастающая.

Зная вторую производную

$$y'' = \frac{-2k_1 k_2}{(k_1 + k_2 x)^3},$$

находим промежутки направления вогнутости графика функции, а именно: для

$x < -\frac{k_1}{k_2}$ вогнутость направлена вверх,

а для $x > -\frac{k_1}{k_2}$ – вниз. Так как $x > 0$

и $y > 0$ (как мольные доли), то линия равновесия бинарной смеси будет расположена в первом квадранте (рис. 3.3).

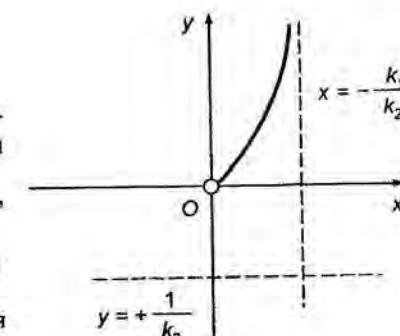


Рис. 3.3

УРАВНЕНИЕ ЛИНИИ РАБОЧИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ПРОЦЕССЕ МАССОПЕРЕДАЧИ

♦ Переход вещества M из одной фазы Φ_y в другую Φ_x (этот процесс называется *массопередачей*) возможен в случае, когда нарушено динамическое равновесие, о котором шла речь в обосновании модели в предыдущей задаче. Тогда концентрации вещества M в фазах Φ_y и Φ_x отличаются от равновесных. Такие концентрации называются *рабочими*. Зависимость между рабочими концентрациями распределляемого в фазах вещества может быть выражена функцией

$$y = \varphi(x),$$

где x и y – рабочие концентрации соответственно в фазах Φ_x и Φ_y .

График этой зависимости называют *линией рабочих концентраций*.

Рассмотрим массообменный аппарат. Основную часть его составляет полый цилиндр, в котором контактирующие потоки перемещаются в противоположных (противотоки) направлениях (рис. 3.4). Для улучшения контакта между потоками внутри цилиндра установлены так называемые тарелки a (контактные устройства различной конструкции). Перемещение потоков сопровождается процессами массообмена, которые на каждой стадии контакта протекают до состояния равновесия.

- Пусть сверху в аппарат, изображенный на рис. 3.4, поступает L_H кг/с жидкой фазы распределляемого компонента с концентрацией x_H , а снизу удаляется L_K кг/с той же фазы концентрации x_K . Кроме того, снизу в аппарат поступает G_H кг/с газовой фазы с концентрацией y_H , а сверху удаляется G_K кг/с с той же концентрацией y_K распределляемого компонента.

Требуется найти уравнение линии рабочих концентраций для процесса массопередачи, протекающего в вышеописанном аппарате.

Обозначим L кг/с жидкую и G кг/с газовую фазы для произвольного сечения аппарата, а через x и y – их соответствующие концентрации. Составим теперь уравнение материального баланса для этого сечения по распределенному компоненту:

$$G_H y_H + Lx = Gy + L_K x_K.$$

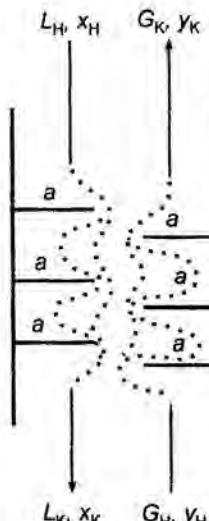


Рис. 3.4

Решая это уравнение относительно y , получаем

$$y = \frac{L}{G}x + \frac{G_H y_H - L_K x_K}{G}.$$

Последнее выражение и есть уравнение линии рабочих концентраций распределенного компонента в фазах для произвольного сечения аппарата.

Если окажется, что концентрации фаз мало зависят от высоты аппарата, то расходы фаз L и G можно с достаточной для практических целей точностью считать постоянными. В этом случае уравнение линии рабочих концентраций представляет *прямую линию* с угловым коэффициентом L/G .

Замечание. Рассмотренные выше две задачи имеют широкое практическое применение. Например, при исследовании ректификационных процессов, когда требуется произвести расчет ректификационной колонны, необходимо знать уравнения линии рабочих концентраций и линии равновесия распределенного компонента. С этой задачей и ей подобными можно ознакомиться, например, в книге [5, с. 248].

МАКСИМУМ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА

- Математическую формулу, связывающую скорость реакции с концентрациями, называют *уравнением скорости реакции* или *кинетическим уравнением*.

В общем случае вид кинетического уравнения нельзя предсказать исходя из стехиометрического уравнения реакции. Однако известен основной закон химической кинетики, который можно сформулировать так: *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторую степень, представляющую собой порядок реакции по данному компоненту*.

- В качестве примера рассмотрим тримолекулярную реакцию



Для этой реакции кинетическое уравнение в условиях практической не обратимости имеет вид

$$v = \bar{k}[\text{NO}]^2[\text{O}_2]. \quad (3.7)$$

Если ввести обозначения

$$x := \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}]_0}; y := \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0},$$

где $[\text{NO}]_0$ и $[\text{O}_2]_0$ – начальные концентрации соответственно NO и O_2 , то уравнение (3.7) можно записать так:

$$v = kx^2y, \quad (3.8)$$

где $k := \bar{k}[\text{NO}]_0[\text{O}_2]_0$

Подробно вопрос о построении кинетических уравнений изложен в учебнике [13, с. 44, 131].

Задача 1. Установить, при каком процентном содержании кислорода в газовой смеси скорость окисления оксида азота будет максимальной.

Решение. Концентрации NO и O₂ в уравнении (3.8) удобно выразить в объемных процентах. Тогда $x + y = 100$ и кинетическое уравнение примет вид

$$v = k(100x^2 - x^3). \quad (3.9)$$

Таким образом, задача состоит в том, чтобы найти максимум функции (3.9).

Для ее решения воспользуемся вторым правилом исследования стационарных точек, т. е. найдем

$$v' = k(200x - 3x^2) \text{ и } v'' = k(200 - 6x);$$

составим уравнение

$$200x - 3x^2 = 0,$$

решив которое, получим стационарные точки $x_1 = 0, x_2 = 200/3$.

Найдем теперь знак второй производной в стационарных точках:

$$\begin{aligned} v''(0) &= 200k > 0; \\ v''(200/3) &= k(200 - 400) < 0, \end{aligned}$$

так как $k > 0$.

Значит, $x_2 = 200/3$ – точка максимума функции (3.9) и поэтому $y_2 = 100 - 200/3 = 33,3$ – максимальная концентрация O₂ (рис. 3.5).

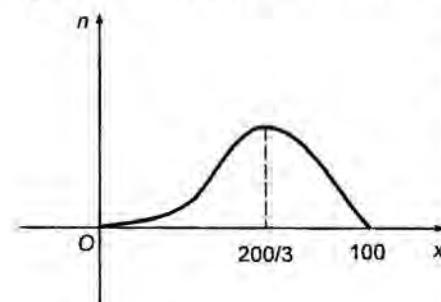


Рис. 3.5

можно в определенном диапазоне температур.

Задача 2. Пусть в газовой смеси, помимо оксида азота и кислорода, содержатся и другие компоненты, не принимающие участия в химической

реакции (инертные вещества). Определить, при каком стехиометрическом отношении $y:x$ скорость окисления, протекающего по формуле (3.6), будет максимальной.

Решение. Обозначим через z концентрации компонентов газа, не принимающих участия в реакции, а через x и y – концентрации соответственно NO и O₂.

В этом случае $x + y + z = 100$, $y = 100 - x - z$ и соотношение (3.8) примет вид

$$v = kx^2(100 - x - z),$$

или

$$v = k((100 - z)x^2 - x^3). \quad (3.10)$$

Находим

$$v' = k(2(100 - z)x - 3x^2), \quad v'' = k(2(100 - z) - 6x),$$

определяем стационарные точки

$$x_1 = 0, x_2 = 2/(100 - z)$$

и знаки второй производной в этих точках:

$$v''(0) = 2k(100 - z) > 0, \quad v''(2/(100 - z)) = -2k(100 - z) < 0.$$

Значит, x_1 – точка локального минимума, а x_2 – точка локального максимума функции (3.10). Отсюда

$$y : x = \frac{1}{3}(100 - z) : \frac{2}{3}(100 - z) = 0,5.$$

Вывод. Максимальная скорость окисления оксида азота кислородом будет иметь место при концентрации кислорода в смеси вдвое меньшей, чем концентрация оксида азота, вне зависимости от того, присутствуют ли в смеси другие компоненты, не принимающие участия в реакции, и в каких количествах.

Задача 3. Пусть газ, состоящий из оксида азота и инертного газа, смешивают с воздухом, концентрация кислорода в котором составляет 20,8 %. Определить, какой объем воздуха необходимо добавить к объему оксида азота, чтобы обеспечить максимальную скорость окисления последнего.

Решение. Пусть a и b – объемные доли в смеси соответственно оксида азота и других инертных газов, т. е. $a + b = 1$. Тогда, если добавленный объем воздуха обозначить через x , то концентрации NO и O₂ соответственно будут равны

$$[\text{NO}] = \frac{a}{1+x}, [\text{O}_2] = \frac{0,208x}{1+x}.$$

Подставляя эти концентрации в уравнение (3.8), получаем

$$v = 0,208ka^2 \frac{x}{(1+x)^3}. \quad (3.11)$$

Для определения значения x , при котором скорость окисления v имеет максимум при заданном a , находим первую производную от v по x :

$$v' = 0,208ka^2 \frac{1-2x}{(1+x)^4},$$

и определяем стационарную точку $x = 0,5$. Применив первое правило исследования стационарных точек, устанавливаем, что $x = 0,5$ – точка локального максимума функции (3.11).

Вывод. При добавлении к одному объему исходного газа 0,5 объема воздуха состав газовой смеси будет удовлетворять условию максимальной скорости окисления NO. Соответствующая при этом концентрация кислорода в смеси будет равна $\frac{0,208 \cdot 0,5}{1+0,5} = 0,0693$, т. е. 6,93 %. При такой концентрации кислорода будет достигаться максимальная скорость реакции на протяжении всего процесса окисления.

АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

♦ Реакция, на которую оказывает катализитическое действие какой-либо из ее продуктов, называется *автокаталитической*. Для нее характерно, что процесс идет при переменной возрастающей концентрации катализатора. Как следствие скорость автокаталитической реакции в начале процесса возрастает, а затем в результате падения концентрации исходного вещества начинает убывать.

• Рассмотрим простейшую автокаталитическую реакцию. Сделаем вначале следующие допущения:

1) в начальный момент времени в системе присутствует некоторое незначительное количество продукта реакции;

2) скорость образования продукта реакции пропорциональна произведению концентраций исходного вещества A и продукта реакции B в степенях, соответствующих порядку реакции по этим реагентам.

Если коэффициент пропорциональности (т. е. константу скорости реакции) обозначить через $k > 0$, то, согласно допущению 2, можно получить

$$v = k[A]^n[B]^m, \quad (3.12)$$

где n и m – действительные положительные числа, означающие порядок реакций соответственно вещества A и B .

Для удобства введем обозначения:

$a := [A]$, $b := [B]$; $a_0 := [A]_0$ – начальная концентрация вещества A ; $b_0 := [B]_0$ – начальная концентрация вещества B ; x – прирост вещества B , т. е. $x = b - b_0$. Он равен убыли вещества A , т. е. $x = a_0 - a$. Значит,

$$\begin{aligned} a &= a_0 - x; \\ b &= b_0 + x. \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в равенство (3.12), получаем

$$v = k(a_0 - x)^n(b_0 + x)^m. \quad (3.13)$$

Итак, математической моделью автокаталитической реакции является кинетическое уравнение (3.13), где $k > 0$ – константа скорости реакции; x – прирост концентрации продукта реакции; a_0 – начальная концентрация исходного вещества; b_0 – начальная концентрация продукта реакции (заготовка).

Задача. Установить, при каком количестве изменяющегося исходного вещества A скорость образования продукта реакции начнет убывать, если известно, что скорость автокаталитической реакции описывается уравнением (3.13).

Решение. Чтобы найти условие убывания скорости превращения вещества A , определим локальный экстремум функции v . Для этого найдем производную функции v :

$$v' = k(-n(a_0 - x)^{n-1}(b_0 + x)^m + m(b_0 + x)^{m-1}(a_0 - x)^n)$$

и приравняем ее к нулю, учитывая, что $k \neq 0$:

$$(a_0 - x)^{n-1}(b_0 + x)^{m-1}(m(a_0 - x) - n(b_0 + x)) = 0.$$

Так как $x = -b_0$ не соответствует смыслу задачи, а $x = a_0$ соответствует начальному состоянию процесса, то стационарную точку x_0 получаем при решении уравнения

$$m(a_0 - x) - n(b_0 + x) = 0,$$

т. е.

$$x_0 = \frac{ma_0 - nb_0}{n+m}.$$

Исследуем ее на экстремум. Для этого найдем вторую производную

$$\begin{aligned} v'' = k &\left((n-1)n(a_0 - x)^{n-2}(b_0 + x)^m - nm(b_0 + x)^{m-1}(a_0 - x)^{n-1} + \right. \\ &\left. + m(m-1)(b_0 + x)^{m-2}(a_0 - x)^n - nm(b_0 + x)^{m-1}(a_0 - x)^{n-1} \right) \end{aligned}$$

и упростим полученное выражение следующим образом:

$$v'' = k(a_0 - x)^{n-2}(b_0 + x)^{m-2} \times \\ \times (n(n-1)(b_0 + x)^2 - 2mn(b_0 + x)(a_0 - x) + m(m-1)(a_0 - x)^2) \quad (3.14)$$

Определим теперь знак $v''(x_0)$. С этой целью найдем

$$a_0 - x_0 = a_0 - \frac{ma_0 - nb_0}{n+m} = \frac{n(a_0 + b_0)}{n+m} > 0;$$

$$b_0 + x_0 = b_0 + \frac{ma_0 - nb_0}{n+m} = \frac{m(a_0 + b_0)}{n+m} > 0;$$

$$(a_0 - x_0)(b_0 + x_0) = \frac{nm(a_0 + b_0)^2}{(n+m)^2} > 0$$

и

$$n(n-1)(b_0 + x_0)^2 - 2nm(b_0 + x_0)(a_0 - x_0) + m(m-1)(a_0 - x_0)^2 = \\ = \frac{(a_0 + b_0)^2}{(n+m)^2} (m^2n(n-1) - 2m^2n^2 + mn^2(m-1)) = \\ = \frac{(a_0 + b_0)^2 nm}{(n+m)^2} (m(n-1) - 2nm + n(m-1)) = \\ = \frac{nm(a_0 + b_0)^2}{(n+m)^2} (nm - m - 2nm + nm - n) = \frac{nm(a_0 + b_0)^2}{n+m} < 0.$$

Итак, все множители, кроме одного, в правой части равенства (3.14) больше нуля. Следовательно, $v''(x_0) < 0$. Это означает, что при малых значениях B_0 скорость образования вещества B начнет убывать, если будет израсходовано $\frac{m}{n+m}$ частей исходного вещества A_0 .

В частности, если $n = m = 1$, т. е. реакции первого порядка, скорость начнет убывать при израсходовании половины вещества A_0 , а если $n = 1$, $m = 2$ – при $2/3$ вещества A_0 .

Замечание. Рассматриваемая здесь задача в учебнике [13, с. 282] решается иначе, а именно путем исследования точки перегиба кинетической кривой, являющейся решением обыкновенного дифференциального уравнения. Однако такой метод применяют в том случае, когда требуется установить *момент времени*, после которого начинается спад скорости образования продукта реакции, или когда требуется найти *константу скорости реакции* k , или когда B_0 нельзя считать *малым* по сравнению с A_0 . Во всех этих случаях необходимо, чтобы функция, описывающая изучаемый процесс, содержала явно время t . Уравнение кинетической кривой как раз и является такой функцией.

Все эти случаи и некоторые другие примеры рассмотрены в учебнике [13].

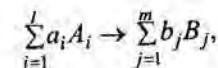
УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА

• Константа скорости химической реакции в большинстве случаев резко возрастает с ростом температуры (как правило, в 2–3 раза при повышении температуры на 10°C вблизи комнатной температуры). Температурная зависимость константы скорости элементарной реакции во многих случаях хорошо описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.15)$$

где T – абсолютная температура; E – аррениусовая энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – константа (так называемый аррениусовый множитель).

Поскольку значения концентраций мало зависят от температуры, то скорость химической реакции, описывающейся общим стехиометрическим уравнением



зависит от температуры следующим образом:

$$v = k_0 \exp\left(-\frac{E}{TR}\right) [A_1]^{a_1} [A_2]^{a_2} \cdots [A_l]^{a_l},$$

или

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где

$$v_0 := k_0 [A_1]^{a_1} [A_2]^{a_2} \cdots [A_l]^{a_l}.$$

Задача 1. Исследовать и построить график константы скорости реакции как функции, зависящей от энергии активации E , т. е.

$$k(E) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \text{ где } E \geq 0.$$

Решение. Отметим прежде всего, что функция $k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ в уравнении Аррениуса всегда положительна, так как $k_0 > 0$ и

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) > 0.$$

При $E = 0$ константа скорости реакции $k(0) = k_0$. С ростом E величина $k(E)$ уменьшается и

$$\lim_{E \rightarrow +\infty} k_0 e^{-E/RT} = 0.$$

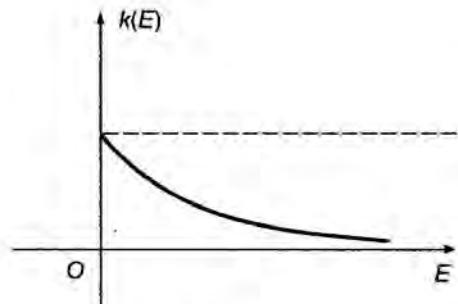


Рис. 3.6

Задача 2. Исследовать и построить график константы скорости реакции как функции температуры T , т. е.

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.16)$$

Решение. Отметим, что при $T = 0$ функция (3.16) не определена, но предел справа существует и равен нулю, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow +0} k_0 e^{-E/RT} = k_0 e^{-\infty} = 0.$$

Так как

$$k'(T) = k_0 \frac{E}{RT^2} e^{-E/RT} > 0,$$

то функция (3.16) монотонно возрастает и

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} k_0 e^{-E/RT} = k_0 e^0 = k_0.$$

Значит, $k_0 e^{-E/RT} < k_0$ при всех значениях T .

Так как

$$k''(T) = k_0 \left(\frac{2E}{RT^3} e^{-E/RT} + \frac{E}{RT^2} e^{-E/RT} \frac{E}{RT^2} \right) = k_0 e^{-E/RT} \frac{E}{RT^3} \left(-2 + \frac{E}{RT} \right),$$

то в точке $T_0 = \frac{E}{2R}$ график функции (3.16) меняет направление вогнутости, т. е. на интервале $(0; \frac{E}{2R})$ вогнутость направлена вверх, а на интервале $(\frac{E}{2R}; +\infty)$ — вниз. Прямая $k = k_0$ — горизонтальная асимптота (рис. 3.7).

Так как

$$k'(E) = k_0 \left(-\frac{1}{RT} \right) e^{-E/RT} < 0;$$

$$k''(E) = k_0 \left(\frac{1}{RT} \right)^2 e^{-E/RT} > 0,$$

то функция $k_0 e^{-E/RT}$ монотонно убывает и вогнутость ее графика направлена вверх (рис. 3.6).

Задача 2. Исследовать и построить график константы скорости реакции как функции температуры T , т. е.

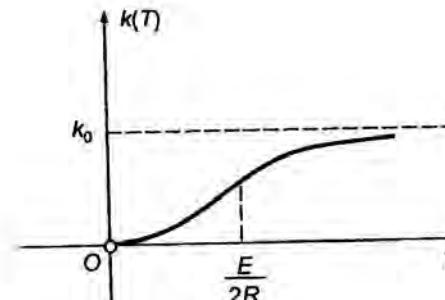


Рис. 3.7

Задача 3. Влияние температуры на скорость реакции в некоторых случаях удобно характеризовать температурным коэффициентом γ , представляющим собой отношение константы скорости реакции $k(T+10)$ при температуре $T+10$ к константе скорости реакции при температуре T , т. е.

$$\gamma := \frac{k(T+10)}{k(T)}.$$

Проанализировать, как влияют температура и энергия активации на температурный коэффициент γ .

Решение. Из уравнения Аррениуса (3.15) следует, что

$$\frac{k(T+10)}{k(T)} = \exp\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{R(T+10)}\right)$$

где

$$\frac{E}{RT} - \frac{E}{R(T+10)} = \frac{E(T+10-T)}{RT(T+10)} = \frac{10E}{RT(T+10)}.$$

Значит,

$$\gamma = \exp \frac{10E}{RT(T+10)}.$$

Отсюда следует, что температурный коэффициент скорости реакции экспоненциально растет как с увеличением энергии активации E , так и с уменьшением температуры T .

Замечание. Если уравнение Аррениуса (3.15) прологарифмировать:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

и ввести обозначения

$$y := \ln k, \quad x := \frac{1}{T}, \quad b := \ln k_0, \quad m := \frac{E}{R},$$

где b и m – константы, то зависимость между логарифмом константы скорости реакции и величиной, обратной температуре, носит линейный характер:

$$y = mx + b.$$

Такая зависимость дает возможность по экспериментальным данным находить k и E/R при помощи метода наименьших квадратов (см. гл. 6).

В свою очередь, нелинейный ход $\ln k$, $1/T$ -зависимости свидетельствует о сложном характере протекающего процесса, т. е. константа скорости в таком случае является эффективной и относится более чем к одной стадии реакции.

Приближенное решение конечных уравнений

Для нахождения приближенных корней уравнения

$$f(x) = 0 \quad (3.17)$$

предварительно производят исследование функции $f(x)$, цель которого *отделение корней уравнения* (3.17), т. е. построение сегментов $[a^{(i)}; b^{(i)}]$ ($i = 1, \dots, k$), на каждом из которых находится только один корень уравнения.

Если на сегменте $[a^{(i)}; b^{(i)}]$ функция $f(x)$ непрерывна, монотонна и меняет знак, т. е. $f(a^{(i)}) \cdot f(b^{(i)}) < 0$, то на этом сегменте находится только один корень уравнения (3.17).

Алгоритм отделения корней конечного уравнения $f(x) = 0$

1. Найти промежутки непрерывности функции $f(x)$.
2. Найти промежутки монотонности функции $f(x)$.
3. На сегменте $[a; b]$, где функция $f(x)$ непрерывна и монотонна, определить знаки $f(a)$ и $f(b)$.
4. Определить стационарные точки функции $f(x)$, а также точки недифференцируемости функции $f(x)$ и проверить, не являются ли они корнями данного уравнения.

Укажем здесь три метода приближенного решения конечного уравнения* (3.17): метод половинного деления (или метод направленного перебора), метод хорд и метод касательных (или метод Ньютона).

Метод половинного деления

Обозначим $x_0 := a^{(i)}$, $x_1 := b^{(i)}$.

Если x_0 и x_1 таковы, что $f(x_0) \cdot f(x_1) < 0$, то, полагая

$$x_2 := \frac{x_0 + x_1}{2},$$

* Уравнение $f(x) = 0$ называют конечным, если его решением является число.

вычисляют $f(x_2)$. Если $f(x_2) = 0$, то корень найден точно. В противном случае из сегментов $[x_0; x_2]$ и $[x_2; x_1]$ выбирают тот, на концах которого f принимает значения разных знаков, и проделывают аналогичную операцию. Процесс продолжают до получения требуемой точности.

Метод хорд

Метод хорд состоит в том, что, имея приближенные значения корня (a_i – с недостатком, а b_i – с избытком), в качестве следующего приближения к корню уравнения берут точку пересечения с сегментом $[a_i; b_i]$ хорды, стягивающей концы дуги графика функции f , которая соответствует сегменту $[a_i; b_i]$ (рис. 3.8). В этом методе один из концов сегмента, на котором находится корень, закрепляют. При этом закрепляют правый его конец, если $f''(x) > 0$, и левый, если $f''(x) < 0$.

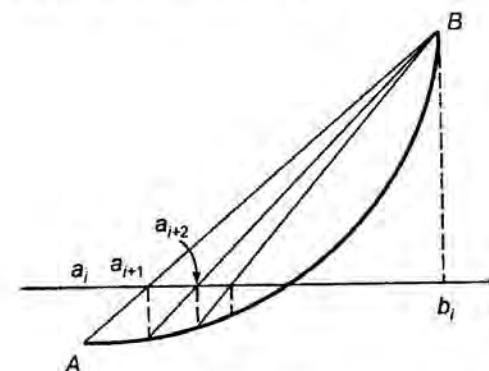


Рис. 3.8

При закреплении правого конца сегмента, т. е. $b_i = b$, точку пересечения a_{i+1} хорды с сегментом находят из уравнения хорды

$$\frac{y - f(a_i)}{f(b) - f(a_i)} = \frac{x - a_i}{b - a_i},$$

а именно:

$$a_{i+1} = a_i - \frac{f(a_i)}{f(b) - f(a_i)}(b - a_i), \quad i = 1, 2, \dots$$

При закреплении левого конца сегмента, т. е. $a_i = a$, точку пересечения b_{i+1} хорды с сегментом находят из уравнения хорды

$$\frac{y - f(b_i)}{f(a) - f(b_i)} = \frac{x - b_i}{a - b_i},$$

а именно:

$$b_{i+1} = b_i - \frac{f(b_i)}{f'(b_i)}(a - b_i), \quad i = 1, 2, \dots$$

Метод касательных (метод Ньютона)

Пусть на сегменте $[a_i; b_i]$, концы которого – приближенные значения корня (a_i – значение корня с недостатком, b_i – с избытком), функция f такова, что $f'(x) > 0$ и $f''(x) > 0 \quad \forall x \in [a_i; b_i]$. Тогда в качестве следующего приближения b_{i+1} к корню уравнения берут точку пересечения с отрезком $[a_i; b_i]$ полукасательной, проведенной в точке B (рис. 3.9).

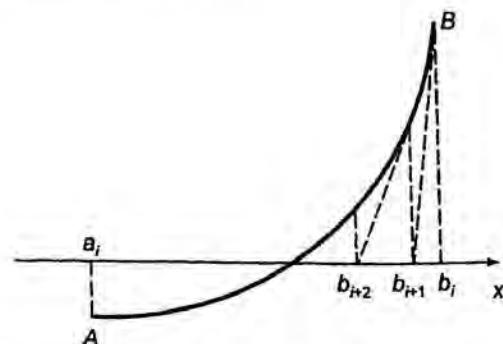


Рис. 3.9

Находим эту точку из уравнения полукасательной

$$y = f(b_i) + f'(b_i)(x - b_i);$$

$$b_{i+1} = b_i - \frac{f(b_i)}{f'(b_i)}, \quad i = 1, 2, \dots$$

Замечание 1. Метод хорд и метод касательных можно применять одновременно и получать в итоге приближенные значения корня с недостатком и избытком.

Замечание 2. Корень уравнения

$$f(x) = 0$$

может находиться также в стационарных точках (рис. 3.10, а) и в точках недифференцируемости функции (рис. 3.10, б).

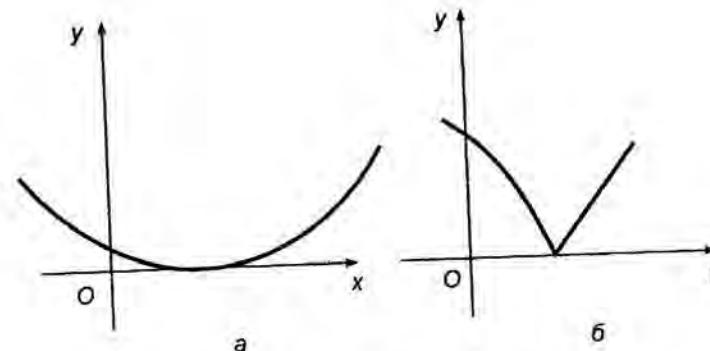


Рис. 3.10

Алгоритм приближенного решения конечного уравнения $f(x) = 0$ методом хорд и методом касательных

1. Отделить корни уравнения.
2. На сегменте $[a; b]$, где находится только один корень уравнения, по знаку $f'(x)$ определить характер монотонности функции $f(x)$.
3. На сегменте $[a; b]$, где находится только один корень уравнения, по знаку $f''(x)$ определить направление вогнутости графика функции $f(x)$.
4. Для метода хорд установить, какой конец сегмента $[a; b]$ следует закрепить, чтобы найти значение корня по этому методу с недостатком (избытком).
5. Для метода касательных установить, в какой точке дуги, соответствующей сегменту $[a; b]$, следует проводить полукасательную, чтобы найти значение корня по этому методу с избытком (недостатком).
6. Метод хорд и метод касательных можно повторить, если для корня не получена требуемая точность.

Замечание. Компьютерные программы реализации рассмотренного алгоритма см. в приложении 2.

Пример. $x^3 + 2x^2 - 8 = 0$.

Функция $f(x) = x^3 + 2x^2 - 8$ определена для всех значений x .

Найдем $f'(x) = 3x^2 + 4x$ и определим стационарные точки:

$$x_1 = -4/3, \quad x_2 = 0.$$

Значит, на $(-\infty; -4/3]$ функция возрастает, на $[-4/3; 0]$ убывает, и на $[0; +\infty)$ снова возрастает.

Так как в точке локального максимума функция отрицательна, то корень может находиться на промежутке $[0; +\infty)$, где функция непрерывна и монотонно возрастает. Вычислим $f(0) = -8$, $f(1) = -5$, $f(2) = +8$. Значит, корень находится на отрезке $[1; 2]$.

Методом половинного деления вычислим $f(1,5) = 3,375 + 4,5 - 8 = -0,125$. Так как значение $f(1) < f(1,5)$, возьмем $x = 1,6$ и вычислим значение $f(1,6) = 4,096 + 5,12 - 8 = 1,216$. Следовательно, корень принадлежит сегменту $[1,5; 1,6]$.

Применим к этому сегменту метод хорд и метод касательных, учитывая, что здесь $f'(x) > 0$ и $f''(x) > 0$: по методу хорд

$$a_2 = 1,5 - \frac{-0,125 \cdot 0,1}{1,216 + 0,125} = 1,509;$$

по методу касательных

$$b_2 = 1,6 - \frac{1,216}{14,08} = 1,6 - 0,09 = 1,51.$$

Итак, значение корня найдено с точностью 10^{-2} .

ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ОПИСЫВАЕМЫЕ НЕЛИНЕЙНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ

◆ С нелинейными уравнениями в химии встречаются прежде всего при описании сложных равновесий. Дело в том, что описание такого рода основано на совместном решении уравнений, отражающих, с одной стороны, закон действующих масс, а с другой – требование поддержания материального баланса (а также сохранения электронейтральности, если речь идет об ионных равновесиях).

• Поскольку для уравнения химической реакции

$$\sum_i a_i A_i = \sum_j \beta_j B_j$$

закон действующих масс выражается следующим образом:

$$k = \frac{\prod_{j=1}^m [B_j]^{\beta_j}}{\prod_{i=1}^n [A_i]^{\alpha_i}}$$

(здесь и далее квадратные скобки означают концентрацию), то несмотря на то, что уравнения материального баланса всегда линейны, системы уравнений, описывающие равновесия, оказываются, как правило, нелинейными. Однако их решение находят путем сведения системы за счет ряда подстановок к соответствующему, как правило, нелинейному уравнению от одной переменной вида

$$f(x) = 0,$$

которое в свою очередь решается с помощью какого-либо численного метода.

Задача 1. Определить pH 0,1M водного раствора ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты $k_D = 1,75 \cdot 10^{-5}$, константа диссоциации воды $k_W = 10^{-14}$.

Решение. Устанавливающиеся в растворе равновесные концентрации уксусной кислоты в ионизированном состоянии ($[\text{CH}_3\text{COO}^-]$) и неионизированном состоянии ($[\text{CH}_3\text{COOH}]$), а также концентрация протонов ($[\text{H}^+]$) и ионов гидроксила ($[\text{OH}^-]$) связаны между собой константами равновесия k_D и k_W :

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = k_D; \quad (3.18)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = k_W. \quad (3.19)$$

Поскольку соль CH_3COONa диссоциирует полностью, т. е. концентрация ионов натрия равна концентрации соли $C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$, то условие электронейтральности будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{H}^+] + C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3.20)$$

здесь $C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ – концентрация уксуснокислого натрия в растворе). Уравнение материального баланса в этом случае примет вид

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]. \quad (3.21)$$

Подставив уравнение (3.21) в уравнение (3.20) и исключив $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и $[\text{OH}^-]$ с помощью уравнений (3.18) и (3.19), найдем

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{k_W k_D}{k_D + [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \right)^{1/2}. \quad (3.22)$$

Откуда, используя уравнение электронейтральности (3.20) для исключения $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, получаем

$$[\text{H}^+] + (k_D + C_{\text{CH}_3\text{COONa}})[\text{H}^+]^2 - k_W[\text{H}^+] - k_W k_D = 0,$$

или, подставив числовые значения констант,

$$[\text{H}^+]^3 + (1,75 \cdot 10^{-5} + 0,1)[\text{H}^+]^2 - 10^{-14}[\text{H}^+] - 10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Это уравнение – кубическое. Значит, оно имеет три корня. По смыслу задачи все отрицательные корни этого уравнения, если они есть, отбрасываются, так как $[\text{H}^+] > 0$.

Чтобы выяснить характер корней этого уравнения, необходимо исследовать соответствующую функцию

$$f(x) = x^3 + ax^2 + bx + c,$$

где

$$x := [\text{H}^+]; a := 1,75 \cdot 10^{-5} + 0,1 > 0; b := -10^{-14}; c := -10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Найдем

$$f'(x) = 3x^2 + 2ax + b \text{ и } f''(x) = 6x + 2a$$

и определим стационарные точки:

$$x_{1,2} = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 - 3b}}{3},$$

$$\text{где } a^2 - 3b = (1,75 \cdot 10^{-5} + 0,1)^2 + 3 \cdot 10^{-14} > a^2.$$

Следовательно, все стационарные точки отрицательны. По виду производной $f'(x)$ можно сказать, что для $x < x_1$ функция $f(x)$ возрастает, для $x \in [x_1; x_2]$ – убывает, а для $x > x_2$ опять возрастает. Но $f(0) < 0$, а $f(1) > 0$. Значит, у функции $f(x)$ есть только один положительный корень и он находится на интервале $(0; 1)$.

Так как на этом интервале $f'(x) > 0$ и $f''(x) > 0$, то функция $f(x)$ – возрастающая и ее график направлен вогнутостью вверх. Следовательно, метод хорд будет давать значение корня с недостатком, а метод Ньютона – с избытком.

Так как при $x = 10^{-7}$ (ситуация, когда гидролиза нет вообще) $f(10^{-7}) = 10^{-15} > 0$, то вместо $(0; 1)$ возьмем $[0; 10^{-7}]$ и, применив к нему метод хорд и метод Ньютона (см. приложение 2), получим

$$a_1 = 1,75 \cdot 10^{-14}; b_1 = 5,51 \cdot 10^{-8}.$$

Повторное применение этих методов дает значение концентрации $[\text{H}^+] = 1,64 \cdot 10^{-9}$. Это единственный положительный корень и он лежит в интересующем нас диапазоне значений концентрации ионов водорода: $10^{-7} \div 10^{-13}$ (величина $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ означает, что гидролиз отсутствует, а 10^{-13} – крайний случай, соответствующий 0,1 М раствору сильного основания). Значит,

$$\text{pH} = -\lg(1,64 \cdot 10^{-9}) = 8,78.$$

Слабощелочная реакция раствора CH_3COONa является результатом гидролиза слабой кислоты CH_3COOH .

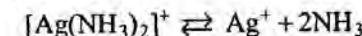
Замечание. Отметим, что поскольку $k_D \ll [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, а $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ можно считать мало отличающейся от $C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$, то уравнение (3.22) может быть упрощено:

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{k_W k_D}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} \right)^{1/2},$$

без существенных потерь в точности определения величины pH.

Задача 2. Определить концентрацию ионов Ag^+ в 0,01 М растворе аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, характеризующегося константой нестабильности $K = 6,8 \cdot 10^{-8}$.

Решение. В результате диссоциации комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в растворе устанавливается равновесие:



В этом случае константа нестабильности комплекса K выразится следующим образом:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

Обозначив через x концентрацию ионов серебра, получим

$$\frac{x \cdot (2x)^2}{0,01 - x} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Это соотношение может быть сведено к следующему нелинейному уравнению:

$$4x^3 + 6,8 \cdot 10^{-8}x - 6,8 \cdot 10^{-10} = 0, \quad (3.23)$$

в котором функция

$$f(x) = 4x^3 + 6,8 \cdot 10^{-8}x - 6,8 \cdot 10^{-10}$$

определенна на $(-\infty; +\infty)$, а $f'(x) = 12x^2 + 6,8 \cdot 10^{-8} > 0$.

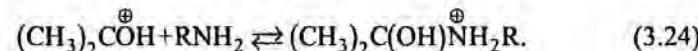
Значит, функция $f(x)$ – монотонно возрастающая.

Так как $f(0) < 0$, а $f(1) > 0$, то единственный действительный корень находится на промежутке $[0; 1]$.

Применяя известные итерационные методы решения уравнения (3.23), получим, что в качестве корня этого уравнения можно взять значение с недостатком: $x = 5,4 \cdot 10^{-4}$.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

♦ Рассмотрим начальную стадию конденсации карбонильного соединения с первичными аминами RNH_2 , где R – углеводородный радикал. В присутствии кислоты стехиометрическое уравнение этого процесса, когда в качестве карбонильного соединения взят ацетон, имеет вид



Отсюда следует, что скорость реакции v пропорциональна произведению концентраций протонированного ацетона и первичного амина RNH_2 , т. е.

$$v = k[(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{COH}}] \cdot [\text{RNH}_2] \quad (3.25)$$

• Для получения зависимости скорости реакции от концентрации протонов $[\text{H}^+]$ примем, что исходные концентрации реагентов равны 1 моль/л.

Кроме того, для упрощения дальнейших преобразований введем следующие обозначения:

$$A = [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]; \quad \text{AH} = [(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{COH}}];$$

$$B = [\text{RNH}_2]; \quad \text{BH} = [\overset{\oplus}{\text{RNH}_3}];$$

В этом случае выражение (3.25) примет вид

$$v = k \text{AH} \cdot \text{B}, \quad (3.26)$$

где множители AH и B выразим через H^+ , ионное произведение воды

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3.27)$$

и константы основности первичного амина и ацетона, которые обозначим соответственно через K_B и K'_B .

По определению, для константы основности первичного амина справедливо:

$$K_B = \frac{\text{BH}[\text{OH}^-]}{\text{B}},$$

где $\text{BH} + \text{B} = 1$. Тогда

$$K_B = \frac{(1-\text{B})[\text{OH}^-]}{\text{B}},$$

или, учитывая соотношение (3.27), получаем окончательно

$$K_B = \frac{(1-\text{B})K_W}{\text{B}[\text{H}^+]}.$$

Решая последнее уравнение относительно B, находим

$$\text{B} = \frac{1}{1 + (K_B/K_W)[\text{H}^+]}. \quad (3.28)$$

По определению константы основности ацетона

$$K'_B = \frac{\text{AH}[\text{OH}^-]}{\text{A}},$$

где $\text{AH} + \text{A} = 1$. Тогда

$$K'_B = \frac{\text{AH}[\text{OH}^-]}{(1-\text{AH})},$$

или, учитывая соотношение (3.27), получаем окончательно

$$K'_B = \frac{\text{AH} \cdot K'_W}{(1-\text{AH})[\text{H}^+]}$$

Решая последнее уравнение относительно AH, находим

$$\text{AH} = \frac{(K'_B/K_W)[\text{H}^+]}{1 + (K'_B/K_W)[\text{H}^+]}. \quad (3.29)$$

Подставляя выражения (3.28) и (3.29) в уравнение (3.26), получаем выражение для скорости v реакции (3.24) в виде рациональной функции относительно $[\text{H}^+]$:

$$v = k \frac{(K'_B/K_W)[\text{H}^+]}{(1 + (K'_B/K_W)[\text{H}^+])(1 + (K_B/K_W)[\text{H}^+]}) \quad (3.30)$$

Задача. Рассчитать pH среды, при котором скорость реакции (3.24) будет наибольшей, при условии, что константы основности ацетона и первичного амина соответственно равны $K'_B = 10^{-14}$, $K_B = 10^{-11}$. Определить также во сколько раз скорость реакции будет меньше при pH = 0 и pH = 7 по сравнению с pH для случая максимальной скорости реакции.

Решение. Подставим в уравнение (3.30) численные значения параметров $K_B = 10^{-11}$ и $K'_B = K_W = 10^{-14}$:

$$\nu = k \frac{a[\text{H}^+]}{1+a([\text{H}^+]+[\text{H}^+]^2)},$$

где $a = 10^3$.

Найдем производную последней функции:

$$\nu' = k \frac{a(1+a([\text{H}^+]+[\text{H}^+]^2))-a[\text{H}^+](a+2a[\text{H}^+])}{(1+a([\text{H}^+]+[\text{H}^+]^2))^2} = ka \frac{1-a[\text{H}^+]^2}{(1+a([\text{H}^+]+[\text{H}^+]^2))^2}$$

и получим две стационарные точки $[\text{H}^+] = \frac{1}{\pm\sqrt{a}}$. Значение со знаком минус не подходит по смыслу задачи.

При $[\text{H}^+] = \frac{1}{\sqrt{a}} = 10^{-3/2} = 3,2 \cdot 10^{-2}$ скорость реакции будет максимальной. Отсюда $\text{pH} = -\lg(3,2 \cdot 10^{-2}) = 1,50$.

Найдем значение скорости при $[\text{H}^+] = 3,2 \cdot 10^{-2}$, проводя вычисления с точностью до двух знаков после запятой:

$$\nu(3,2 \cdot 10^{-2}) = k \frac{10^3 \cdot 3,2 \cdot 10^{-2}}{1+10^3(3,2 \cdot 10^{-2} + (3,2 \cdot 10^{-2})^2)} = k \frac{32}{33} \approx k.$$

При $\text{pH} = 0$ значение $[\text{H}^+] = 1$, т. е.

$$\nu(1) = k \frac{10^3}{1+10^3+10^3} = \frac{k}{2}.$$

При $\text{pH} = 7$ значение $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, т. е.

$$\nu(10^{-7}) = k \frac{10^3 \cdot 10^{-7}}{1+10^3(10^{-7}+10^{-14})} = k \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, $\frac{\nu(3,2 \cdot 10^{-2})}{\nu(1)} = 2$, а $\frac{\nu(3,2 \cdot 10^{-2})}{\nu(10^{-7})} = 10^4$.

ИНТЕГРАЛЫ

При решении многих задач как прикладного, так и теоретического характера приходится суммировать бесконечное число бесконечно малых слагаемых. Эта операция приводит к одному из центральных понятий математики – понятию *интеграла* (или *определенного интеграла*).

В некоторых случаях определенный интеграл выражается через неопределенный с помощью формулы Ньютона-Лейбница.

Неопределенный интеграл

Первообразной для функции $f(x)$ на промежутке I называют функцию $F(x)$ такую, что $F'(x) = f(x) \quad \forall x \in I$.

Теорема об общем виде первообразной. Если $F(x)$ – первообразная для функции $f(x)$ на I , то $\Phi(x)$ на I также первообразная тогда и только тогда, когда $\Phi(x) = F(x) + C$, где C – произвольная постоянная.

Множество всех первообразных для $f(x)$ называют *неопределенным интегралом* и обозначают $\int f(x)dx$, т. е.

$$\int f(x)dx = F(x) + C.$$

Функцию $f(x)$ в этом случае называют подынтегральной функцией, а $f(x)dx$ – подынтегральным выражением.

Таблица неопределенных интегралов для основных элементарных функций

$$1. \ d\left(\frac{x^{n+1}}{n+1}\right) = x^n dx; \ \int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C, \ n \neq -1.$$

$$2. \ d(\ln|x|) = \frac{dx}{x}, \ x \neq 0; \ \int \frac{dx}{x} = \ln|x| + C.$$

$$3. \ d(a^x) = a^x \ln a dx; \ d\left(\frac{a^x}{\ln a}\right) = a^x dx; \ \int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a} + C, \text{ если } a \neq 1, a > 0.$$

$$\text{В частности, } d(e^x) = e^x dx; \ \int e^x dx = e^x + C.$$

4. $d(\sin x) = \cos x dx; \int \cos x dx = \sin x + C.$
5. $d(\cos x) = -\sin x dx; \int \sin x dx = -\cos x + C.$
6. $d(\operatorname{tg} x) = \frac{dx}{\cos^2 x}; \int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x + C, x \neq \frac{\pi}{2} + k\pi, k \in \mathbb{Z}.$
7. $d(\operatorname{ctg} x) = \frac{dx}{\sin^2 x}; \int \frac{dx}{\sin^2 x} = -\operatorname{ctg} x + C, x \neq k\pi, k \in \mathbb{Z}.$
8. $d(\arcsin x) = \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}; \int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \arcsin x + C, |x| < 1.$
9. $d(\arccos x) = \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}; \int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = -\arccos x + C, |x| < 1.$
10. $\int \frac{dx}{x^2+a^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} + C.$
11. $\int \frac{dx}{a^2-x^2} = \frac{1}{2a} \ln \left| \frac{x+a}{x-a} \right| + C,$
12. $\int \frac{dx}{\sqrt{a^2-x^2}} = \arcsin \frac{x}{a} + C, a \neq 0, |x| < |a|.$
13. $\int \frac{dx}{\sqrt{x^2+a^2}} = \ln \left| x + \sqrt{x^2+a^2} \right| + C.$
14. $\int \frac{dx}{\sin x} = \ln \left| \operatorname{tg} \frac{x}{2} \right| + C, x \neq k\pi, k \in \mathbb{Z}.$
15. $\int \frac{dx}{\cos x} = \ln \left| \operatorname{tg} \left(\frac{x}{2} + \frac{\pi}{4} \right) \right| + C, x \neq \frac{\pi}{2} + k\pi, k \in \mathbb{Z}.$
16. $\int \operatorname{ch} x dx = \operatorname{sh} x + C.$
17. $\int \operatorname{sh} x dx = \operatorname{ch} x + C.$

Определенный интеграл

Рассмотрим функцию $f(x)$, определенную и непрерывную на сегменте $[a; b]$, где a и b – const. Разобьем $[a; b]$ точками x_k на n частей:

$$x_0 := a < x_1 < x_2 < \dots < x_{k-1} < x_k < x_n := b. \quad (4.1)$$

Положим $\Delta x_k := x_k - x_{k-1}$; $\delta := \max\{\Delta x_k\}$. Число δ называют *диаметром разбиения* (4.1).

На каждом отрезке $[x_{k-1}; x_k]$, выбрав произвольную точку ξ_k , построим интегральную сумму

$$\sum_{k=1}^n f(\xi_k) \Delta x_k.$$

Если предел этой интегральной суммы существует при $\delta \rightarrow 0$, его называют *определенным интегралом* (или просто *интегралом*) от f на $[a;b]$ и обозначают $\int_a^b f(x) dx$, т. е.

$$\int_a^b f(x) dx := \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{k=1}^n f(\xi_k) \Delta x_k,$$

а функцию f – *интегрируемой*.

Основные свойства интеграла

1. **Теорема о среднем.** Пусть функция f непрерывна на сегменте $[a; b]$.

Тогда

$$\int_a^b f(x) dx = f(x_{cp})(b-a), \text{ где } x_{cp} \in [a; b].$$

$$2. \int_a^a f(x) dx = 0.$$

$$3. \int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx.$$

4. **Аддитивность интеграла.** Если функция f непрерывна на сегменте $[a; b]$, то

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^c f(x) dx + \int_c^b f(x) dx, \text{ где } c \in [a; b].$$

Пример. $f(x) = \begin{cases} e^{-x}, & x \in [-1; 0]; \\ x+1, & x \in [0; 1], \end{cases}$

$$\int_{-1}^0 f(x) dx = \int_{-1}^0 e^{-x} dx + \int_0^1 (x+1) dx = 3.22.$$

5. **Теорема Барроу.** Производная интеграла от непрерывной функции по переменному верхнему пределу равна подынтегральной функции на верхнем пределе:

$$\left(\int_a^x f(t) dt \right)' = f(x).$$

Пример. $\left(\int_0^x \sqrt{t^2+1} dt \right)' = \sqrt{x^2+1}.$

6. Если $\Phi(x) := \int_a^{\varphi(x)} f(t)dt$, где $\varphi(x)$ – дифференцируемая на $[a; b]$ функция, то

$$\Phi'(x) = f(\varphi(x))\varphi'(x), \forall x \in (a; b).$$

Пример. $\left(\int_1^{x^2} e^{\sqrt{t}} dt \right)'_x = 2xe^x.$

7. Формула Ньютона – Лейбница.

$$\int_a^b f(x)dx = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a),$$

где $F(x)$ – первообразная для функции $f(x)$.

8. Линейность интеграла. Если f_1 и f_2 интегрируемы на $[a; b]$ и a_1, a_2 – постоянные, то

$$\int_a^b (\alpha_1 f_1(x) + \alpha_2 f_2(x))dx = \alpha_1 \int_a^b f_1(x)dx + \alpha_2 \int_a^b f_2(x)dx.$$

9. Монотонность интеграла. Если интегрируемые на $[a; b]$ функции f и g такие, что $f(x) \leq g(x) \quad \forall x \in [a; b]$, то

$$\int_a^b f(x)dx \leq \int_a^b g(x)dx.$$

10. Если функция $f(x)$ интегрируема на $[a; b]$, то

$$\int_{-a}^a f(x)dx = \begin{cases} 2 \int_0^a f(x) dx, & \text{если } f(x) \text{ – четная функция;} \\ 0, & \text{если } f(x) \text{ – нечетная функция.} \end{cases}$$

Примеры. $\int_{-\pi}^{\pi} \cos x dx = 2 \int_0^{\pi} \cos x dx, \int_{-1}^1 x \sqrt{x^2 + 1} dx = 0.$

Несобственные интегралы

При рассмотрении интеграла $\int_a^b f(x)dx$ предполагалось, что:

- 1) пределы интегрирования a и b – конечны;
 - 2) функция $f(x)$ на сегменте $[a; b]$ не имеет точек разрыва второго рода.
- Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, тогда интеграл $\int_a^b f(x)dx$ называется **несобственным**.

Несобственный интеграл по неограниченному промежутку (НИ-1)

$$\int_a^{+\infty} f(x)dx := \lim_{t \rightarrow +\infty} \int_a^t f(x)dx.$$

Если $F(x)$ – непрерывная первообразная функции f на $[a; +\infty)$, то

$$\int_a^{+\infty} f(x)dx = F(x) \Big|_a^{+\infty} = F(+\infty) - F(a),$$

где $F(+\infty) = \lim_{t \rightarrow +\infty} F(t).$

Если последний предел существует и конечен, то несобственный интеграл $\int_a^{+\infty} f(x)dx$ называется **сходящимся**; если же предела не существует или он равен бесконечности, то **расходящимся**.

Примеры. 1. $\int_0^{+\infty} \sin x dx = -\cos x \Big|_0^{+\infty}$ – расходится, так как $\lim_{t \rightarrow +\infty} \cos t$ не существует.

2. $\int_0^{+\infty} 2x dx = x^2 \Big|_0^{+\infty}$ – расходится, так как $\lim_{t \rightarrow +\infty} t^2 = +\infty$.

3. $\int_0^{+\infty} e^{-x} dx = -e^{-x} \Big|_0^{+\infty}$ – сходится, так как $\lim_{t \rightarrow +\infty} e^{-t} = 0$.

Если первообразная для f неизвестна, то сходимость НИ-1 устанавливается при помощи ряда признаков. Укажем здесь только два из них.

Первая теорема сравнения. Если $0 \leq f(x) \leq g(x)$ на сегменте $[a; +\infty)$,

то из сходимости $\int_a^{+\infty} g(x)dx$ следует сходимость $\int_a^{+\infty} f(x)dx$, а из расходи-

мости $\int_a^{+\infty} f(x)dx$ – расходимость $\int_a^{+\infty} g(x)dx$.

Пример. $\int_1^{+\infty} e^{-x^2} dx$ сходится, так как $e^{-x^2} \leq e^{-x} \quad \forall x \geq 1$, и $\int_1^{+\infty} e^{-x} dx$ сходится.

Вторая (пределная) теорема сравнения. Если $f(x) > 0, g(x) > 0$ на сегменте $[a; b]$ и $\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{f(x)}{g(x)} = l$, то при $0 < l < +\infty$ интегралы $\int_a^{+\infty} f(x)dx$ и $\int_a^{+\infty} g(x)dx$ или оба сходятся, или оба расходятся. При $l = 0$ из сходимости

$\int_a^{+\infty} g(x)dx$ следует сходимость $\int_a^{+\infty} f(x)dx$ (из расходимости $\int_a^{+\infty} f(x)dx$ – расходимость $\int_a^{+\infty} g(x)dx$). При $I = +\infty$ из сходимости $\int_a^{+\infty} f(x)dx$ следует сходимость $\int_a^{+\infty} g(x)dx$ (из расходимости $\int_a^{+\infty} g(x)dx$ – расходимость $\int_a^{+\infty} f(x)dx$).

Пример. $\int_1^{+\infty} \frac{dx}{x^{3/2} + x + 1}$ сходится, так как при $g(x) = \frac{1}{x^{3/2}}$ отношение $\frac{f}{g} = \frac{x^{3/2}}{x^{3/2} + x + 1} \rightarrow 1$ при $x \rightarrow +\infty$ и $\int_1^{+\infty} g(x)dx = \int_1^{+\infty} \frac{1}{x^{3/2}} dx$ сходится.

Несобственный интеграл от неограниченной функции (НИ-2)

Пусть b – особая точка для функции f , т. е. $\lim_{x \rightarrow b-0} f(x) = \infty$. Тогда

$$\int_a^b f(x)dx := \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_a^{b-\varepsilon} f(x)dx.$$

Если $F(x)$ – первообразная функции $f(x)$ на $[a; b)$, то

$$\int_a^b f(x)dx = F(x)\Big|_a^{b-0} = F(b-0) - F(a),$$

где

$$F(b-0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} F(b-\varepsilon).$$

Если последний предел существует и конечен, то интеграл $\int_a^b f(x)dx$ называется *сходящимся*; если же предел не существует или равен бесконечности, то *расходящимся*.

Пример. $\int_0^1 \frac{dx}{1-x} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \ln|1-x|\Big|_0^{1-\varepsilon} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \ln\varepsilon = +\infty$, т. е. интеграл расходится.

Если первообразная функции f неизвестна и функция f – положительная, то сходимость несобственного интеграла исследуется по признаку сравнения: если $f(x) \sim \frac{c}{(b-x)^\alpha}$ при $x \rightarrow b-0$, где c – некоторая константа,

то при $\alpha < 1$ интеграл $\int_a^b f(x)dx$ сходится, а при $\alpha \geq 1$ расходится.

Пример. Для интеграла

$$\int_0^1 e^{-x} x^{p-1} dx,$$

где $0 < p < 1$, $x = 0$ – особая точка, т. е. интеграл несобственный. Но так как $e^{-x} x^{p-1} \sim \frac{1}{x^{1-p}}$ при $x \rightarrow +0$ и $\alpha := 1-p < 1$, то данный интеграл является сходящимся.

Простейшие дифференциальные уравнения

Уравнение, содержащее производную или дифференциалы функции и аргумента, называют *дифференциальным* (ДУ).

Рассмотрим следующие простейшие дифференциальные уравнения.

$$1. dy = f(x)dx, (x; y) \in E. \quad (4.2)$$

Выбрав точки $(x_0; y_0) \in E$ и $(x; y) \in E$, проинтегрируем данное уравнение:

$$\int_{y_0}^{y_1} dy = \int_{x_0}^{x_1} f(x)dx, \text{ или } y_1 - y_0 = \int_{x_0}^{x_1} f(x)dx.$$

Если точка $(x_1; y_1)$ не фиксированная, а любая, принадлежащая E , то

$$y - y_0 = \int_{x_0}^x f(t)dt.$$

Последнее равенство является решением дифференциального уравнения (4.2), удовлетворяющим условию $y(x_0) = y_0$.

$$2. dy = \phi(y)dx, (x; y) \in E. \quad (4.3)$$

Это дифференциальное уравнение сразу интегрировать нельзя, так как в правой части его под интегралом будет стоять неизвестная функция $y(x)$. Однако его можно переписать следующим образом:

$$\frac{dy}{\phi(y)} = dx, \phi(y) \neq 0. \quad (4.4)$$

Взяв точку $(x_0; y_0) \in E$ и произвольную точку $(x; y) \in E$, проинтегрируем уравнение (4.4):

$$\int_{y_0}^y \frac{du}{\phi(u)} = \int_{x_0}^x dt, \text{ или } x - x_0 = \int_{y_0}^y \frac{du}{\phi(u)}.$$

Это равенство является решением уравнения (4.3), удовлетворяющим условию $y(x_0) = y_0$.

Задачи

Вычислить интегралы.

1. $\int_0^{\pi} \sin^2 x dx$. Ответ: $\frac{\pi}{2}$.

2. $\int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 x dx$. Ответ: π .

3. $\int_{e^{-\infty}}^{+\infty} \frac{dx}{x \ln x}$. Ответ: $+\infty$, расходится.

4. $\int_1^{+\infty} \frac{dx}{x \ln^2 x}$. Ответ: 1, сходится.

5. $\int_0^{1/2} \frac{dx}{x \ln x}$. Ответ: $-\infty$, расходится.

6. $\int_0^{1/2} \frac{dx}{x \ln^2 x}$. Ответ: $\frac{1}{\ln 2}$, сходится.

7. $\int_{-1}^2 \frac{dx}{x^{4/3}}$. Ответ: расходится.

8. $\int_0^{+\infty} e^{\alpha x} dx$, $\alpha \in \mathbb{R}$. Ответ: $+\infty$ при $\alpha \geq 0$, расходится; $-\frac{1}{\alpha}$ при $\alpha < 0$, сходится.

9. $\int_1^{+\infty} \frac{dx}{x^\lambda}$, $\lambda \in \mathbb{R}$. Ответ: $\frac{1}{\lambda-1}$ при $\lambda > 1$, сходится; $+\infty$ при $\lambda \leq 1$, расходится.

10. $\int_0^1 \frac{dx}{x^\lambda}$, $\lambda \in \mathbb{R}$. Ответ: $\frac{1}{1-\lambda}$ при $\lambda < 1$, сходится; $+\infty$ при $\lambda \geq 1$, расходится.

11. Доказать сходимость интеграла Эйлера-Пуассона: $\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx$.

ТЕПЛОТА, РАСХОДУЕМАЯ НА НАГРЕВАНИЕ ОБРАЗЦА

- Пусть $Q(t)$ – количество теплоты, необходимое для нагревания некоторого вещества до температуры t . Тогда $\Delta Q = Q(t + \Delta t) - Q(t)$ – количество теплоты, которое необходимо для того, чтобы нагреть вещество от температуры t до температуры $t + \Delta t$. Величину $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ в этом случае называют средней теплоемкостью, а $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{dQ}{dt}$ – удельной теплоемкостью некоторого вещества и обозначают $C_p(t)$, т. е.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p(t),$$

или

$$dQ = C_p(t) dt. \quad (4.5)$$

Задача. Определить количество теплоты, необходимое для того, чтобы нагреть a кг железа, имеющего температуру 20°C , до 100°C , если теплоемкость железа в области температур от 0°C до 200°C описывается формулой

$$C_p(t) = 0,1053 + 0,00142t [2, с. 57].$$

Решение. Из уравнения (4.5) определим количество теплоты, необходимое для нагрева 1 кг железа от 20°C до 100°C :

$$Q = \int_{20}^{100} (0,1053 + 0,000142t) dt = 0,1053t + 0,000071t^2 \Big|_{20}^{100} = 9,106 \text{ ккал.}$$

Для a кг железа искомое количество теплоты равно $9,106a$ ккал.

ТЕМПЕРАТУРА ВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

Задача. Рассчитать максимальную температуру, которая может быть достигнута при горении стехиометрической смеси водорода и кислорода, если известно, что теплота горения водорода при нормальных условиях составляет $57,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а удельная теплоемкость водородно-кислородной смеси C_p ($\text{кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$) зависит от температуры следующим образом:

$$C_p(t) = 0,375 + 5 \cdot 10^{-5}t.$$

Решение. Температура водяного пара, образующегося при сгорании водородно-кислородной смеси, будет максимальна в том случае, если вся выделяющаяся теплота пойдет на нагрев продуктов реакции. Количество теплоты dQ , необходимое для изменения температуры водяного пара на dt , определяется соотношением

$$dQ = C_p(t) dt.$$

Это простейшее ДУ типа (4.1). Интегрируя его от t_0 (начальная температура, соответствующая нормальным условиям, т. е. 25°C) до t (искомая конечная температура), получаем

$$Q = \int_{t_0}^t C_p(t) dt,$$

где $Q = 57,8 \cdot 10^3 / 18$ – количество теплоты, выделяющейся при горении смеси.

Отсюда

$$\frac{57,8 \cdot 10^3}{18} = 0,375(t - 25) + \frac{5 \cdot 10^{-5}}{2}(t^2 - 25^2),$$

или

$$45 \cdot 10^{-5}t^2 + 6,714t - 37968 = 0.$$

Из двух корней этого уравнения только один положительный, так как у дискриминанта $b^2 - 4ac$ произведение $ac < 0$. Значение этого корня и определяет максимальную температуру, которая может быть достигнута при горении. На практике температура водородного пламени ниже рассчитанной, так как часть выделившейся теплоты расходуется на работу по расширению газов.

ЗАКОН БУГЕРА – ЛАМБЕРТА – БЕРА

♦ Пусть пучок света интенсивностью I_0 проходит через слой раствора, содержащего поглощающее вещество с концентрацией c . Тогда в результате оптического поглощения интенсивность всего потока уменьшится, причем уменьшение интенсивности ΔI при прохождении через слой толщиной Δx пропорционально произведению толщины этого слоя, концентрации поглощающего вещества и интенсивности света, т. е.

$$\Delta I = acI\Delta x, \quad (4.6)$$

где $a > 0$ – коэффициент поглощения.

• Исходя из свойства оптического поглощения, можно получить зависимость между интенсивностью светового потока I_0 на входе в кювету с поглощающим раствором и интенсивностью светового потока I на выходе. Для этого поступим следующим образом.

Обозначим через ΔI уменьшение интенсивности светового потока, проходящего через слой толщиной Δx , т. е.

$$\Delta I := I(x + \Delta x) - I(x) < 0,$$

где ΔI определяется по формуле (4.6).

Равенство (4.6) можно записать в дифференциальной форме, учитывая, что коэффициент поглощения $a > 0$:

$$dI = -acIdx.$$

Если считать, что образец раствора гомогенен и концентрация c не зависит от x , то последнее равенство можно переписать в виде

$$d(\ln I) = -acd x,$$

т. е. получено простейшее ДУ типа (4.1).

Интегрируя это уравнение с учетом, что толщина кюветы равна l ,

$$\int\limits_{I_0}^{I(l)} d(\ln I) = -\int\limits_0^l acdx,$$

получаем соотношение

$$I(l) = I_0 \exp(-acl), \quad (4.7)$$

которое является аналитическим выражением закона Бугера – Ламберта – Бера, определяющим величину оптического поглощения в образце конечной толщины.

Задача. С учетом закона Бугера – Ламберта – Бера найти выражение для оптической плотности $D := \lg \frac{I_0}{I}$.

Решение. Логарифмируя уравнение (4.7), получаем

$$\ln I(l) = \ln I_0 - acl, \text{ или } \ln \frac{I_0}{I} = acl.$$

Введя величину $D := \lg \frac{I_0}{I}$ (традиционная характеристика оптического поглощения), получаем следующую простую запись для закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$D = \varepsilon cl,$$

где $\varepsilon := a/2,303$ – коэффициент экстинкции, который характеризует поглощающую способность данного вещества на данной длине волн.

Закон Бугера – Ламберта – Бера широко используется при спектрофотометрическом определении содержания химических веществ в растворах (см., например, гл. 1, с. 21).

СКОРОСТЬ ЛАМИНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ

♦ Рассмотрим тонкую цилиндрическую трубку конечной длины. Предположим, что через нее под действием разности давлений у входного и выходного отверстий протекает жидкость, характеризующаяся некоторым коэффициентом вязкости. Учитывая симметричность поперечного сечения трубы, можно предположить, что скорость жидкости во всех точках, равностоящих от стенки, одна и та же; скорость же у стенки вследствие прилипания к ней жидкости равна нулю. Другими словами, скорость v слоя жидкости зависит от его расстояния до стенки трубы: $v = v(r)$. Такое течение называется ламинарным.

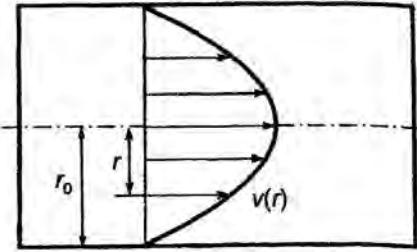


Рис. 4.1

Итак, ламинарное течение – это упорядоченное течение, при котором жидкость или газ перемещаются слоями, параллельными направлению течения. Схема однородного сдвига слоев жидкости в продольном сечении трубы изображена на рис. 4.1.

Основной закон Ньютона о вязком течении, состоит в следующем:

$$F = \eta \frac{v_2 - v_1}{r_2 - r} S, \quad (4.8)$$

где F – сила внутреннего трения; S – площадь слоя; v_1 и v_2 – скорости слоев, соответственно отстающих от стенки трубы на расстоянии r_1 и r_2 ; η – коэффициент вязкости.

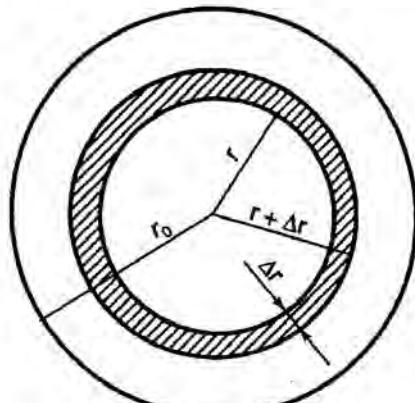


Рис. 4.2

• Пусть длина трубы l , давление у ее входного и выходного отверстий составляет соответственно p и p_0 . Исходя из основного закона вязкого течения (4.8), получим выражение для скорости течения в дифференциальной форме.

Для этого в трубке выделим элементарный цилиндр длиной $Δl$ и радиусом r . Изменим его радиус на величину $Δr$ (см. рис. 4.2). Этот цилиндр будет испытывать трение, сила которого, согласно закону (4.8), составит

$$\Delta F = \eta \frac{\Delta v}{\Delta r} \Delta S,$$

где $ΔS$ – площадь боковой поверхности цилиндра. Поэтому

$$\Delta F = \eta \frac{\Delta v}{\Delta r} 2\pi r \Delta l.$$

Силе трения противодействует сила давления, которая равна $ΔF$ и противоположна ей по направлению, т. е.

$$\Delta F = -\pi r^2 \Delta P,$$

где πr^2 – площадь основания элементарного цилиндра; $P = p - p_0$.

Приравняв правые части двух последних выражений для приращения $ΔF$, получим

$$\Delta v = \frac{1}{2\eta} \frac{\Delta P}{\Delta l} r \Delta r.$$

Так как поперечные сечения трубы одинаковы по всей длине, то давление в ней распределяется равномерно и равно $\frac{P - p_0}{l}$. Поэтому $\frac{\Delta P}{\Delta l} = \frac{P - p_0}{l}$.

Значит,

$$\Delta v = \frac{1}{2\eta} \frac{P - p_0}{l} r \Delta r,$$

или в дифференциальной форме

$$dv = \frac{1}{2\eta} \frac{P - p_0}{l} r dr.$$

Получено простейшее ДУ типа (4.1).

Задача. Найти скорость ламинарного течения как функцию r , если радиус трубы равен r_0 и $v(r_0) = 0$.

Решение. Интегрируя последнее ДУ при условии, что $v(r_0) = 0$, получаем

$$v = \frac{P - p_0}{2\eta} \int_{r_0}^r \frac{r}{l} pdp,$$

или окончательно

$$v = \frac{1}{4\eta} \frac{P - p_0}{l} (r_0^2 - r^2). \quad (4.9)$$

Замечание. Приведенные выше рассуждения и формула (4.9) справедливы для нормально вязких, так называемых «ニュтоновских» жидкостей. Если же рассматривать, например, дискретные системы или растворы полимеров, представляющие собой пространственные структуры, образованные сцепленными частицами или макромолекулами, приведенные рассуждения не годятся. При течении таких жидкостей работа внешней силы затрачивается не только на преодоление «ニュтоновской» вязкости, но и на разрушение структуры.

ЗАКОН ПУАЗЕЙЛЯ

◆ Рассмотрим течение жидкости через тонкую трубку конечной длины и постоянного диаметра под действием разности давлений у ее входного и выходного отверстий. Так как диаметр трубы не меняется, то скорость течения жидкости во всех точках, равноотстоящих от стенки трубы, одна и та же. В то же время скорость у стенки вследствие прилипания к ней

жидкости равна нулю. Понятно, что в этом случае скорость течения есть функция от r , т. е. $v = v(r)$, где r – расстояние от центральной оси симметрии трубы (см. рис. 4.2).

Выделим в поперечном сечении трубы элементарное кольцо радиусом r и толщиной Δr (см. рис. 4.2) и найдем его площадь ΔD как разность площадей двух кругов с радиусами $r + \Delta r$ и r .

$$\Delta D = \pi(r + \Delta r)^2 - \pi r^2 = \pi(r^2 + 2r\Delta r + \Delta r^2) - \pi r^2 \equiv 2\pi r \Delta r.$$

Тогда объем жидкости ΔQ , протекающий через это кольцо за 1 с, будет равен

$$\Delta Q = \Delta D v,$$

где v – скорость ламинарного течения.

Учитывая равенство (4.9) и значение ΔD , получаем

$$\Delta Q = \frac{\pi}{2\eta} \frac{P - P_0}{l} r (r_0^2 - r^2) \Delta r,$$

или в дифференциальной форме

$$dQ = \frac{\pi}{2\eta} \frac{P - P_0}{l} r (r_0^2 - r^2) dr.$$

Таким образом, получено дифференциальное уравнение, относящееся к типу (4.1) и описывающее истечение жидкости из трубы.

Задача. Найти объем жидкости, протекающей за 1 с через поперечное сечение трубы, если известны давление P у ее входного отверстия, давление P_0 у выходного отверстия трубы, диаметр трубы d и длина l , коэффициент вязкости жидкости η и скорость v ее ламинарного течения, задаваемая формулой (4.9).

Решение. Если r изменяется от 0 до r_0 , то по смыслу задачи Q изменяется от 0 до Q_0 . Интегрируя последнее уравнение в указанных пределах, получаем

$$\int_0^{r_0} dQ = \frac{\pi}{2\eta} \frac{P - P_0}{l} \int_0^{r_0} r (r_0^2 - r^2) dr,$$

откуда

$$Q_0 = \frac{\pi}{128} \frac{P - P_0}{l} \frac{d^4}{\eta}.$$

Эта формула выражает закон Пуазеля (открыт эмпирическим путем в 1841 г.), по которому определяется объем жидкости, протекающей за 1 с через поперечное сечение тонкой трубы. Здесь же приведено математическое доказательство этого закона.

Замечание. Полученный закон истечения жидкости через тонкую цилиндрическую трубку справедлив для так называемых «ニュтонаовских» жидкостей, т. е. для таких, которые не образуют сцеплений частиц или макромолекул, вызывающих резкое повышение вязкости.

ИНВЕРСИЯ САХАРОВ

♦ Инверсия сахаров представляет собой процесс их гидролиза, за которым удобно следить по изменению направления вращения плоскости поляризованного луча света в растворе. Установлено, что количество сахара, инвертирующегося за промежуток времени Δt , пропорционально его количеству в растворе.

• Пусть a – начальное количество сахара в растворе. Тогда, обозначив через x количество сахара, которое инвертируется к моменту времени t , а через Δx – количество сахара, которое инвертируется за промежуток времени Δt , имеем

$$\Delta x = k(a - x)\Delta t,$$

где k – константа, описывающая процесс инверсии.

В дифференциальной форме

$$dx = k(a - x) dt.$$

Последнее уравнение представляет собой *дифференциальный закон инверсии сахаров*.

Задача. Пусть известна константа процесса инверсии сахара и его начальное количество в растворе a . Найти количество сахара в растворе по истечении времени t .

Решение. Переписав последнее дифференциальное уравнение в виде

$$\frac{dx}{a - x} = k dt,$$

получим соотношение (4.3). Если t изменяется от 0 до T , то x изменяется от 0 до x_1 , так как из смысла задачи следует, что при $t = 0$ значение $x(0) = 0$. Отсюда

$$\int_0^{x_1} \frac{dx}{a - x} = k \int_0^T dt,$$

или после интегрирования $\ln a - \ln(a - x_1) = kT$.

Значит,

$$a - x_1 = ae^{-kT}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПО СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ

♦ Известно, что частицы с достаточно большой массой под действием гравитационных сил оседают, или *седimentируют*. Для ускорения этого процесса среду, в которой находятся частицы, помещают в ультрацентрифугу, врачающуюся с заданной угловой скоростью. Построим математическую модель, описывающую седиментацию частиц в центрифуге.

• Предположим, что частицы находятся в некоторой среде, плотность которой γ_0 . Тогда на каждую из них будут действовать две силы: сила тяжести $P_1 = mg$, где m – масса частицы, g – ускорение, и выталкивающая сила P_2 , равная, согласно закону Архимеда, m_1g , т. е. $P_2 = m_1g$. Значит, частица будет оседать под действием результирующей силы

$$P = mg - m_1g.$$

Но так как $m = V\gamma$, $m_1 = V\gamma_0$, где V – объем частицы, а $\gamma \neq \gamma_0$ – ее плотность, то

$$P = V(\gamma - \gamma_0)g. \quad (4.10)$$

Оседанию противодействует сила трения

$$P_T = \alpha u, \quad (4.11)$$

где α – коэффициент трения; u – скорость седиментации.

Понятно, что при стандартном режиме оседания $P = P_T$, или

$$V(\gamma - \gamma_0)g = \alpha u. \quad (4.12)$$

Если теперь исследуемые частицы вместе со средой поместить в центрифугу, врачающуюся с угловой скоростью ω , то в выражениях (4.10) и (4.11) величины g и u необходимо заменить на другие, а именно: g – на ω^2x (угловое ускорение), а u – на $\frac{dx}{dt}$, где x – расстояние частицы от оси вращения; t – время.

Таким образом, уравнение (4.12) примет вид

$$V(\gamma - \gamma_0)\omega^2x = \alpha \frac{dx}{dt}.$$

Задача. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ частицы находятся на расстоянии x_1 от оси вращения, а по истечении времени T – на расстоянии x_2 .

Найти радиус этих частиц, предположив, что все они одинаковы и имеют форму шара.

Решение. Из последнего уравнения получим ДУ типа (4.3):

$$\frac{dx}{x} = \frac{V(\gamma - \gamma_0)\omega^2}{\alpha} dt.$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\ln \left| \frac{x_2}{x_1} \right| = \frac{V(\gamma - \gamma_0)\omega^2}{\alpha} T,$$

или

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{V(\gamma - \gamma_0)\omega^2}{\alpha} T.$$

Так как в условии задачи сделано предположение о том, что все частицы шарообразны, то $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Далее воспользуемся известной формулой Стокса:

$$P_T = 6\pi\mu ru,$$

где μ – коэффициент вязкости; r – радиус шара; u – скорость поступательного движения.

Из этой формулы следует, что $\alpha = 6\pi\mu r$. Поэтому

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2(\gamma - \gamma_0)\omega^2 T}{9\mu},$$

откуда находим

$$r = \sqrt{\frac{9\mu \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\gamma - \gamma_0)\omega^2 T}}.$$

Замечание. Формулой Стокса можно пользоваться лишь при малых числах Рейнольдса: $Re := \frac{ru}{\mu} \ll 1$ (число Рейнольдса – один из критерий подобия для течения вязких жидкостей и газов; оно характеризует отношение инерционных сил при движении жидкости (газа) к силам вязкости).

ПРОСТАЯ ПЕРЕГОНКА

♦ Имеется смесь, состоящая из двух веществ, которую можно разделить при помощи перегонки. Процесс простой перегонки осуществляется по схеме, показанной на рис. 4.3, где 1 – перегонный куб, 2 – конденсатор, 3 – приемник дистиллята, и базируется на реализации принципа материального баланса.

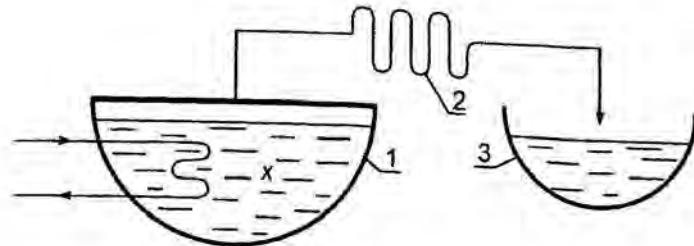


Рис. 4.3

Для построения математического описания процесса перегонки воспользуемся уравнением материального баланса:

приход – убыль = приращение.

- Пусть a – количество смеси, состоящей из двух веществ и помещаемой в перегонный куб; c – количество (в частях) того вещества в смеси, которое извлекается в процессе перегонки; v – постоянная скорость поступления смеси в перегонный куб. Тогда, обозначив через x количество вещества (в частях), извлекаемого к некоторому моменту времени t из смеси, находящейся в перегонном кубе, и через y – количество (в частях) извлеченного вещества в дистилляторе, составим уравнение материального баланса для промежутка времени Δt :

$$vc\Delta t - vy\Delta t = a\Delta x,$$

где $vc\Delta t$ – приход; $vy\Delta t$ – убыль, а $a\Delta x = ax(t + \Delta t) - ax(t)$ – приращение.

Перепишем последнее уравнение материального баланса в дифференциальной форме:

$$vc dt - vy dt = adx,$$

или

$$dt = \frac{a}{v(c-y)} dx, \quad (4.13)$$

где y – некоторая функция от x .

Итак, процесс перегонки описывается ДУ типа (4.3).

Задача. Смесь бензол-толуол объемом a подвергается перегонке, при которой в перегонный куб непрерывно со скоростью v поступает смесь, содержащая c частей бензола, причем ее масса равна массе уходящих паров. Установить, какое время потребуется для того, чтобы получить дистиллят концентрации $y(t_1) = y_1$, если начальная концентрация бензола в смеси известна и равна $x(0) = x_0$, а смесь из бензола и толуола подчиняется закону Рауля.

Решение. Так как смесь подчиняется закону Рауля (см. гл. 3, с. 51), то

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (4.14)$$

где относительная летучесть $\alpha = 2,48$.

В этом случае дифференциальное уравнение (4.13) примет вид

$$dt = \frac{a}{v(c(\alpha-1)-\alpha)x + c} dx. \quad (4.15)$$

Пользуясь уравнением (4.14), можно узнать концентрацию бензола в момент времени t_1 , когда $y(t_1) = y_1$:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1},$$

откуда

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha - (\alpha - 1)y_1}.$$

Из условия задачи следует, что $x(0) = x_0 = c$.

Зная, что $x(0) = c$, а $x(t_1) = x_1$, можно расставить пределы интегрирования в уравнении (4.15):

$$\int_0^{t_1} dt = \frac{a}{v} \int_c^{x_1} \frac{(\alpha - 1)x + 1}{c(\alpha - 1) - \alpha x + c} dx.$$

Вычислим правый интеграл при условии, что $A := c(\alpha - 1) - \alpha \neq 0$ и $c \neq 1$:

$$\begin{aligned} \int_c^{x_1} \frac{(\alpha - 1)x + 1}{Ax + c} dx &= \frac{\alpha - 1}{A} \int_c^{x_1} \frac{x + \frac{1}{\alpha - 1}}{x + \frac{c}{A}} dx = \\ &= \frac{\alpha - 1}{A} \int_c^{x_1} \left(1 + \frac{\frac{1}{\alpha - 1} - \frac{c}{A}}{x + \frac{c}{A}} \right) dx = \frac{\alpha - 1}{A} \left[x + \left(\frac{1}{\alpha - 1} - \frac{c}{A} \right) \ln \left| x + \frac{c}{A} \right| \right]_c^{x_1}. \end{aligned}$$

Расставив пределы интегрирования и сделав преобразования, получим

$$t_1 = \frac{a(\alpha - 1)}{Av} \left(x_1 - c + \frac{\alpha}{(1 - \alpha)A} \ln \frac{Ax_1 + c}{c(\alpha - 1)(c - 1)} \right).$$

Пример. Пусть в рассматриваемой задаче $a = 20$ кмоль, $v = 10$ кмоль/ч, $c = 0,30$, а $y = 0,40$.

Тогда, учитывая, что $\alpha = 2,48$, а $\alpha - 1 = 1,48$, находим

$$x_1 = \frac{0,40}{2,48 - 0,40 \cdot 1,48} = 0,21; \quad A = 0,30 \cdot 1,48 - 2,48 = -2,04;$$

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)A} = \frac{2,48}{1,48 \cdot 2,04} = 0,82,$$

а затем вычислим

$$t_1 = \frac{20 \cdot 1,48}{-10 \cdot 2,04} \left(-0,09 + 0,82 \ln \frac{-0,21 \cdot 2,04 + 0,30}{-0,30 \cdot 1,48 \cdot 0,70} \right) = 1,16 \text{ (ч).}$$

ПРОЦЕСС ИОНИЗАЦИИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

♦ При прохождении частиц ионизирующего излучения через газовую среду образуется равное количество положительно и отрицательно заряженных ионов, которые затем постепенно (и очень быстро) взаимодействуют между собой (рекомбинируют). При этом скорость v (ион \cdot с $^{-1}$) изменения концентрации ионов будет определяться разностью скоростей образования (генерации) v_r и рекомбинации v_p :

$$v = v_r - v_p. \quad (4.16)$$

• Если считать, что скорость реакции рекомбинации пропорциональна произведению концентраций положительно и отрицательно заряженных ионов (поровну каждого из них), то

$$v_p = k_p \left(\frac{x}{2} \right)^2,$$

где x – общая текущая концентрация ионов в газовой среде; k_p – константа скорости реакции рекомбинации (ион $^2 \cdot$ с $^{-1}$).

Записав уравнение (4.16) в дифференциальной форме

$$\frac{dx}{dt} = v_r - k_p \frac{x^2}{4},$$

получим простейшее ДУ, которое можно записать в виде (4.3):

$$\frac{dx}{v_r - k_p \frac{x^2}{4}} = dt. \quad (4.17)$$

Задача. Определить, как меняется с течением времени t общая концентрация ионов в газовой среде при облучении источником ионизирующего излучения, если в начальный момент времени при $t = 0$ концентрация $x = 0$.

Решение. Перепишем уравнение (4.17) в виде

$$\frac{dx}{\alpha(a^2 - x^2)} = dt,$$

где

$$\alpha := \frac{k_p}{4} > 0, \quad a^2 := \frac{v_r}{\alpha} > 0,$$

или после интегрирования

$$t = \frac{1}{\alpha} \int \frac{dz}{a^2 - z^2}.$$

Разложив подынтегральную функцию $\frac{1}{a^2 - z^2}$ на сумму простейших рациональных функций

$$\frac{1}{a^2 - z^2} = \frac{1}{2a(a+z)} + \frac{1}{2a(a-z)}$$

и найдя первообразные, получим

$$t = \frac{1}{2aa} \ln \frac{a-z}{a+z} \Big|_0^x = \frac{1}{2aa} \ln \frac{a+x}{a-x}.$$

Значит,

$$\frac{a+x}{a-x} = e^{2aat},$$

откуда (см. рис. 4.4)

$$x = a \frac{e^{2aat} - 1}{e^{2aat} + 1}.$$

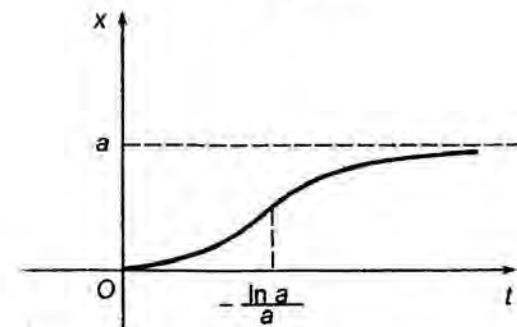


Рис. 4.4

Из полученного соотношения видно, что спустя некоторое время в системе устанавливается постоянная концентрация ионизированных частиц, так как

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} a \frac{e^{2aat} - 1}{e^{2aat} + 1} = a = 2\sqrt{v_r/k_p}.$$

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА РАДИОАКТИВНОСТИ

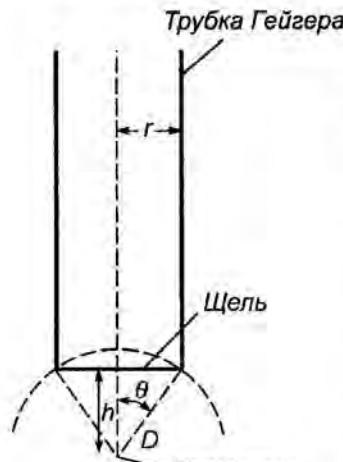


Рис. 4.5

• Пусть точечный радиоактивный источник равномерно излучает во всех направлениях. Тогда точки равной интенсивности будут лежать на сфере, в центре которой находится источник излучения (рис. 4.5).

Счетчик Гейгера, имеющий вид трубки, захватывает часть излучения через входное отверстие определенного диаметра. Эффективность такого захвата характеризуется *геометрическим фактором* G , представляющим собой отношение площади части сферы, соответствующей входному отверстию счетчика, к полной поверхности сферы равной интенсивности.

• Пусть R – радиус сферы, в центре которой находится точечный источник излучения. Тогда для нахождения геометрического фактора необходимо найти площадь S части сферы, отсекаемой входным отверстием трубы. Для этого, обозначив через ϕ угол между осью трубы и радиусом сферы, выделим элементарную часть $\Delta\phi$ телесного угла, соответствующего углу ϕ . Найдем площадь ΔS сферического кольца, которое соответствует элементарной части $\Delta\phi$ телесного угла, как разность площадей двух кругов с радиусами $\rho + \Delta\rho$ и ρ (рис. 4.6):

$$\Delta S = 2\pi\rho\Delta\rho.$$

Но $\rho = R\sin\phi$, а $\Delta\rho$ заменим длиной дуги окружности с радиусом R и центральным углом $\Delta\phi$, т. е. $\Delta\rho = R\Delta\phi$.

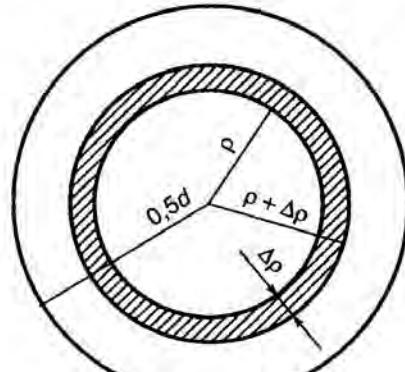
Значит,

$$\Delta S = 2\pi R^2 \sin\phi \Delta\phi, \text{ или}$$

$$dS = 2\pi R^2 \sin\phi d\phi,$$

Рис. 4.6

т. е. получено простейшее ДУ типа (4.3).



Отсюда

$$S = 2\pi R^2 \int_0^\theta \sin\phi d\phi,$$

где θ – угол между осью трубы счетчика и радиусом сферы, проведенным к краю входного отверстия (см. рис. 4.5).

Значит,

$$S = 2\pi R^2 (1 - \cos\theta).$$

Последняя формула дает возможность вычислять искомую площадь части сферы, вырезаемой трубкой счетчика.

Задача. Найти геометрический фактор G для счетчика Гейгера при условии, что расстояние h от источника излучения до входного отверстия значительно превышает диаметр трубы d , т. е. $h \gg d$.

Решение.

$$G := \frac{S}{S_{\text{сфера}}} = \frac{2\pi R^2 (1 - \cos\theta)}{4\pi R^2} = \frac{1}{2} (1 - \cos\theta).$$

Но

$$\cos\theta = \frac{h}{\sqrt{h^2 + r^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + (r/h)^2}}, \text{ где } r = d/2.$$

Выражение $\frac{1}{\sqrt{1 + (r/h)^2}}$ представим по формуле Тейлора в окрестности нуля:

$$\frac{1}{\sqrt{1 + (r/h)^2}} \approx 1 - \frac{1}{2} \frac{r^2}{h^2}.$$

Значит, геометрический фактор для счетчика Гейгера

$$G = \frac{r^2}{4h^2} = \frac{d^2}{16h^2}.$$

РЕГУЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

♦ В химический реактор со скоростями v_1 и v_2 поступают вещества A и B . В результате протекания реакции образуется продукт, который уносится из реактора со скоростью $v_1 + v_2$ (изменением объема в ходе реакции можно пренебречь). При протекании реакции расходуются также

ионы H^+ , и поэтому кислотность в реакторном объеме поддерживают на одном и том же уровне, соответствующем концентрации кислоты c_0 , за счет периодического введения некоторого количества кислоты. Как только концентрация кислоты достигает величины $c_0 + \alpha$, ее введение автоматически прекращается и возобновляется при падении концентрации до $c_0 - \alpha$.

• Пусть рассматриваемая реакция имеет порядок p по протонам. Тогда изменение концентрации кислоты Δc за промежуток времени Δt составит

$$\Delta c = kc^p \Delta t, \quad (4.18)$$

где k – константа скорости реакции, в ходе которой происходит расходование протонов, или в дифференциальной форме

$$\frac{dc}{c^p} = kdt.$$

Это простейшее ДУ типа (4.4). Интегрируя его

$$\int_{c_0-\alpha}^{c_0+\alpha} \frac{dc}{c^p} = k \int_0^T dt,$$

получаем

$$\left. \frac{c^{1-p}}{1-p} \right|_{c_0-\alpha}^{c_0+\alpha} = kT,$$

откуда находим интервал времени между коррекциями кислотности (т. е. промежуток времени, в течение которого концентрация ионов H^+ отличается от значения c_0 не более чем на $\pm\alpha$):

$$T = \frac{1}{k(p-1)} \left((c_0 - \alpha)^{1-p} - (c_0 + \alpha)^{1-p} \right),$$

где $p \neq 1$.

Задача. Определить интервал времени, в течение которого величина кислотности в реакторе будет находиться в промежутке $|c_0 - \alpha; c_0 + \alpha|$, если объем смеси веществ A и B , поступающих в аппарат с соответствующими скоростями v_1 и v_2 , постоянен и равен V , а протекающая в аппарате реакция имеет первый порядок по протонам.

Решение. Так как объем смеси в аппарате постоянный, то изменение количества кислоты в нем, с одной стороны, будет равно $V\Delta c$, а с другой – $c(v_1 + v_2)\Delta t$, т. е.

$$V\Delta c = c(v_1 + v_2)\Delta t,$$

или, учитывая соотношение (4.18),

$$Vkc\Delta t = c(v_1 + v_2)\Delta t.$$

Отсюда следует

$$k = \frac{v_1 + v_2}{V}.$$

Значит, уравнение (4.18) примет вид

$$\Delta c = \frac{v_1 + v_2}{V} c \Delta t,$$

или в дифференциальной форме

$$dc = \frac{v_1 + v_2}{V} c dt.$$

Отсюда получаем ДУ типа (4.4), проинтегрировав которое

$$\int_{c_0-\alpha}^{c_0+\alpha} \frac{dc}{c} = \frac{v_1 + v_2}{V} \int_0^T dt,$$

найдем искомый промежуток времени

$$T = \frac{V}{v_1 + v_2} \ln \frac{c_0 + \alpha}{c_0 - \alpha}.$$

ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИЙ НЕСКОЛЬКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

При решении различных практических задач рассматриваются функции, зависящие от двух и более переменных. Для исследования таких функций применяется аппарат дифференциального исчисления, включающий нахождение частных производных, дифференциалов и производных по направлению.

Функция двух переменных

Пусть функция

$$f = f(x; y)$$

задана на множестве $E \subset \mathbb{R}^2$, где переменные x и y не зависят друг от друга. Тогда

$$\begin{aligned}\Delta_x f &= f(x + \Delta x; y) - f(x; y); \\ \Delta_y f &= f(x; y + \Delta y) - f(x; y)\end{aligned}$$

являются частными приращениями соответственно по x и по y , причем $x, y, x + \Delta x, y + \Delta y \in E$.

Если существует

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta_x f}{\Delta x},$$

его называют частной производной по x и обозначают $\frac{\partial f}{\partial x}$, или f'_x , т. е.

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta_x f}{\Delta x}.$$

Аналогично

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{\Delta_y f}{\Delta y}$$

является частной производной по y .

При нахождении частной производной, например по x от заданной функции $f(x; y)$, независимую переменную y считают константой.

Пример. $f = xy + \ln(x^2 - y^2)$;

$$\frac{\partial f}{\partial x} = y + \frac{2x}{x^2 - y^2}, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x - \frac{2y}{x^2 - y^2}.$$

Если для функции $f(x; y)$ существуют и непрерывны частные производные в точке $(x_0; y_0) \in E$, то дифференциал функции в точке $(x_0; y_0)$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy,$$

где $\frac{\partial f}{\partial x}$ и $\frac{\partial f}{\partial y}$ – частные производные, вычисленные в точке $(x_0; y_0)$.

Алгоритм

нахождения приближенного значения $f(a; b)$

с использованием дифференциала функции двух переменных

1. Составить аналитическое выражение для $f(x; y)$ так, чтобы значение функции при $x = a$ и $y = b$ давало приближенное значение $f(a; b)$.
2. Найти f'_x, f'_y .
3. Подобрать точку $M_0(x_0; y_0)$, достаточно близкую к точке $M(a; b)$, и такую, чтобы значения $f(M_0), f'_x(M_0), f'_y(M_0)$ легко вычислялись.
4. Вычислить $f(M_0), f'_x(M_0), f'_y(M_0)$.
5. Вычислить $f(a; b)$, воспользовавшись приближенной формулой

$$f(a; b) \approx f(x_0; y_0) + \frac{\partial f(x_0; y_0)}{\partial x}(a - x_0) + \frac{\partial f(x_0; y_0)}{\partial y}(b - y_0).$$

Дифференцирование композиции

1. Если $z = f(x; y), x = x(t), y = y(t)$, то

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt}.$$

2. Если $z = f(x; y), x = x(t; s), y = y(t; s)$, то

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t}, \quad \frac{\partial z}{\partial s} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial s}.$$

Пример. $z = \operatorname{arctg} \frac{y}{x}; x = t + s; y = t - s$.

Найдем

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \left(\frac{y}{x^2} \right) + \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{y}{x^2 + y^2} + \frac{x}{x^2 + y^2} = \frac{x - y}{x^2 + y^2} = \frac{s}{t^2 + s^2}.$$

Частные производные высших порядков

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right), \text{ или } f''_{x^2} = (f'_x)'_x; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right), \text{ или } f''_{xy} = (f'_x)'_y;$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right), \text{ или } f''_{yx} = (f'_y)'_x; \quad \frac{\partial^3 f}{\partial y^2 \partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right), \text{ или } f'''_{y^2 x} = (f''_{y^2})'_x.$$

Пример. Для $f = \sin xy$ вторая производная по x

$$f''_{x^2} = (y \cos xy)'_x = -y^2 \sin xy,$$

а смешанная вторая производная

$$f''_{xy} = (y \cos xy)'_x = -x y \sin xy.$$

Локальный экстремум функции двух переменных

Точка $X_0 \in E$ называется точкой локального максимума функции f на E , если существует круг $K(X_0; r)$ с радиусом r и центром в точке X_0 такой, что для $\forall X \in E$, удовлетворяющего условию $|X - X_0| \leq r$, выполняется неравенство $f(X) \leq f(X_0)$.

Если последнее неравенство будет противоположного знака, т. е. $f(X) \geq f(X_0)$, то X_0 – точка локального минимума.

Необходимое условие локального экстремума дифференцируемой функции

Если (x_0, y_0) – точка экстремума функции f , то

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0) = 0 \text{ и } \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0) = 0.$$

Достаточные условия локального экстремума дважды дифференцируемой функции

Составим матрицу:

$$M = \begin{pmatrix} f''_{x^2} & f''_{xy} \\ f''_{xy} & f''_{y^2} \end{pmatrix}$$

Если $\det M(x_0, y_0) > 0, f''_{x^2}(x_0, y_0) < 0$, то (x_0, y_0) – точка максимума.

Если $\det M(x_0, y_0) > 0, f''_{x^2}(x_0, y_0) > 0$, то (x_0, y_0) – точка минимума.

Если $\det M(x_0, y_0) < 0$, то экстремума в точке (x_0, y_0) нет.

Если $\det M(x_0, y_0) = 0$, то необходимы дополнительные исследования.

Алгоритм исследования на экстремум дважды дифференцируемой функции двух переменных

1. Найти частные производные

$$f'_x, f'_y, f''_{x^2}, f''_{y^2}, f''_{xy}.$$

2. Составить систему

$$\begin{aligned} f'_x(x, y) &= 0; \\ f'_y(x, y) &= 0 \end{aligned}$$

и, решив ее, найти стационарные точки $M_i(x_i, y_i)$, $i = 1, \dots, l$, функции $f(x, y)$.

3. Вычислить значения

$$f''_{x^2}(M_i) = A_i, \quad f''_{xy}(M_i) = B_i, \quad f''_{y^2}(M_i) = C_i.$$

4. Для каждой стационарной точки вычислить $\det M_i$, т. е. найти разность

$$A_i \cdot C_i - B_i^2, \quad i = 1, \dots, l.$$

5. Сделать выводы по каждой стационарной точке.

Функции многих переменных

$$u = f(x_1, x_2, \dots, x_n);$$

$$\Delta_{x_1} f = f(x_1 + \Delta x_1, x_2, \dots, x_n) - f(x_1, x_2, \dots, x_n) -$$

– частное приращение функции по переменной x_1 .

Если существует предел

$$\lim_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta_{x_1} f}{\Delta x_1},$$

его называют частной производной по переменной x_1 и обозначают $\frac{\partial f}{\partial x_1}$.

Аналогично находят $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ ($i = 2, \dots, n$).

Если у функции f существуют частные производные первого порядка по всем переменным, то дифференциал ее находят следующим образом:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n.$$

Дифференцирование композиции

Если $u = f(x_1; x_2; \dots; x_n)$, $x_k = \varphi_k(t_1; t_2; \dots; t_m)$, $k = 1, 2, \dots, n$, то

$$\frac{\partial u}{\partial t_j} = \frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t_j} + \frac{\partial f}{\partial x_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial t_j} + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial t_j}, \quad j = 1, 2, \dots, m;$$

$$du = \sum_{k=1}^n \frac{\partial u}{\partial x_k} dx_k = \sum_{j=1}^m \frac{\partial u}{\partial t_j} dt_j.$$

Дифференцирование вектор-функций скалярных аргументов

На множестве E задана вектор-функция, если каждой точке M этого множества сопоставлен вектор $\vec{r}(M)$. Если E – множество точек на прямой и на ней определена декартова координата t , то вектор-функция на E является вектор-функцией $\vec{r}(t)$ одного скалярного аргумента. Если E – множество точек на плоскости и на ней определена декартова система координат Ouv , то имеем вектор-функцию $\vec{r}(u; v)$ двух скалярных аргументов u, v . Если при этом предполагается, что начало вектора совпадает с началом координат, то вектор-функцию $\vec{r}(t)$ называют *радиусом-вектором*.

Вектор-функция $\vec{r}(t) = x(t)\vec{i} + y(t)\vec{j} + z(t)\vec{k}$ непрерывна при $t = t_0$, если

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \vec{r}(t) = \vec{r}(t_0),$$

т. е. $\lim_{t \rightarrow t_0} x(t) = x(t_0)$, $\lim_{t \rightarrow t_0} y(t) = y(t_0)$, $\lim_{t \rightarrow t_0} z(t) = z(t_0)$.

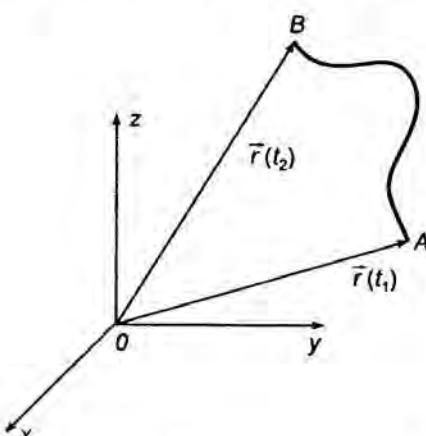


Рис. 5.1

Если $\vec{r}(t)$ непрерывна в каждой точке сегмента $[t_1; t_2]$, то вектор-функцию называют непрерывной на $[t_1; t_2]$. При изменении t от t_1 до t_2 конец радиуса-вектора в этом случае вычерчивает некоторую линию AB (рис. 5.1).

Производной вектор-функции называется предел

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t},$$

который обозначается $\frac{d\vec{r}}{dt}$, \vec{r}' или $\dot{\vec{r}}$.

Геометрический смысл производной вектор-функции $\vec{r}(t)$: вектор, направленный в некоторой точке t по касательной к линии, вычерченной концом радиуса-вектора (рис. 5.2).

Если $\vec{r}(t)$ – это закон движения точки по некоторой траектории, то \vec{r} означает вектор скорости этого движения, а $\ddot{\vec{r}} = \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$ – вектор его ускорения.

Если вектор-функция задана в виде

$$\vec{r}(t) = x(t)\vec{i} + y(t)\vec{j} + z(t)\vec{k},$$

где $x(t), y(t), z(t)$ – дифференцируемые по t функции, то

$$\dot{\vec{r}}(t) = \dot{x}(t)\vec{i} + \dot{y}(t)\vec{j} + \dot{z}(t)\vec{k}.$$

Для вектор-функции двух скалярных аргументов $\vec{r}(u; v)$ частные производные первого порядка определяются следующим образом:

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial u} = \lim_{\Delta u \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(u + \Delta u; v) - \vec{r}(u; v)}{\Delta u}, \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(u; v + \Delta v) - \vec{r}(u; v)}{\Delta v}.$$

Производные второго порядка имеют следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial u^2} = \vec{r}_{uu}'' = \frac{\partial(\vec{r}_u)}{\partial u^2}, \quad \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial v^2} = \vec{r}_{vv}'' = \frac{\partial(\vec{r}_v)}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial u \partial v} = \vec{r}_{uv}'' = \frac{\partial(\vec{r}_u)}{\partial v}, \quad \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial v \partial u} = \vec{r}_{vu}'' = \frac{\partial(\vec{r}_v)}{\partial u}.$$

Скалярное поле. Градиент

Пусть задана некоторая скалярная функция $u = u(x; y; z)$ на множестве E . Тогда говорят, что на E задано *скалярное поле*.

Если в скалярном поле отметить все точки, в которых функция u сохраняет постоянное значение C , то эти точки образуют поверхность уровня. Следовательно, уравнение поверхности уровня имеет вид

$$u(x; y; z) = C.$$

При перемещении по этой поверхности функция u не меняет своего значения. Если же переместиться по направлению нормали к поверхности уровня, то в этом направлении функция u будет изменяться быстрее, чем в

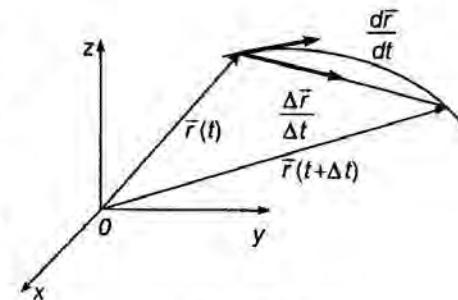


Рис. 5.2

любом другом направлении. Построим в точке $M(x; y; z)$ скалярного поля вектор, перпендикулярный к поверхности уровня, проходящей через эту точку. Таким вектором будет

$$\frac{\partial u}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial u}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial u}{\partial z} \vec{k},$$

т. е. вектор нормали к поверхности уровня.

Этот вектор называют *градиентом скалярного поля* и обозначают $\text{grad}u$, т. е.

$$\text{grad}u = \frac{\partial u}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial u}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial u}{\partial z} \vec{k}.$$

Для обозначения градиента иногда применяют оператор Гамильтона ∇ (набла). Тогда вектором «набла» называют символический вектор вида

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}.$$

С помощью этого вектора градиент скалярного поля можно представить следующим образом:

$$\nabla u = \text{grad}u.$$

Пример. Пусть электростатическое поле задано потенциалом

$$\varphi = \frac{q}{r},$$

где q – заряд, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ – расстояние от начала координат.

Тогда $\text{grad}\varphi = \frac{q}{r^3}(x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}) = \frac{q}{r^3}\vec{r}$ – напряженность поля.

Аналогичным образом можно определить градиент концентрации при неоднородном распределении вещества в химическом реакторе или, например, градиент температуры в образце.

Векторное поле

Одной из физических интерпретаций вектор-функции нескольких переменных является понятие векторного поля, т. е. *векторным полем* называют пространство или часть его E , в каждой точке которого задана вектор-функция $\vec{F}(P; Q; R)$.

Это, в частности, может быть поле скоростей $\vec{V}(V_x; V_y; V_z)$, где каждая координата вектора скорости зависит от четырех переменных t, x, y, z :

$$\begin{aligned} V_x &= V_x(t; x; y; z), \\ V_y &= V_y(t; x; y; z), \\ V_z &= V_z(t; x; y; z). \end{aligned}$$

Пусть, кроме того, $x = x(t)$, $y = y(t)$, $z = z(t)$ и каждая из этих функций дифференцируема по t . Тогда полное ускорение

$$\vec{W} = \frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial z} \frac{dz}{dt}.$$

Если предположить, что закон движения задан вектор-функцией

$$\vec{r}(t) = x(t)\vec{i} + y(t)\vec{j} + z(t)\vec{k},$$

то

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{dx}{dt} \vec{i} + \frac{dy}{dt} \vec{j} + \frac{dz}{dt} \vec{k}$$

является вектором скорости. Поэтому полное ускорение можно представить следующим образом:

$$\vec{W} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{V}}{\partial x} V_x + \frac{\partial \vec{V}}{\partial y} V_y + \frac{\partial \vec{V}}{\partial z} V_z.$$

Рассмотрим векторное поле

$$\vec{F} = P(x; y; z)\vec{i} + Q(x; y; z)\vec{j} + R(x; y; z)\vec{k},$$

где функции P, Q, R дифференцируемы по всем переменным.

Тогда по правилу дифференцирования вектор-функции имеем

$$\frac{\partial \vec{F}}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial Q}{\partial x} \vec{j} + \frac{\partial R}{\partial x} \vec{k};$$

$$\frac{\partial \vec{F}}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial y} \vec{i} + \frac{\partial Q}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial R}{\partial y} \vec{k};$$

$$\frac{\partial \vec{F}}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial z} \vec{i} + \frac{\partial Q}{\partial z} \vec{j} + \frac{\partial R}{\partial z} \vec{k}.$$

Если, кроме того, предположить, что каждая координата вектор-функции \vec{F} зависит от t , а функции $x(t), y(t), z(t)$ дифференцируемы по t и являются координатами радиуса-вектора $\vec{r}(t)$, то

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \frac{\partial \vec{F}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial z} \dot{z},$$

или в координатах

$$\dot{P} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial P}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial P}{\partial z} \dot{z}, \quad \text{т. е. } \dot{P} = \frac{\partial P}{\partial t} + \text{grad}P \cdot \dot{\vec{r}},$$

$$\dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial Q}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial Q}{\partial z} \dot{z}, \text{ т. е. } \dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} + \operatorname{grad} Q \cdot \dot{r};$$

$$\dot{R} = \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial R}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial R}{\partial z} \dot{z}, \text{ т. е. } \dot{R} = \frac{\partial R}{\partial t} + \operatorname{grad} R \cdot \dot{r}.$$

Задачи

1. Найти $\frac{\partial f}{\partial x}$ и $\frac{df}{dx}$, если:

a) $f = \arctg \frac{y}{x}$, где $y = x^2$; б) $f = \sin xy$, где $y = \sqrt{x}$.

Ответы: а) $\frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{1}{1+x^2}$, $\frac{df}{dx} = \frac{1}{1+x^2}$;

б) $\frac{\partial f}{\partial x} = \sqrt{x} \cos x^{\frac{3}{2}}$, $\frac{df}{dx} = \frac{3}{2} \sqrt{x} \cos x^{\frac{3}{2}}$.

2. Преобразовать уравнение $yz'_x + xz'_y = 0$, если $u = x$, $v = x^2 - y^2$.

Ответ: $\frac{dz}{du} = 0$.

3. Найти $\frac{du}{dt}$, если $u = \frac{z}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}}$,

где $x = R \cos t$, $y = R \sin t$, $z = H$; $R, H - \text{const}$.

Ответ: $\frac{du}{dt} = 0$.

4. Найти все производные второго порядка функции $u = xy + yz + xz$.

Ответ: $u''_{x2} = u''_{y2} = u''_{z2} = 0$; $u''_{xy} = u''_{xz} = u''_{yz} = 1$.

5. Представить уравнение Лапласа

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$$

в полярных координатах $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$.

Ответ: $\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = 0$.

6. Доказать свойства градиента для дифференцируемых функций:

1) $\operatorname{grad}(C_1u + C_2v) = C_1 \operatorname{grad} u + C_2 \operatorname{grad} v$, где C_1 и $C_2 - \text{const}$;

2) $\operatorname{grad}(u \cdot v) = v \operatorname{grad} u + u \operatorname{grad} v$;

3) $\operatorname{grad} \frac{u}{v} = \frac{v \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} v}{v^2}$;

4) $\operatorname{grad} F(u) = F'(u) \operatorname{grad} u$;

5) $\operatorname{grad} \Phi(u; v) = \frac{\partial \Phi}{\partial u} \operatorname{grad} u + \frac{\partial \Phi}{\partial v} \operatorname{grad} v$.

7. Вычислить $\operatorname{grad} f$ в точке $M(2; 1)$, если $f = x^3 + y^3 - 3xy$.

Ответ: $9\vec{i} - 3\vec{j}$.

8. Определить величину и направление $\operatorname{grad} f$ в точке $M(2; -2; 1)$, если

$$f = x^2 + y^2 + z^2.$$

Ответ: $|\operatorname{grad} f(M)| = 6$, $\cos \alpha = 2/3$, $\cos \beta = -2/3$, $\cos \gamma = 1/3$.

9. Найти градиент скалярного поля $u = \sqrt{xyz+1}$ в точке $M(2; 2; 1)$.

Ответ: $\frac{1}{5}(\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$.

10. Найти $\operatorname{grad} \ln r$, где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Ответ: \vec{r}/r^2 .

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ЭКСТРАКЦИИ

♦ Для достижения высокой степени извлечения процесс экстракции, как правило, повторяют несколько раз, используя при этом новые и новые порции экстрагента. На каждой стадии экстрагируемый продукт после достижения равновесия распределяется между фазами пропорционально коэффициенту распределения k так, что

$$y = kx, \quad (5.1)$$

где x – концентрация экстрагируемого вещества в исходном растворе; y – концентрация вещества в экстрагенте; конкретное значение k определяется природой растворителя и экстрагируемого вещества.

• Для построения математической модели процесса экстракции составим уравнение материального баланса: *на каждой следующей (i -й) стадии экстрагирования количество вещества, содержащегося в растворе и экстрагенте, равно количеству вещества, содержащегося в растворителе до данной операции экстракции*. Математически это записывается так:

$$ax_{i-1} = y_i b_i + ax_i,$$

где a – объем раствора, из которого проводится экстракция; b_i – объем экстрагента, используемого на i -й стадии экстрагирования.

С учетом равенства (5.1) можно записать

$$ax_{i-1} = kx_i b_i + ax_i,$$

откуда получаем следующую рекуррентную формулу для определения концентрации экстрагируемого вещества после каждого экстрагирования:

$$x_i = \frac{ax_{i-1}}{a + kb_i}.$$

Это значит, что для n -го экстрагирования

$$x_n = \frac{ax_{n-1}}{a + kb_n},$$

где

$$x_{n-1} = \frac{ax_{n-2}}{a + kb_{n-1}}, \quad x_{n-2} = \frac{ax_{n-3}}{a + kb_{n-2}}, \dots, \quad x_1 = \frac{ax_0}{a + kb_1}.$$

Отсюда окончательно получаем

$$x_n = \frac{a^n x_0}{\prod_{i=1}^n (a + kb_i)}. \quad (5.2)$$

Замечание. При многоступенчатом экстрагировании соотношение (5.2) позволяет получать значения концентраций на любой стадии этого процесса и, в частности, сравнивать эффективность одностадийного и двухступенчатого экстрагирований по изменению концентрации вещества в исходном растворе.

Концентрация вещества в растворе после экстрагирования в одну стадию

$$x_1 = \frac{ax_0}{a + kb},$$

а после экстрагирования в две стадии (объем растворителя-экстрагента делится на две равные части)

$$x_2 = \frac{a^2 x_0}{\left(a + k \frac{b}{2}\right)^2}.$$

Тогда

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{\left(a + kb\right)^2}{a(a + kb)} = \frac{a^2 + akb + 0,25k^2b^2}{a^2 + akb} = 1 + \frac{0,25k^2b^2}{a(a + kb)},$$

откуда видно, что $x_2 < x_1$, так как

$$\frac{0,25k^2b^2}{a(a + kb)} > 0.$$

Таким образом, после двухстадийного экстрагирования концентрация вещества в растворе уменьшается в большей мере, чем после одностадийного экстрагирования.

ЭКСТРАКЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

- С помощью соотношения (5.2) можно выяснить, как произвести деление данного экстрагента на части с целью получить в конечном итоге наибольшее количество вещества из данного раствора. Рассмотрим подобную задачу на примере экстрагирования уксусной кислоты из водного раствора.

Задача. Имеется водный раствор уксусной кислоты, объем которого a и начальная концентрация x_0 . В качестве растворителя используется бензол объемом B . Для последовательных экстрагирований бензол делят на части, объем которых составляет b_i ($i = 1, 2, \dots$). При экстрагировании распределение вещества между разделяемой смесью и растворителем происходит в соответствии с линейным законом распределения (5.1), где x – концентрация уксусной кислоты в смеси, подлежащей экстрагированию; y – концентрация уксусной кислоты в бензоле; $k > 0$. Определить, на три части какого объема следует разделить растворитель B для максимального извлечения уксусной кислоты из водного раствора.

Решение. После трех последовательных экстрагирований концентрация кислоты в растворе будет

$$x_3 = \frac{a^3 x_0}{(a + kb_1)(a + kb_2)(a + kb_3)}.$$

Очевидно, что x_3 будет минимальным, когда знаменатель дроби будет максимальным, так как числитель ее – константа. Следовательно, требуется найти максимум функции

$$u = (a + kb_1)(a + kb_2)(a + k(B - b_1 - b_2)),$$

являющейся знаменателем последней дроби, где вместо b_3 подставлено его значение, найденное из равенства

$$B = b_1 + b_2 + b_3.$$

Найдем частные производные

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial b_1} &= k^2(kb_2 + a)(B - 2b_1 - b_2); \\ \frac{\partial u}{\partial b_2} &= k^2(kb_1 + a)(B - b_1 - 2b_2) \end{aligned}$$

и приравняем их к нулю:

$$\begin{aligned} B - 2b_1 - b_2 &= 0; \\ B - b_1 - 2b_2 &= 0 \end{aligned}$$

(первое уравнение сокращено на $k^2(kb_2 + a) \neq 0$, а второе – на $k^2(kb_1 + a) \neq 0$), или

$$\begin{aligned} b_3 - b_1 &= 0; \\ b_3 - b_2 &= 0. \end{aligned}$$

Значит, $b_1 = b_2 = b_3 = B/3$, т. е. получена стационарная точка $P_0 (B/3; B/3)$. Исследуем ее, применив достаточные условия экстремума функции двух переменных. Для этого найдем

$$\frac{\partial^2 u}{\partial b_1^2} = -2k^2(kb_2 + a);$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial b_1 \partial b_2} = k^3(B - 2b_1 - b_2) - k^2(kb_2 + a);$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial b_2^2} = -2k^2(kb_1 + a)$$

и вычислим их значения в точке P_0 :

$$\frac{\partial^2 u(P_0)}{\partial b_1^2} = -2k^2\left(\frac{kB}{3} + a\right); \quad \frac{\partial^2 u(P_0)}{\partial b_1 \partial b_2} = -k^2\left(\frac{kB}{3} + a\right);$$

$$\frac{\partial^2 u(P_0)}{\partial b_2^2} = -2k^2\left(\frac{kB}{3} + a\right).$$

Отсюда видно, что смешанная производная меньше нуля, а

$$\det M(P_0) = 4k^4\left(\frac{kB}{3} + a^2\right) - k^4\left(\frac{kB}{3} + a\right)^2 = 3k^4\left(\frac{kB}{3} + a\right)^2 > 0.$$

Значит, P_0 – точка максимума функции u .

Таким образом, чтобы при последовательном экстрагировании получить максимальное извлечение уксусной кислоты из водного раствора, бензол следует делить на равные части.

МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

При обработке экспериментальных данных часто встречаются с задачей об определении параметров функциональной зависимости от двух или нескольких переменных. Эта задача может быть решена с помощью метода наименьших квадратов. Суть его состоит в нахождении таких значений параметров, входящих в исходную функциональную зависимость, при которых сумма квадратов отклонений значений функции от экспериментальных данных будет минимальной.

Случай линейной функциональной зависимости

Рассмотрим особенности метода наименьших квадратов на примере линейной зависимости в случае одной переменной.

Пусть искомая функция является линейной, т. е.

$$y = mx + b, \quad (6.1)$$

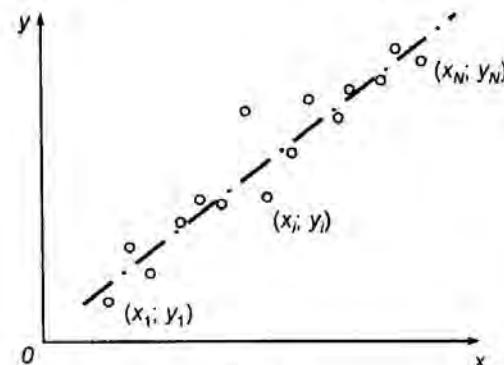


Рис. 6.1

где m и b неизвестны, а x и y заданы значениями $(x_1; y_1), (x_2; y_2), \dots, (x_N; y_N)$, полученными в результате некоторого эксперимента. При подстановке значений $x = x_i$ ($i = 1, \dots, N$) в уравнение (6.1) получаем $mx_i + b$, а в результате эксперимента имеем y_i (рис. 6.1).

Разность $y_i - (mx_i + b)$ называется *невязкой* и возникает в результате ошибок эксперимента, ошибок вычислений, неточной линейной зависимости и т. п.

Требуется подобрать m и b так, чтобы сумма квадратов невязок, т. е.

$$S = \sum_{i=1}^N (y_i - mx_i - b)^2,$$

была минимальной.

или

$$a \sum_{i=1}^n x_i^4 + b \sum_{i=1}^n x_i^3 + c \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i^2;$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i^3 + b \sum_{i=1}^n x_i^2 + c \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i x_i;$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i + cn = \sum_{i=1}^n y_i,$$

где коэффициенты при параметрах a , b , c и свободные члены вычисляют исходя из результатов эксперимента.

2. Пусть $y = ax + b + cx^{-2}$.

Функции такого вида часто используются для описания температурной зависимости теплоемкости химических веществ.

Тогда для функции

$$S(a; b; c) = \sum_{i=1}^n \left(y_i - (ax_i + b + cx_i^{-2}) \right)^2$$

система (6.2) примет вид

$$a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i + c \sum_{i=1}^n x_i^{-1} = \sum_{i=1}^n x_i y_i;$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i + bn + c \sum_{i=1}^n x_i^{-2} = \sum_{i=1}^n y_i;$$

$$a \sum_{i=1}^n x_i^{-1} + b \sum_{i=1}^n x_i^{-2} + c \sum_{i=1}^n x_i^{-4} = \sum_{i=1}^n y_i x_i^{-2}.$$

Решая эту систему, находят значения параметров a , b и c .

3. Пусть

$$y = b_0 + b_1 x_1 + \dots + b_k x_k \quad (6.5)$$

является линейной функцией k переменных x_1, \dots, x_n , где b_i ($i = 0, \dots, k$) представляют собой неизвестные параметры, и пусть известны результаты эксперимента, приведенные в табл. 6.1, где x_{ij} – значение j -й переменной в i -м эксперименте.

Таблица 6.1

Номер опыта	x_1	x_2	...	x_k	y
1	x_{11}	x_{12}	...	x_{1k}	y_1
2	x_{21}	x_{22}	...	x_{2k}	y_2
...	•	•	•	•	•
...	•	•	•	•	•
n	x_{n1}	x_{n2}	...	x_{nk}	y_n

Параметры b_i для функции (6.5) находят из условия

$$S(b_0; \dots; b_k) = \sum_{i=1}^n (y_i - (b_0 + b_1 x_{i1} + b_2 x_{i2} + \dots + b_k x_{ik}))^2 = \min.$$

Условия минимума функции S определяют из системы, содержащей $k+1$ уравнений:

$$\frac{\partial S}{\partial b_0} = 0, \frac{\partial S}{\partial b_1} = 0, \dots, \frac{\partial S}{\partial b_k} = 0,$$

или в развернутом виде

$$b_0 n + b_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} + b_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ik} = \sum_{i=1}^n y_i;$$

$$b_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 + b_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} x_{i1} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i1} = \sum_{i=1}^n y_i x_{i1};$$

...

$$b_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{ik} + b_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} x_{ik} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_{ik}.$$

Последнюю систему можно записать компактно в матричном виде:

$$X^T X b = X^T y,$$

где

$$X := \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{n1} & \dots & x_{nk} \end{pmatrix}, \quad y := \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}, \quad b := \begin{pmatrix} b_0 \\ \vdots \\ b_k \end{pmatrix};$$

$$X^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_{11} & x_{21} & \dots & x_{n1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{1k} & x_{2k} & \dots & x_{nk} \end{pmatrix}, \quad X^T X = \begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{i1} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik} \\ \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik} & \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{ik} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 \end{pmatrix}$$

Значит, искомая матрица параметров

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y.$$

4. Пусть

$$y = \sum_{k=0}^n b_k x^k$$

– рациональная функция с неизвестными параметрами b_k ($k = 0, \dots, n$) и пусть известны результаты эксперимента, приведённые в табл. 6.1. Тогда для нахождения неизвестных параметров b_k ($k = 0, \dots, n$) можно воспользоваться известной программой (см. приложение 3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРРЕНИУСОВЫХ ПАРАМЕТРОВ

- Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры, как правило, хорошо описывается при помощи эмпирического уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где k_0 – множитель (предэкспонента), который в простейших случаях может быть вычислен исходя из молекулярно-кинетических представлений о механизме элементарного акта реакции; E – энергия активации реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура. Значения k_0 и E , входящие в уравнение Аррениуса, находят из экспериментальных значений k , измеренных при различных температурах.

Задача. Пользуясь экспериментальными данными о величине константы скорости химической реакции при различных температурах (первые две колонки табл. 6.2), найти значения параметров k_0 и E/R , входящих в уравнение Аррениуса.

Таблица 6.2

t	k	$\ln k$	$\frac{1}{T}$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2$	$\frac{1}{T} \ln k$
t_1	k_1	$\ln k_1$	$\frac{1}{T_1}$	$\left(\frac{1}{T_1}\right)^2$	$\frac{1}{T_1} \ln k_1$
t_2	k_2	$\ln k_2$	$\frac{1}{T_2}$	$\left(\frac{1}{T_2}\right)^2$	$\frac{1}{T_2} \ln k_2$
...
t_N	k_N	$\ln k_N$	$\frac{1}{T_N}$	$\left(\frac{1}{T_N}\right)^2$	$\frac{1}{T_N} \ln k_N$
$T = t + 273$		$\sum_i \ln k_i$	$\sum_i \frac{1}{T_i}$	$\sum_i \left(\frac{1}{T_i}\right)^2$	$\sum_i \frac{1}{T_i} \ln k_i$

Решение. Запишем уравнение Аррениуса в виде

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где $\alpha := \frac{E}{R}$, и прологарифмируем его для получения линейной функции:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{T} \alpha.$$

Положив

$$x := \frac{1}{T}; y := \ln k; b := \ln k_0; m := -\alpha,$$

имеем

$$y = mx + b.$$

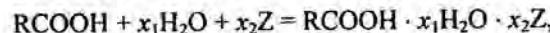
Чтобы воспользоваться далее системой (6.3) для нахождения m и b , необходимо вычислить $\ln k_i$; $\frac{1}{T_i}$; $\left(\frac{1}{T_i}\right)^2$; $\frac{1}{T_i} \ln k_i$ ($i = 1, \dots, N$), результаты записать соответственно в третью, четвертую, пятую и шестую колонки табл. 6.2, затем эти значения просуммировать, а суммы разделить на число N .

После этого можно составить систему типа (6.3) и найти m и b . Это дает возможность затем вычислить k_0 и E/R .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАТНОГО ЧИСЛА ДЛЯ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

◆ При изучении процесса экстракции карбоновой кислоты RCOOH из водного раствора с помощью органического растворителя обнаружилось, что в неводную фазу наряду с кислотой переходит некоторое количество воды, причем увеличение концентрации кислоты в неводной фазе сопровождается увеличением концентрации воды. Это дает возможность предположить, что при экстракции происходит образование гидросольвата вида $RCOOH \cdot x_1 H_2O \cdot x_2 Z$, где Z – обозначение молекулы экстрагирующего вещества.

- Образование гидросольвата, протекающее по реакции



предполагает наличие линейной зависимости между величинами концентрации карбоновой кислоты x и воды y в органическом растворителе после экстракции:

$$y = mx + b,$$

где величины m и b представляют собой соответственно гидратное число карбоновой кислоты (число молекул воды на одну молекулу кислоты) и фоновую растворимость воды в используемом растворителе.

Задача. На основании результатов анализа органической фазы после экстракции из водного раствора, содержащего различное количество карбоновой кислоты (табл. 6.3, первый и второй столбы), определить величины m и b .

Таблица 6.3

x (мM_{RCOOH})	y ($\text{мM}_{\text{H}_2\text{O}}$)	x^2	xy
4,0	11,2	16,00	44,80
7,0	14,6	49,00	102,20
9,4	16,6	88,36	156,04
10,8	17,6	116,64	190,08
13,0	19,6	172,90	254,80
16,0	22,4	256,00	358,40
18,4	24,6	338,56	452,64
20,0	26,6	400,00	532,00
$\sum x_i = 98,6$	$\sum y_i = 185,2$	$\sum x_i^2 = 1433,56$	$\sum x_i y_i = 2090,96$

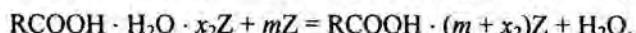
Решение. Найдя суммы $\sum x_i$, $\sum y_i$, $\sum x_i^2$, $\sum x_i y_i$, записанные в последней строке табл. 6.3, составим систему типа (6.2):

$$1433,56m + 98,6b = 2090,96;$$

$$98,6m + 8b = 185,2,$$

из которой находим $b = 7,70$ и $m = 0,929$. Отсюда следует, что гидратное число для карбоновой кислоты равно $0,929 \approx 1$.

Таким образом, экстракция каждой молекулы рассматриваемой карбоновой кислоты сопряжена с переносом из водной фазы в неводную одной молекулы воды. Некоторое отличие полученной оценки гидратного числа от единицы может быть связано с частичной диссоциацией гидросольваты:



Глава 7

ИНТЕГРАЛЫ ОТ ФУНКЦИЙ НЕСКОЛЬКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

Многие геометрические задачи и задачи физико-химического содержания приводят к понятию интеграла от функций двух и более переменных (такие интегралы называются *кратными*), а также к интегралам по длине дуги (или к *криволинейным интегралам*). Вычисление этих интегралов осуществляется путем сведения их к интегралу от функции, зависящей от одной переменной. Этот способ дает возможность многие кратные и криволинейные интегралы вычислять с помощью известной формулы Ньютона-Лейбница.

Двойной интеграл

Пусть на замкнутом ограниченном множестве (компакте) $E \subset \mathbb{R}^2$ задана функция двух переменных $f(x; y)$. Выполним следующие операции:

1) разобьем E произвольным образом на n частей E_k ($k = 1, \dots, n$) и обозначим через ΔS_k площадь фигуры E_k ;

2) выберем в каждой из частей произвольную точку $X_k(x_i; y_j)$ и найдем значение $f(X_k)$;

3) составим сумму $\sum_{k=1}^n f(X_k) \Delta S_k$, которая называется *интегральной*;

4) найдем предел интегральной суммы, когда диаметр разбиения

$$\delta := \max_k \text{diam } E_k \rightarrow 0,$$

т. е.

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{k=1}^n f(X_k) \Delta S_k.$$

Если этот предел существует, его называют *двойным интегралом* (2и) и обозначают

$$\iint_E f(X) dS, \text{ или } \iint_E f(x; y) dx dy,$$

а функцию $f(x; y)$ – *интегрируемой на* E .

Свойства двойного интеграла

1. Линейность:

$$\iint_E (\alpha f(X) + \beta g(X)) dS = \alpha \iint_E f(X) dS + \beta \iint_E g(X) dS,$$

где α, β – const.

2. Монотонность. Если на множестве E выполняется неравенство $f(X) \leq g(X)$, то

$$\iint_E f(X) dS \leq \iint_E g(X) dS.$$

3. Аддитивность. Если $f(X)$ интегрируема на $E \subset \mathbb{R}^2$, то

$$\iint_E f(X) dS = \iint_{E'} f(X) dS + \iint_{E''} f(X) dS,$$

где $E = E' \cup E''$.

4. Теорема о среднем. Если $f(X)$ интегрируема на $E \subset \mathbb{R}^2$, то

$$\iint_E f(X) dS = f(X_{\text{ср}}) S,$$

где $X_{\text{ср}}$ – некоторая точка на E ; S – площадь фигуры E .

5. $\iint_E dS = S$.

Вычисление двойного интеграла

Если область интегрирования E ограничена линиями $x = a$, $x = b$, $y = y_1(x)$, $y = y_2(x)$, $y_1(x) \leq y_2(x)$, то

$$\iint_E f(x; y) dx dy = \iint_a^b \left(\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} f(x; y) dy \right) dx.$$

Примеры. 1. Пусть E – прямоугольник:

$$D = \{(x, y) : a \leq x \leq b, c \leq y \leq d\},$$

и пусть функции $f(x)$ и $g(y)$ интегрируемы соответственно на $[a, b]$ и $[c, d]$.

Тогда

$$\iint_D f(x)g(y) dx dy = \int_a^b f(x) dx \int_c^d g(y) dy.$$

2. Пусть E ограничено линиями $x = 0$, $x = 1$, $y = 0$, $y = x$ и $f(x; y) = x - y$. Тогда

$$\begin{aligned} \iint_E (x - y) dx dy &= \iint_0^1 \left(\int_0^x (x - y) dy \right) dx = \iint_0^1 \left(xy - \frac{y^2}{2} \right) dx = \\ &= \iint_0^1 \left(x^2 - \frac{x^2}{2} \right) dx = \frac{x^3}{6} \Big|_0^1 = \frac{1}{6} \approx 0.17. \end{aligned}$$

Замена переменных в двойном интеграле

Пусть $x = x(u; v)$, $y = y(u; v)$ – отображение множества E' точек плоскости Ouv на множество E точек плоскости Oxy , где функции $x(u; v)$ и $y(u; v)$ непрерывно дифференцируемы по всем своим аргументам, и пусть $|J(u; v)|$ – якобиан отображения

$$J(u; v) = \frac{D(x; y)}{D(u; v)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix}$$

Тогда, если $f(x; y)$ – интегрируема на E , то

$$\iint_E f(x; y) dx dy = \iint_{E'} f(x(u; v); y(u; v)) |J(u; v)| du dv.$$

В частности, при переходе к полярным координатам:

$$x = r \cos \varphi, y = r \sin \varphi \quad (\text{якобиан } J(r; \varphi) = r),$$

$$\iint_E f(x; y) dx dy = \iint_{E'} f(r \cos \varphi; r \sin \varphi) r dr d\varphi.$$

Пример. Вычисление интеграла Эйлера – Пуассона:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx.$$

Пусть на Oxy заданы квадрат $P(R)$, круг $K(R)$, центры которых совпадают с началом координат, диаметры разны $2R$, и стороны квадрата параллельны координатным осям. Тогда

$$K(R) \supset P(R) \supset K\left(\frac{\sqrt{2}R}{2}\right)$$

и выполняются следующие неравенства:

$$\iint_{K(R)} e^{-x^2-y^2} dx dy \geq \iint_{P(R)} e^{-x^2-y^2} dx dy \geq \iint_{K\left(\frac{\sqrt{2}R}{2}\right)} e^{-x^2-y^2} dx dy.$$

Переход к полярным координатам, находим

$$\begin{aligned} \iint_{K(R)} e^{-x^2-y^2} dx dy &= \left[x = r\cos\phi, y = r\sin\phi, J(r; \phi) = \begin{vmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -r\sin\phi & r\cos\phi \end{vmatrix} = r \right] = \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^R e^{-r^2} r dr = \pi \left(1 - e^{-R^2} \right). \end{aligned}$$

Аналогично

$$\iint_{K\left(\frac{\sqrt{2}R}{2}\right)} e^{-x^2-y^2} dx dy = \pi \left(1 - e^{-R^2/2} \right).$$

Используя пример 1, рассмотренный на с. 122, найдем

$$\iint_{B(R)} e^{-x^2-y^2} dx dy = \int_{-R}^R e^{-x^2} dx \int_{-R}^R e^{-y^2} dy = \left(\int_{-R}^R e^{-x^2} dx \right)^2.$$

Значит, $\pi \left(1 - e^{-R^2} \right) \geq \left(\int_{-R}^R e^{-x^2} dx \right)^2 \geq \pi \left(1 - e^{-R^2/2} \right)$.

При $R \rightarrow +\infty$ получаем $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$,

а интеграл Эйлера – Пуассона

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Алгоритм вычисления двойных интегралов

1. Изобразить схематически область интегрирования E .
2. Определить порядок интегрирования.
3. Рассчитать пределы интегрирования для внешнего и внутреннего интегралов.
4. Вычислить сначала внутренний интеграл, а затем – внешний.

Задачи

1. Вычислить интеграл

$$\int_0^1 dx \int_0^1 \frac{dy}{1-(x+y)^2}.$$

Ответ: $3\ln 2 - \ln 5 \approx 0,46$.

2. Рассчитать пределы интегрирования и вычислить интеграл

$$\iint_E xy dx dy,$$

где область интегрирования E ограничена осью Ox и верхней полуокружностью окружности $(x-1)^2 + y^2 = 1$.

Ответ: $4/3 \approx 1,33$.

3. Вычислить интеграл

$$\iint_E \frac{xy dy dx}{x^2 + y^2}$$

Ответ: $a \left(\arctg 2 - \frac{\pi}{4} \right) \approx 0,32a$.

4. Вычислить интеграл, осуществляя предварительную перехода к полярной системе координат

$$\iint_E \sqrt{x^2 + y^2} ds,$$

где область интегрирования E ограничена линиями

$$x = 0, x = a, y = 0, y = \sqrt{a^2 - x^2}.$$

Ответ: $\frac{\pi a^3}{6} \approx 0,52a^3$.

5. Вычислить интеграл, осуществляя предварительно переход к полярной системе координат

$$\iint_E (x^2 + y^2) ds,$$

где область интегрирования ограничена линией $x^2 + y^2 + 2ax = 0$.

Ответ: $\frac{3}{2} \pi a^4 \approx 4.71a^4$.

6. Найти площадь, ограниченную линиями $y^2 = x+1$, $x = 1$.

Ответ: $\frac{2^3 \sqrt{2}}{3} \approx 3,76$.

7. Найти площадь, ограниченную линиями

$$x^2 + y^2 = 2x = 0, x^2 + y^2 = 4x = 0, y = x, y = 0,$$

Ответ: $3 \left(\frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \right) \approx 3,86$.

8. Найти площадь, ограниченную линиями

$$x = \sqrt{5 - y^2}, x = y^2, y = 0, y = 1.$$

Ответ: $\frac{5}{2} \arcsin \frac{1}{5} + \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{3} \approx 1,20$.

9. Найти массу круглой пластинки радиуса R , если плотность ее пропорциональна расстоянию точки от центра и на краю пластинки равна ρ_0 .

Ответ: $\frac{2\pi \rho_0 R^2}{3}$.

10. Найти массу пластинки в форме равнобедренного треугольника, основание которого a , а высота b , если плотность ее $\rho = k y$, где k – коэффициент пропорциональности, y – расстояние от основания.

Ответ: $ka^2 b/6$.

Тройной интеграл

Пусть на компакте E определена функция трех переменных $f(x; y; z)$. Если теперь выполнить операции, аналогичные тем, которые были проведены для 2и, то тройной интеграл (3и) будет являться пределом интегральной суммы, когда диаметр разбиения стремится к нулю, т. е.

$$\iiint_E f(X) dV = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{k=1}^K f(X_k) \Delta V_k = \iiint_E f(x; y; z) dx dy dz.$$

Свойства 3и аналогичны свойствам 2и.

Вычисление тройного интеграла

Если область интегрирования E ограничена поверхностями $x = a, x = b, y = y_1(x), y = y_2(x), z = z_1(x; y), z = z_2(x; y)$, причем $y_1(x) \leq y_2(x), z_1(x; y) \leq z_2(x; y)$, то

$$\iiint_E f(x; y; z) dx dy dz = \int_a^b dx \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} dy \int_{z_1(x; y)}^{z_2(x; y)} f(x; y; z) dz.$$

Пример. Пусть область интегрирования E ограничена поверхностями

$$x = 0, x = 1, y = 0, y = \sqrt{1-x^2}, z = 0, z = 1.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \iiint_E xz dx dz dy &= \int_0^1 x dx \int_0^{\sqrt{1-x^2}} dy \int_0^1 zdz = \frac{1}{2} \int_0^1 x dx \int_0^{\sqrt{1-x^2}} dy = \frac{1}{2} \int_0^1 x \sqrt{1-x^2} dx = \\ &= \frac{1}{4} \frac{(1-x^2)^{3/2}}{3/2} \Big|_0^1 = \frac{1}{6} \approx 0.17. \end{aligned}$$

Замена переменных в тройном интеграле

Пусть отображение множества E' точек пространства O_{uvw} на множество E точек пространства O_{xyz} задано формулами $x = x(u; v; w)$, $y = y(u; v; w)$, $z = z(u; v; w)$, где функции $x(u; v; w)$, $y(u; v; w)$ и $z(u; v; w)$ – непрерывно дифференцируемые по своим аргументам, и пусть якобиан отображения

$$J(u; v; w) = \frac{D(x; y; z)}{D(u; v; w)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix}$$

Тогда тройной интеграл

$$\begin{aligned} \iiint_E f(x; y; z) dx dy dz &= \\ &= \iiint_{E'} f(x(u; v; w); y(u; v; w); z(u; v; w)) J(u; v; w) du dv dw. \end{aligned}$$

В частности, в цилиндрических координатах $x = r \cos \varphi, y = r \sin \varphi, z = z$ модуль якобиана $|J(\varphi; r; z)| = r$:

$$\iiint_E f(x; y; z) dx dy dz = \iiint_{E'} f(r \cos \varphi; r \sin \varphi; z) r dr d\varphi dz;$$

в сферических координатах

$$x = r \cos \varphi \sin \theta, y = r \sin \varphi \sin \theta, z = r \cos \theta$$

модуль якобиана $|J(\varphi; r; \theta)| = r^2 \sin \theta$:

$$\begin{aligned} \iiint_E f(x; y; z) dx dy dz &= \\ &= \iiint_{E'} f(r \cos \varphi \sin \theta; r \sin \varphi \sin \theta; r \cos \theta) r^2 \cos \theta d\varphi dr d\theta. \end{aligned}$$

Пример. 1. $I = \iiint_E (x^2 + y^2 - z) dV$, где $E : x^2 + y^2 = 1, z = 1$.

Осуществив переход к цилиндрической системе координат, получим

$$I = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 r dr \int_0^1 (r^2 + z) dz = 2\pi \approx 6,28.$$

$$2. I = \iiint_E \frac{dx dy dz}{x^2 + y^2 + z^2} \Big|_{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}^{3/2}, \text{ где } E : x^2 + y^2 + z^2 < 1.$$

Осуществив переход к сферической системе координат, получим

$$I = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^1 \frac{r^2}{1+r^2} dr \int_0^{\pi} d\theta = \frac{\pi}{3} \int_0^{\pi} \sin \varphi d\varphi \ln(1+r^2) \Big|_0^1 = \frac{4\pi \ln 2}{3} \approx 2,89.$$

Задачи

1. Вычислить тройной интеграл

$$\int_0^a \left(\int_0^{\sqrt{a^2-x^2}} \int_0^x 2xy dz \right) dy dx.$$

Ответ: $a^5/3$.

2. Расставить пределы интегрирования и вычислить

$$\iiint_E (x+1) dx dy dz,$$

где область интегрирования E ограничена поверхностями

$$x=0, y=0, z=0, x+y+z=1.$$

Ответ: $5/24 \approx 0,21$.

3. Найти объем тела, ограниченного параболоидом $x^2 + y^2 = z$ и плоскостями $x=0, x=1, y=0, y=1$.

Ответ: $2/3 \approx 0,67$.

4. Найти объем конуса $x^2 + y^2 = z^2$, ограниченного сверху поверхностью

$$x^2 + y^2 + z^2 = 2Rz.$$

Ответ: πR^4 .

5. Вычислить интеграл

$$\iiint_E \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} dV,$$

осуществив предварительно переход в сферической системе координат, если область интегрирования – шар с центром в начале координат и радиусом R .

Ответ: πR^3 .

Криволинейные интегралы

Любой интеграл по области Ω , на которой задана функция f , определяется как предел интегральной суммы

$$\sum_{k=1}^n f(X_k) \Delta \Omega_k,$$

где $f(X_k)$ – значение функции в произвольной точке $X_k \in \Delta \Omega_k$; $\Delta \Omega_k$ – элементарная часть области, полученной произвольным разбиением Ω на n частей, когда $\max\{\Delta \Omega_k\} \rightarrow 0$.

Если область Ω – линия L , а $\Delta \Omega_k = \Delta l_k$ – длина элементарной части этой линии, то предел такой интегральной суммы называется *криволинейным интегралом первого рода*, если же L по-прежнему линия, а $\Delta \Omega_k$ – проекция Δl_k на одну из координатных осей, то предел этой интегральной суммы называется *криволинейным интегралом второго рода*.

Криволинейные интегралы первого рода

Пусть на E задана дуга L гладкой кривой и функция $f(x; y)$. Разобьем произвольным образом дугу на n частей, длину каждой части обозначим через Δl_i ($i = 1, \dots, n$). В пределах каждой из частей возьмем произвольную точку M_i и составим интегральную сумму

$$\sum_{i=1}^n f(M_i) \Delta l_i.$$

Если предел этой суммы, когда наибольшая длина ячейки стремится к нулю, существует, его называют *криволинейным интегралом первого рода* (Кри-1) и обозначают

$$\int_L f(x; y) dl.$$

Если известно уравнение дуги L , например $y = y(x)$, $a \leq x \leq b$, то вычисление Кри-1 осуществляется путем сведения его к определенному интегралу:

$$\int_a^b f(x, y(x)) \sqrt{1 + (y'(x))^2} dx.$$

Пример. Пусть $\int_L xy dl$, где $L: y = \sqrt{1 - x^2}$, $0 \leq x \leq 1$. Тогда

$$\int_L xy dl = \int_0^1 x \sqrt{1 - x^2} \sqrt{1 + \frac{x^2}{1 - x^2}} dx = \int_0^1 x dx = 0,50.$$

Криволинейный интеграл второго рода

Интеграл вида

$$\int_L P(x; y) dx + Q(x; y) dy,$$

где L – дуга некоторой гладкой кривой, называют *криволинейным интегралом второго рода* (Кри-2).

Вычисление этого интеграла сводится к определенному интегралу, если известно уравнение дуги L .

Пусть, например, дуга L задана параметрически: $x = x(t)$, $y = y(t)$, $\alpha \leq t \leq \beta$. Тогда

$$\int_L P(x; y) dx + Q(x; y) dy = \int_\alpha^\beta (P(x(t); y(t)) \dot{x}(t) + Q(x(t); y(t)) \dot{y}(t)) dt.$$

Пример. Пусть

$$\int_L (x + y) dx + y dy,$$

где дуга L задана параметрически: $x = t^2$, $y = t$, $0 \leq t \leq 1$.

Тогда

$$\int_L (x + y) dx + y dy = \int_0^1 ((t^2 + t) 2t + t) dt = \int_0^1 (2t^3 + 2t^2 + t) dt = \frac{1}{2} + \frac{2}{3} + \frac{1}{2} \approx 1,67.$$

Формула Грина

Формула Грина устанавливает связь между 2и по E и Кри-2 по границе E .

Если функции P и Q непрерывно дифференцируемы по E , вглубь до границы E , то

$$\oint_E \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dS = \oint_L P dx + Q dy,$$

где ∂E – граница E , обход по которой осуществляется против часовой стрелки.

Если L – замкнутая линия, то криволинейный интеграл обозначается

$$\oint_L (P dx + Q dy).$$

Алгоритм

вычисления Кри-1, когда кривая интегрирования L

задана параметрически: $x = x(t)$, $y = y(t)$, $z = z(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$

1. Выразить дифференциал дуги dt через параметр t : $dt = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} dt$.
2. В подынтегральной функции $f(x; y)$ аргументы x и y выразить через параметр t : $f(x(t); y(t))$.
3. Расставить пределы интегрирования для параметра t .
4. Вычислить определенный интеграл:

$$\int_{t_1}^{t_2} f(x(t); y(t)) \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} dt.$$

Алгоритм

вычисления Кри-1, когда кривая интегрирования L

задана в явном виде: $y = y(x)$

1. Выразить дифференциал дуги dt через x :

$$dt = \sqrt{1 + (y'(x))^2} dx.$$

2. В подынтегральной функции $f(x; y)$ аргумент y заменить на $y(x)$.

3. Определить пределы интегрирования для переменной x .

4. Вычислить определенный интеграл

$$\int_a^b f(x; y(x)) \sqrt{1 + (y'(x))^2} dx.$$

Алгоритм

вычисления Кри-2, когда кривая интегрирования L

задана параметрически: $x = x(t)$, $y = y(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$

1. В подынтегральном выражении аргументы x и y выразить через параметр t .
2. Определить пределы интегрирования для параметра t , если они не известны.
3. Вычислить определенный интеграл

$$\int_{t_1}^{t_2} (P(x(t); y(t)) x(t) + Q(x(t); y(t)) y(t)) dt.$$

Алгоритм

вычисления Кри-2, когда кривая интегрирования L

задана в явном виде: $y = y(x)$

1. Заменить в подынтегральном выражении аргумент y на функцию $y(x)$.
2. Определить пределы интегрирования для аргумента x .
3. Вычислить определенный интеграл

$$\int_a^b (P(x; y(x)) + Q(x; y(x)) y'(x)) dx.$$

Задачи

Вычислить следующие криволинейные интегралы (1–7).

1. $\int_L (x + z) dt$, где линия L задана параметрически:

$$x = t, y = \sqrt{3/2}t^2, z = t^2, 0 \leq t \leq 1.$$

Ответ: 2.

2. $\int_L \frac{dt}{x^2 + y^2}$, где L – окружность $x^2 + y^2 = a^2$.

Ответ: $2\pi/a$.

3. $\int_L xy dt$, где линия L задана уравнением $y = x$, $0 \leq x \leq 1$.

Ответ: $\sqrt{2}/3 \approx 0,47$.

4. $\int_L y^2 dx + 2xy dy$, где L – окружность с центром в начале координат и радиусом a .

Ответ: 0.

5. $\int_L yz dx + xy dy + xz dz$, где L – первый виток винтовой линии

$$x = a \cos t, y = a \sin t, z = bt, 0 \leq t \leq 2\pi.$$

Ответ: 0.

6. $\int_L 2xy - x^2 dy$, где L – линия, соединяющая две точки $O(0; 0)$ и $A(2; 1)$. Найти этот интеграл для случаев:

а) OA – отрезок;

б) OA – ломаная $OB A$, где $B(2; 0)$.

Ответы: а) $4/3 \approx 1,33$; б) -4.

7. $\int_L \frac{y dx - x dy}{x^2 + y^2}$, где L – отрезок $y = x$ от $x = 1$ до $x = 2$.

Ответ: $\ln 2 \approx 0,69$.

Найти интегралы при помощи формулы Грина (8–10).

8. $\int_L (x^2 + y^2) dx + (x + y)^2 dy$, где L – контур треугольника с вершинами $A(1; 1)$, $B(2; 2)$, $C(1; 3)$.

Ответ: $8/3 \approx 2.67$.

9. $\int_L xy^2 dy - x^2 y dx$, где L имеет вид $x^2 + y^2 = R^2$.

Ответ: $\pi R^4 / 2$.

10. $\int_L (x+y) dx - (x-y) dy$, где L имеет вид $x^2 + y^2 = R^2$.

Ответ: $-2\pi R^2$.

Поверхностные интегралы

Любой интеграл по области Ω , на которой задана функция f , определяется как предел интегральной суммы

$$\sum_{k=1}^n f(X_k) \Delta \Omega_k,$$

где $f(X_k)$ – значение функции f в произвольной точке $X_k \in \Omega_k$; Ω_k – элементарная часть области Ω , полученная произвольным разбиением ее на n частей; $\Delta \Omega_k$ – величина Ω_k , когда $\max\{\Delta \Omega_k\} \rightarrow 0$.

Если область Ω – поверхность Σ , а $\Delta \Omega_k = \Delta \sigma_k$ – площадь элементарной части Σ_k поверхности Σ , полученной произвольным разбиением ее на n частей, то предел такой интегральной суммы называется *поверхностным интегралом первого рода*; если же Σ по-прежнему поверхность, а $\Delta \Omega_k$ – проекция элементарной поверхности Σ на одну из координатных плоскостей, то предел этой интегральной суммы называется *поверхностным интегралом второго рода*.

Поверхностные интегралы первого рода

Пусть на множестве $E \subset Oxyz$ задана функция $f(x, y, z)$ и поверхность Σ , уравнение которой

$$F(x, y, z) = 0.$$

Тогда, разбив поверхность Σ произвольным образом на n частей Σ_k ($k = 1, \dots, n$) и выбрав в пределах каждой из частей произвольную точку X_k , составим интегральную сумму

$$\sum_{k=1}^n f(X_k) \Delta \sigma_k,$$

где $\Delta \sigma_k$ – площадь Σ_k .

Если предел этой суммы при $\max \Delta \sigma_k \rightarrow 0$ существует, его называют *поверхностным интегралом первого рода* (Пови-1) и обозначают

$$\iint_{\Sigma} f(x, y, z) d\sigma.$$

Вычисление Пови-1 сводится к вычислению 2и. Покажем это для случая, когда уравнение поверхности Σ можно, например, представить в виде $z = z(x, y)$.

Тогда $d\sigma = |f(x, y)| dx dy$

(рис. 7.1) и

$$\iint_{\Sigma} f(x, y, z) d\sigma = \iint_E f(x, y, z(x, y)) \frac{dx dy}{|f(x, y)|},$$

или

$$\iint_{\Sigma} f(x, y, z) d\sigma = \iint_E f(x, y, z(x, y)) \sqrt{1 + (z'_x)^2 + (z'_y)^2} dx dy.$$

Пример. Пусть функция $f(x, y, z) = xyz$, а поверхность Σ имеет вид $z = \sqrt{1 - x^2 - y^2}$. Тогда

$$\sqrt{1 + (z'_x)^2 + (z'_y)^2} = \sqrt{1 + \left(\frac{x}{z}\right)^2 + \left(\frac{y}{z}\right)^2} = \frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{|z|} = \frac{1}{\sqrt{1 - x^2 - y^2}}$$

и

$$\begin{aligned} \iint_{\Sigma} xyz d\sigma &= \iint_E xyz dx dy = \text{[осуществим переход к полярной системе координат:]} \\ &\quad x = r \cos \varphi, y = r \sin \varphi, dx dy = r dr d\varphi = \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 r^3 \cos \varphi \sin \varphi dr = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi = 0. \end{aligned}$$

Поверхностные интегралы второго рода

Пусть на множестве $E \subset R^3$ задана функция $R(x, y, z)$ и двухсторонняя поверхность Σ , уравнение которой

$$F(x, y, z) = 0.$$

Выберем сторону этой поверхности, задав единичный вектор нормали \bar{n} . Направляющие косинусы которого являются непрерывными функциями координат точек поверхности.

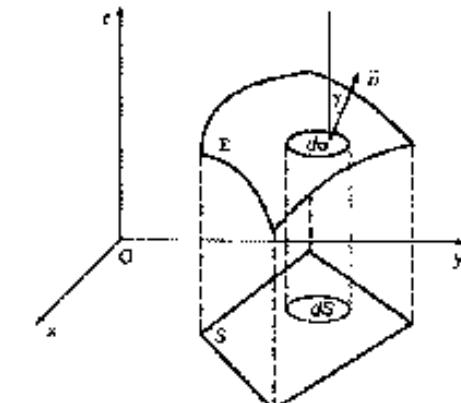


Рис. 7.1

Тогда, разбив поверхность Σ произвольным образом на n частей Σ_k ($k = 1, \dots, n$) и выбрав в пределах каждой из частей произвольную точку X_k , составим интегральную сумму

$$\sum_{k=1}^n R(X_k) \Delta S_{xy}^k,$$

где ΔS_{xy}^k – площадь проекции Σ_k на плоскость Oxy , взятая с определенным знаком.

Если предел этой суммы существует при $\max_k \Delta S_{xy}^k \rightarrow 0$, его называют *поверхностным интегралом второго рода* (Пови-2) и обозначают

$$\iint_{\Sigma} R(x; y; z) dx dy.$$

Аналогично составляют интегральные суммы:

$$\sum_k P(x; y; z) \Delta S_{yz}^k \text{ и } \sum_k Q(x; y; z) \Delta S_{xz}^k,$$

находят их соответствующие пределы.

Если эти пределы существуют, их называют Пови-2 и соответственно обозначают

$$\iint_{\Sigma} P(x; y; z) dy dz \text{ и } \iint_{\Sigma} Q(x; y; z) dx dz.$$

Формула Остроградского

Формула Остроградского устанавливает связь между Зи по области E и Пови-2 по внешней стороне поверхности Σ , ограничивающей область E .

Если функции P , Q и R непрерывны вместе со своими производными соответственно по x , y и z , то

$$\iint_{\Sigma} \vec{F} \cdot \vec{n} d\sigma = \iiint_E \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) dV,$$

где Σ – внешняя сторона поверхности, ограничивающей область E .

Это равенство называется *формулой Остроградского*.

При решении некоторых прикладных задач формулу Остроградского используют в векторной форме

$$\iint_{\Sigma} f \vec{n} d\sigma = \iiint_E \operatorname{grad} f dV.$$

Действительно, распишем левую часть последнего равенства

$$\begin{aligned} \iint_{\Sigma} f \vec{n} d\sigma &= \iint_{\Sigma} f (\cos \alpha \vec{i} + \cos \beta \vec{j} + \cos \gamma \vec{k}) d\sigma = \\ &= \iint_{\Sigma} f \cos \alpha d\sigma \vec{i} + \iint_{\Sigma} f \cos \beta d\sigma \vec{j} + \iint_{\Sigma} f \cos \gamma d\sigma \vec{k} = \end{aligned}$$

и применив формулу Остроградского к каждому скалярному множителю последней суммы, получим

$$= \iint_E \frac{\partial f}{\partial x} dV \vec{i} + \iint_E \frac{\partial f}{\partial y} dV \vec{j} + \iint_E \frac{\partial f}{\partial z} dV \vec{k} = \iint_E \left(\frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k} \right) dV = \iint_E \operatorname{grad} f dV.$$

Формула Стокса

Формула Стокса устанавливает связь между Пови-1 по поверхности Σ и Кри-2 по границе $\partial\Sigma$ поверхности Σ .

Если координаты векторного поля $\vec{F}(P; Q; R)$ – непрерывно дифференцируемые функции во всем переменном на E , то

$$\iint_{\partial\Sigma} \vec{F} \cdot d\vec{r} = \iint_{\Sigma} \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) dy dz + \iint_{\Sigma} \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) dz dx + \iint_{\Sigma} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy,$$

или

$$\iint_{\partial\Sigma} \vec{F} \cdot d\vec{r} = \iint_{\Sigma} \left(\left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) \cos \alpha + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) \cos \beta + \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) \cos \gamma \right) d\sigma,$$

где при обходе границы $\partial\Sigma$ поверхность Σ остается слева.

Это равенство называется *формулой Стокса*.

Задачи

Вычислить поверхностные интегралы.

- $\iint_{\Sigma} (x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma) d\sigma$, где поверхность Σ задана уравнением

$$z = \sqrt{R^2 - x^2 - y^2}.$$

Ответ: $2\pi R^3$.

- $\iint_{\Sigma} (x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma) d\sigma$, где поверхность Σ задана уравнениями

$$z = \sqrt{R^2 - x^2 - y^2}, z = 0.$$

Ответ: 0.

- $\iint_{\Sigma} (x^2 \cos \alpha + y^2 \cos \beta + z^2 \cos \gamma) d\sigma$, где поверхность Σ задана уравнениями

$$x + y + z = a, x = 0, y = 0, z = 0.$$

Ответ: $a^3/2$.

4. $\iint_{\Sigma} x^2 dy dz + y^2 dx dz + z^2 dx dy$, где поверхность Σ задана уравнениями

$$x=0, \quad x=a, \quad y=0, \quad y=a, \quad z=0, \quad z=a.$$

Ответ: $3a^4$.

5. $\iint_{\Sigma} ax dy dz$, где $a = \text{const}$, поверхность Σ задана уравнениями

$$x=0, \quad z=H; \quad x^2+y^2=R^2,$$

Ответ: $a\pi R^2 H$.

ЦИРКУЛЯЦИЯ ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ

Пусть на $E \subset Oxz$ задана вектор-функция

$$\vec{F} = P(x, y, z)\vec{i} + Q(x, y, z)\vec{j} + R(x, y, z)\vec{k}$$

и задана линия

$$\vec{r} = x(t)\vec{i} + y(t)\vec{j} + z(t)\vec{k}, \quad \alpha \leq t \leq \beta.$$

Тогда, построив касательный вектор

$$\dot{\vec{r}} = \dot{x}(t)\vec{i} + \dot{y}(t)\vec{j} + \dot{z}(t)\vec{k}$$

к этой линии и вычислив скалярное произведение $\vec{F} \cdot d\vec{r}$, находим интеграл

$$\oint_L \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int_L P dx + Q dy + R dz,$$

который является Кри-2. Если при этом L — замкнутая линия, то Кри-2 обозначают

$$\oint_L \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

и называют циркуляцией векторного поля вдоль линии L (обход по L такой, что область, ограниченная линией L , остается слева).

Пример. Пусть $\vec{F} = (xy, yz, xz)$ и линия L задана параметрически:

$$x = R \cos t, \quad y = R \sin t, \quad z = at \quad (a = \text{const}).$$

Тогда циркуляция поля \vec{F} вдоль линии L будет равна

$$\oint_L \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int_0^{2\pi} \left(R^2 \sin t \cos t (-\sin t) + R^2 a \sin t \cos t + R a \cos t \right) dt = 0.$$

Замечание. Если векторное поле $\vec{F} = (P, Q)$ такое, что функции P и Q непрерывны и дифференцируемы на E , то циркуляцию этого поля можно найти с помощью формулы Грина.

ПОТОК ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ

♦ Пусть однородный поток некоторого вещества, скорость которого $\vec{V}(P, Q, R)$, перемещается через заданную ориентированную поверхность Σ (поверхность Σ называется ориентированной, если указано направление нормали к этой поверхности). Тогда через элементарную часть $d\sigma$ этой поверхности за единицу времени переместится количество вещества dQ , равное $|\vec{V}| \cos \phi d\sigma$, где \vec{n} — единичный вектор, ориентированный по нормали к поверхности Σ ; ϕ — угол между векторами \vec{V} и \vec{n} , или

$$dQ = |\vec{V}| \vec{y} \cos \phi d\sigma = (\vec{V} \cdot \vec{n}) d\sigma.$$

Отсюда через всю поверхность Σ за единицу времени переместится количество вещества

$$Q = \iint_{\Sigma} \vec{V} \cdot \vec{n} d\sigma.$$

Рассмотрим векторное поле

$$\vec{F} = P(x, y, z)\vec{i} + Q(x, y, z)\vec{j} + R(x, y, z)\vec{k},$$

где функции P, Q и R интегрируемы на $E \subset Oxz$.

Пусть в E задана ориентированная поверхность Σ . Тогда потоком векторного поля \vec{F} через поверхность Σ называют Поток-1:

$$\iint_{\Sigma} (\vec{F} \cdot \vec{n}) d\sigma = \iint_{\Sigma} (P \cos \alpha + Q \cos \beta + R \cos \gamma) d\sigma,$$

но так как

$$\cos \alpha d\sigma = dy dz, \quad \cos \beta d\sigma = dx dz, \quad \cos \gamma d\sigma = dx dy \quad (\text{рис. 7.2}), \quad \text{то}$$

$$\iint_{\Sigma} (P \cos \alpha + Q \cos \beta + R \cos \gamma) d\sigma = \iint_{\Sigma} (P dy dz + Q dx dz + R dx dy),$$

где каждое слагаемое называется поверхностным интегралом второго рода (Поток-2).

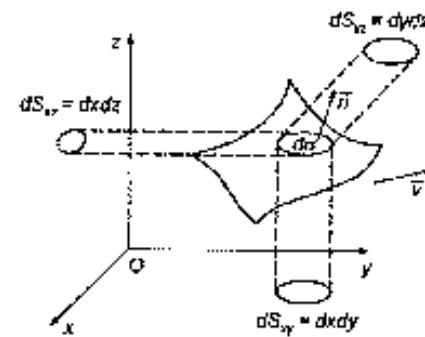


Рис. 7.2

Последнее равенство устанавливает связь между Пови-1 и Пови-2.

Если поверхность Σ замкнутая, то для поверхностных интегралов используют обозначение

$$\oint_{\Sigma} \vec{F} \cdot \vec{n} d\sigma.$$

Задача. Известно, что заряд $q > 0$ в однородной среде создает силовое поле $\vec{F} = k \frac{q}{r^2} \hat{e}$ (закон Кулона), где $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $|\hat{e}| = 1$. Найти поток этого поля через сферу радиуса R , если заряд находится в центре сферы.

Решение.

$$\oint_{\Sigma} \vec{F} \cdot \vec{n} d\sigma = [\vec{e} \parallel \vec{n}, r = R] = k \frac{q}{R^2} \iint_{\Sigma} d\sigma = k \frac{q}{R^2} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi k q R.$$

ДИВЕРГЕНЦИЯ (РАСХОДИМОСТЬ) ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ

Если $Q \geq 0$, то говорят, что в объеме E , ограниченном поверхностью Σ , имеются источники векторных линий. Если $Q < 0$, то в объеме E имеются стоки векторных линий. Если же $Q = 0$, то либо в E нет ни стоков, ни источников векторных линий, либо есть и те и другие, но они взаимно компенсируются.

Предположим, что истоки векторных линий распределены по всему объему E . В этом случае можно говорить о плотности источников.

Действительно, пусть ΔV – объем элементарной части E , а ΔQ – количество источников в этой части. Тогда $\frac{\Delta Q}{\Delta V}$ – средняя плотность, а $\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V}$ – плотность в некоторой точке $M \in E$. Эту плотность называют также дивергенцией (или расходимостью) векторного поля \vec{F} и обозначают $\operatorname{div} \vec{F}$, т. е.

$$\operatorname{div} \vec{F} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V}$$

Выразим дивергенцию через координаты векторного поля \vec{F} :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{F} := \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V} &= \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \iint_{\partial V} (\vec{F} \cdot \vec{n}) d\sigma = \\ &= \{\text{применим формулу Остроградского}\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \iint_{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) dV = \{\text{применим теорему о среднем}\} \\ &= \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) M_{\text{ср}} = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}, \end{aligned}$$

так как $M_{\text{ср}} \rightarrow M$ при $\Delta V \rightarrow 0$.

Итак,

$$\operatorname{div} \vec{F} = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}.$$

Отсюда формулу Остроградского можно записать в виде

$$\oint_{\Sigma} \vec{F} \cdot \vec{n} d\sigma = \iint_E \operatorname{div} \vec{F} dV.$$

Если $\operatorname{div} \vec{F} = 0$, поле называют соленоидальным (или трубчатым).

РОТОР ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ

Рассмотрим векторное поле

$$\vec{F} = (P; Q; R),$$

где функции P, Q и R непрерывно дифференцируемы во всем переменным на E .

Если это поле связано с процессом перемещения точки (или материальной системы), то одной из существенных характеристик такого поля является наличие в нем вращательных движений. Математически это качество векторного поля проверяется при помощи особого ненулевого вектора, который называется ротором (или вихрем) этого поля и имеет следующую структуру:

$$\operatorname{rot} \vec{F} := \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ P & Q & R \end{vmatrix}.$$

Задача. Используя первую теорему Гельмгольца [7, с. 44, 60] о том, что скорость \vec{V} точек элементарного объема сплошной среды может быть представлена следующим образом:

$$\vec{V} = \vec{V}_{\text{пост}} + \vec{V}_{\text{вр}} + \vec{V}_{\text{деф}}, \quad (7.1)$$

где $\vec{V}_{\text{пост}}$ – скорость поступательного движения; $\vec{V}_{\text{вр}}$ – скорость вращательного движения; $\vec{V}_{\text{деф}}$ – скорость деформационного движения, показать, что $\operatorname{rot} \vec{V} \neq 0$, когда в движении материальной системы есть элементы вращения.

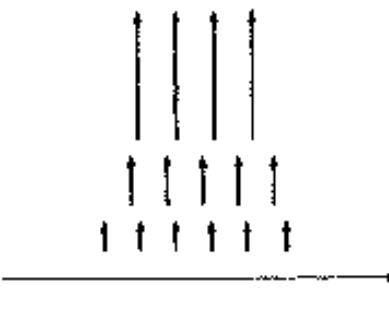


Рис. 7.3

Решение. Найдем ротор каждого из векторов, входящих в равенство (7.1).

Для поступательного движения $\vec{V}_{\text{пост}} = \text{const}$. Значит, $\text{rot} \vec{F} = \vec{0}$.

Рассмотрим деформационное движение относительно, например, оси Ox в плоскости Oxy (рис. 7.3). Тогда $\vec{V}_{\text{деф}} = (0; ax; 0)$, где $a = \text{const}$.

Отсюда

$$\text{rot} \vec{V}_{\text{деф}} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ 0 & ay & 0 \end{vmatrix} = \vec{0}.$$

Рассмотрим, наконец, вращательное движение с постоянной угловой скоростью ω вокруг, например, оси Oz :

$$\vec{V}_{\text{вр}} = (-\omega y; \omega x; 0),$$

так как при вращательном движении координаты движущейся точки равны

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi, \quad z = \text{const},$$

где r – расстояние от оси вращения до вращающейся точки; $\varphi = \omega t$ – угол, который образует отрезок r с осью Ox (см. рис. 7.4), а $\vec{V}_{\text{вр}} = (x; y; z)$.

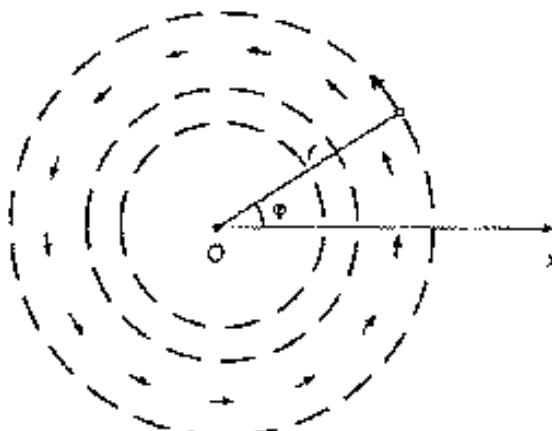


Рис. 7.4

Найдем

$$\text{rot} \vec{V}_{\text{вр}} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ -\omega y & \omega x & 0 \end{vmatrix} = 2\omega \vec{k} \neq \vec{0}.$$

Таким образом, зависимость векторного поля \vec{F} возникает лишь при наличии вращающихся элементов движения.

Если воспользоваться понятием *ротора* векторного поля, формулу Стокса можно значительно упростить, т. е.

$$\oint_{\Sigma} \vec{R} \cdot d\vec{r} = \iint_{\Sigma} (\text{rot} \vec{F} \cdot \vec{n}) d\sigma,$$

где \vec{n} – единичный вектор нормали к поверхности Σ с направлением таким, что при обходе границы $\partial\Sigma$ поверхность Σ остается слева.

Физический смысл формулы Стокса: *циркуляция векторного поля \vec{F} по контуру $\partial\Sigma$ равна потоку ротора этого поля через поверхность, ограниченную контуром $\partial\Sigma$.*

ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ВЕКТОРНОЕ ПОЛЕ

Векторное поле \vec{F} является потенциальным, если $\vec{F} = \text{grad} u$, где функция $u = u(x; y; z)$ называется *потенциалом векторного поля \vec{F}* . Векторное поле $\vec{F} = (P; Q; R)$ потенциально в односвязной области* E тогда и только тогда, когда

$$\text{rot} \vec{F} = \vec{0},$$

или

$$\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} = 0.$$

Потенциал в этом случае можно найти, например, в виде Кри-2:

$$u(x; y; z) = \int_{x_0}^x P(t; y; z) dt + \int_{y_0}^y Q(x; t; z) dt + \int_{z_0}^z R(x; y; \alpha) d\alpha,$$

*Область E называется односвязной, если любой замкнутый контур, расположенный в E , ограничивает изолированное множество, состоящее сплошь из точек E . Область E односвязна только в том случае, если любой замкнутый контур, охватывающий точку $X_0 \in E$, можно стянуть к X_0 , не выходя из E .

где путь интегрирования представлен в виде ломаной линии, состоящей из трех звеньев, параллельных соответственно осям координат Ox , Oy и Oz (рис. 7.5).

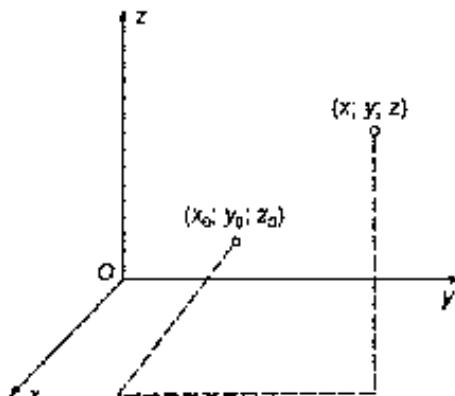


Рис. 7.5

Задачи

Доказать:

1. $\operatorname{div} \vec{F} = 3$, где $\vec{F} = xi + yj + zk$.
2. $\operatorname{div} \vec{F} \varphi = \varphi \operatorname{div} \vec{F} + \operatorname{grad} \varphi \cdot \vec{F}$, где φ — скалярная функция.
3. $\operatorname{div} (\vec{F} \cdot \vec{v}) = \frac{\vec{v} \cdot \vec{F}}{r}$, где $\vec{F} = xi + yj + zk$, \vec{v} — постоянный вектор, $r = |v|$.
4. Линейность ротора:

$$\operatorname{rot}(c_1 \vec{F}_1 + c_2 \vec{F}_2) = c_1 \operatorname{rot} \vec{F}_1 + c_2 \operatorname{rot} \vec{F}_2,$$

где c_1 и c_2 — const

5. $\operatorname{rot} \vec{F} = \vec{F} \times \operatorname{grad} \varphi$, где φ — скалярная функция.

Проверить, потенциальность векторного поля (6–10):

6. $\vec{F} = (x - y; y - z; z - x)$.

Ответ: нетентиально.

7. $\vec{F} = f(r) \vec{r}$, где $\vec{r} = xi + yj + zk$, $r = |\vec{r}|$ и функция $f(r)$ дифференцируема по всем переменным.

Ответ: потенциально.

8. $\vec{F} = (x - z; y - x; z - y)$.

Ответ: нетентиально.

9. $\vec{F} = (x^2; y^2; z^2)$.

Ответ: потенциально.

10. $\vec{F} = (y + z; x + z; x + y)$.

Ответ: потенциально.

ПОЛНОЕ УСКОРЕНИЕ

Если

$$\vec{V} = \vec{V}(t) = (P; Q; R)$$

представляет собой вектор скорости движущейся материальной системы, то производная по времени t является полным ускорением \vec{W} этой системы, т. е.

$$\vec{W} = \dot{\vec{V}} = \frac{d\vec{V}}{dt} = (\dot{P}; \dot{Q}; \dot{R}).$$

Задача. Пусть поле скоростей $\vec{V} = (P; Q; R)$ такое, что P, Q и R — сложные функции от t :

$$P = P(t; x; y; z), \quad Q = Q(t; x; y; z), \quad R = R(t; x; y; z),$$

где $x = x(t)$, $y = y(t)$, $z = z(t)$.

Показать, что полное ускорение можно находить по формуле

$$\vec{W} = \frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \operatorname{grad} \frac{V^2}{2} + \operatorname{rot} \vec{V} \times \vec{V},$$

$$\text{где } V = \sqrt{P^2 + Q^2 + R^2}$$

Решение. С одной стороны,

$$\vec{W} = \frac{dP}{dt} \vec{i} + \frac{dQ}{dt} \vec{j} + \frac{dR}{dt} \vec{k},$$

где

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial P}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial P}{\partial z} \dot{z} = \frac{\partial P}{\partial t} + \operatorname{grad} P \cdot \vec{V},$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial Q}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial Q}{\partial z} \dot{z} = \frac{\partial Q}{\partial t} + \operatorname{grad} Q \cdot \vec{V},$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial R}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial R}{\partial z} \dot{z} = \frac{\partial R}{\partial t} + \operatorname{grad} R \cdot \vec{V}.$$

Значит,

$$\vec{W} = \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \operatorname{grad} P \cdot \vec{V} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial Q}{\partial t} + \operatorname{grad} Q \cdot \vec{V} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial R}{\partial t} + \operatorname{grad} R \cdot \vec{V} \right) \vec{k},$$

или

$$\vec{W} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\operatorname{grad} P \cdot \vec{V}) \vec{i} + (\operatorname{grad} Q \cdot \vec{V}) \vec{j} + (\operatorname{grad} R \cdot \vec{V}) \vec{k}. \quad (7.2)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned}\operatorname{grad} \frac{V^2}{2} &= \operatorname{grad} \frac{1}{2}(P^2 + Q^2 + R^2) = \\ &= (PP'_x + QQ'_x + RR'_x)\hat{i} + (PP'_y + QQ'_y + RR'_y)\hat{j} + (PP'_z + QQ'_z + RR'_z)\hat{k};\end{aligned}$$

$$\operatorname{rot} \vec{V} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ P & Q & R \end{vmatrix} = (R_y - Q_z)\hat{i} + (P_z - R_x)\hat{j} + (Q_x - P_y)\hat{k},$$

a

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \vec{V} \times \vec{V} &= \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ R_y - Q_z & P_z - R_x & Q_x - P_y \\ P & Q & R \end{vmatrix} = \\ &= (R(P_z - R_x) - Q(Q_x - P_y))\hat{i} + (P(Q_x - P_y) - R(R_y - Q_z))\hat{j} + \\ &\quad + (Q(R_y - Q_z) - P(P_z - R_x))\hat{k}.\end{aligned}$$

Сложив полученные значения для $\operatorname{grad} V^2/2$ и $\operatorname{rot} \vec{V} \times \vec{V}$, получим

$$\operatorname{grad} \frac{V^2}{2} + \operatorname{rot} \vec{V} \times \vec{V} = \operatorname{grad} P \cdot \vec{V} \hat{i} + \operatorname{grad} Q \cdot \vec{V} \hat{j} + \operatorname{grad} R \cdot \vec{V} \hat{k}.$$

Прибавив к этой сумме слагаемое $\frac{\partial V}{\partial t}$, получим выражение (7.2).

ОБЫКНОВЕННЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Обыкновенное дифференциальное уравнение (ОДУ) – это уравнение, связывающее две величины (функцию и аргумент) и их дифференциалы (или производные). Такие уравнения классифицируются по видам (включая порядок уравнения и функциональную связь между функцией, аргументами и их дифференциалами или производными), каждый из которых решается по своему методу. Наиболее полно виды ОДУ и методы их решения представлены в справочнике [4].

Дифференциальные уравнения первого порядка

Если обыкновенное дифференциальное уравнение (ОДУ) первого порядка

$$F(x, y, y') = 0,$$

заданное на множестве $E \subset \Omega_{xy}$, можно представить в виде

$$P(x)dx - Q(y)dy = 0,$$

то оно называется *уравнением с разделяющимися переменными*.

Его общее решение имеет вид

$$\int P(x)dx + \int Q(y)dy = C, \quad (8.1)$$

где C – произвольная постоянная.

Если C принимает фиксированное значение C_0 , решение

$$\int P(x)dx + \int Q(y)dy = C_0$$

называется *частным*, а линия, соответствующая этому решению, *интегральной линией*.

Общее решение, разрешенное относительно произвольной постоянной C , часто называют *общим интегралом*. Например, выражение (8.1) является общим интегралом.

Частные случаи уравнений с разделяющимися переменными:

а) $y' = f(x)$; общее решение $y = \int f(x)dx + C$;

б) $y' = \psi(y)$; общее решение $x = \int \frac{dy}{\psi(y)} + C$, если $\psi(y) \neq 0$ на E ;

в) $y' = f_1(x)f_2(y)$; общее решение (или общий интеграл)

$$\int \frac{dy}{f_2(y)} - \int f_1(x)dx = C, \text{ если } f_2(y) \neq 0 \text{ на } E;$$

г) $P_1(x)Q_1(y)dx + P_2(x)Q_2(y)dy = 0$; общее решение (или общий интеграл)

$$\int \frac{P_1(x)}{P_2(x)} dx + \int \frac{Q_1(y)}{Q_2(y)} dy = C, \text{ если } P_2(x)Q_2(y) \neq 0 \text{ на } E.$$

Часто при решении прикладных задач известно условие: при $x = x_0$ решение $y(x_0) = y_0$, которое называют начальным. Тогда можно построить частное решение ОДУ, удовлетворяющее этому условию.

Частное решение, удовлетворяющее начальному условию, геометрически представляется собой интегральную линию (рис. 8.1), проходящую через точку $(x_0; y_0)$.

Задача, в которой для данного ОДУ необходимо построить решение, удовлетворяющее начальному условию $y(x_0) = y_0$, называется начальной задачей (или задачей Коши).

Например, для уравнения

$$y' = f(x)$$

частное решение, удовлетворяющее условию $y(x_0) = y_0$, имеет вид

$$y(x) = y_0 + \int_{x_0}^x f(t)dt,$$

а для уравнения $y' = \varphi(y)$

$$x = x_0 + \int_{y_0}^y \frac{dt}{\varphi(t)}.$$

Уравнение в полных дифференциалах

Дифференциальное уравнение вида

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0$$

называется *уравнением в полных дифференциалах* на множестве E , если на E существует функция $u = u(x, y)$, дифференциал которой равен левой части данного уравнения, т. е.

$$du = P(x, y)dx + Q(x, y)dy. \quad (8.2)$$

Критерий того, что уравнение (8.2) является уравнением в полных дифференциалах, служит тождество на E :

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y}.$$

Общее решение (общий интеграл) имеет вид

$$u(x, y) = C.$$

Функцию $u(x, y)$ в этом случае можно построить в виде Кри-1:

$$u(x, y) = \int_L P(x, y)dx + Q(x, y)dy,$$

где L — любая линия, принадлежащая множеству E , или

$$u(x, y) = \int_{x_0}^x P(t, y_0)dt + \int_{y_0}^y Q(x, t)dt.$$

$$\text{Пример. } (2x + y^2 + 1)dx + (2xy + 3y^2 + 1)dy = 0.$$

Так как $\frac{\partial P}{\partial y} = 2x = \frac{\partial Q}{\partial x}$, то данное уравнение является уравнением в полных дифференциалах.

Построим функцию $u(x, y)$:

$$u(x, y) = \int_0^x (2t + y^2 + 1)dt + \int_0^y (2tx + 3t^2 + 1)dt = x^2 + xy^2 + y^3 + y.$$

Значит, общее решение (общий интеграл) имеет вид

$$x^2 + xy^2 + y^3 + y = C.$$

Линейное уравнение

$$y' + p(x)y = f(x). \quad (8.3)$$

Алгоритм

решения линейного уравнения первого порядка

1. Составить соответствующее однородное уравнение:

$$z' + p(x)z = 0$$

и решить его как уравнение с разделяющимися переменными:

$$z = C \exp(-\int p(x)dx).$$

2. Применив метод вариации произвольной постоянной (метод Лагранжа), найти частное решение $y_1(x)$ уравнения (8.3), т. е. полагая, что C – функция от x , подобрать ее так, чтобы выражение

$$C(x) \exp\left(-\int p(x) dx\right)$$

было решением уравнения (8.3).

3. Составить общее решение исходного уравнения

$$y = z + y_1.$$

Пример. $y' + my = e^{\alpha x}$, где $m, \alpha \in \mathbb{R}$.

Составим однородное уравнение

$$z' + mz = 0$$

и решим его:

$$z = Ce^{-mx}.$$

Предполагая, что C – функция от x , находим ее так, чтобы

$$y_1(x) = C(x)e^{-mx}$$

было решением исходного уравнения. Для этого найдем

$$y'_1 = C'e^{-mx} - Cme^{-mx}$$

и подставим в исходное уравнение:

$$C'e^{-mx} = e^{\alpha x},$$

из которого находим

$$C' = e^{(\alpha+m)x}.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$C(x) = \begin{cases} \frac{e^{(\alpha+m)x}}{\alpha+m} + C, & \text{если } \alpha+m \neq 0; \\ x+C, & \text{если } \alpha+m=0. \end{cases}$$

Значит, общее решение имеет вид

$$y = \begin{cases} \frac{e^{\alpha x}}{\alpha+m} + Ce^{-mx}, & \text{если } \alpha+m \neq 0; \\ e^{-mx}(x+C), & \text{если } \alpha+m=0. \end{cases}$$

Однородное уравнение относительно искомой функции y и аргумента x

Уравнение

$$P(x; y)dx + Q(x; y)dy = 0$$

называется однородным относительно искомой функции y и аргумента x , если $P(x; y)$ и $Q(x; y)$ – однородные функции одной и той же степени α :

$$P(\alpha; y) = t^\alpha P(x; y),$$

$$Q(\alpha; y) = t^\alpha Q(x; y)$$

на $E \subset Oxy$.

В этом случае подстановкой $y = ux$ переводят однородное уравнение либо в линейное, либо в уравнение с разделяющимися переменными.

$$\text{Пример. } y' = \frac{y}{x} + \frac{x}{y} + 1.$$

Пусть $y = ux$. Тогда $y' = u/x + u$, и уравнение примет вид

$$u/x = \frac{1}{u} + 1,$$

отсюда

$$u - \ln|u| = \ln|x| + \ln|C|,$$

или

$$\frac{e^u}{u} = Cx.$$

Значит, общее решение уравнения (или общий интеграл) имеет вид

$$\frac{e^{uy/x}}{u} = C.$$

Уравнение вида $\frac{dy}{dx} = f\left(\frac{ax+by+c}{ax+by+c}\right)$

1. Если прямые $a_1x + b_1y + c_1 = 0$, $ax + by + c = 0$ пересекаются в точке $(x_0; y_0)$, то заменой $\xi = x - x_0$, $\eta = y - y_0$ приводят его к однородному уравнению:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \left(\frac{a_1\xi + b_1\eta}{a\xi + b\eta} \right).$$

2. Если прямые $a_1x + b_1y + c_1 = 0$, $ax + by + c = 0$ параллельны, то заменой $z = a_1x + b_1y$ приводят данное уравнение к уравнению с разделяющимися переменными:

$$\frac{dy}{dx} = b_1 f\left(\frac{a_1(z+c_1)}{ax+c}\right) + a_1.$$

Дифференциальные уравнения второго порядка

ОДУ второго порядка записывают в виде

$$F(x; y; y'; y'') = 0.$$

Как найти решение этого уравнения, когда F – любая функция, не известно. Однако можно указать некоторые частные случаи, когда решение этого уравнения находится в квадратурах.

Дифференциальные уравнения, допускающие понижение порядка

1. Уравнения, не содержащие искомой функции:

$$F(x; y'; y'') = 0,$$

Подстановка $y = p(x)$ понижает порядок уравнения на единицу:

$$F(x; p; p') = 0.$$

Если это уравнение удается проинтегрировать, т. е. найти

$$p = \phi(x; C_1),$$

то можно получить общее решение исходного уравнения:

$$y = \int \phi(x; C_1) dx + C_2.$$

Пример. $y'' + 2xy'^2 = 0$.

Пусть $y' = p(x)$. Тогда $y'' = p'$, и данное уравнение примет вид

$$p' + 2xp^2 = 0.$$

Это уравнение с разделяющимися переменными. Поэтому если $p \neq 0$, то

$$\frac{dp}{p^2} = -2xdx, \quad p = \frac{1}{x^2 + C_1},$$

откуда

$$y = \int \frac{dx}{x^2 + C_1} + C_2.$$

Значит,

$$y = \begin{cases} \operatorname{arctg} \frac{x}{\sqrt{C_1}} + C_2, & \text{если } C_1 > 0; \\ \frac{1}{2\sqrt{-C_1}} \ln \left| \frac{x - \sqrt{-C_1}}{x + \sqrt{-C_1}} \right| + C_2, & \text{если } C_1 < 0; \\ -\frac{1}{x} + C_2, & \text{если } C_1 = 0. \end{cases}$$

Если же $p = 0$, то $y = C$ – особое решение⁴.

2. Уравнение, не содержащее явно аргумента:

$$F(y; y'; y'') = 0.$$

Подстановка $y' = p(y)$ понижает порядок уравнения на единицу. При этом $y'' = p \frac{dp}{dy}$, и исходное уравнение примет вид

$$F\left(y; p; p \frac{dp}{dy}\right) = 0.$$

Если это уравнение удается проинтегрировать, т. е. найти

$$p(y) = \phi(y; C_1),$$

то можно получить общее решение исходного уравнения:

$$\int \frac{dy}{\phi(y; C_1)} = x + C_2.$$

Пример. Уравнение

$$yy'' - y' = 0$$

Подстановкой $y' = p(y)$ преобразуется в уравнение с разделяющимися переменными:

$$yp \frac{dp}{dy} - p = 0, \quad \text{или} \quad y \frac{dp}{dy} - 1 = 0, \quad \text{если } p \neq 0.$$

Разделив переменные в последнем уравнении, получим

$$dp = \frac{dy}{y}.$$

Откуда

$$p = \ln C_1 y \quad \text{и} \quad p = 0 \text{ -- особое решение},$$

⁴ Решение ОДУ будем называть особым, если оно нельзя получить из общего решения при фиксированным значением константы C .

или

$$y' = \ln C_1 y.$$

Разделив переменные

$$\frac{dy}{\ln C_1 y} = dx$$

и проинтегрировав, окончательно получим

$$x = \int \frac{dy}{\ln C_1 y} + C_2 - \text{общее решение};$$

$y = C$ — особое решение исходного уравнения.

Задача Коши

Пусть дано ОДУ второго порядка

$$F(x; y, y', y'') = 0 \quad (8.4)$$

и начальные условия

$$y(x_0) = y_0, \quad y'(x_0) = y'_0. \quad (8.5)$$

Тогда говорят, что имеет место *начальная задача* (или *задача Коши*).

Решить задачу Коши — значит найти частное решение данного уравнения, удовлетворяющее заданным начальным условиям (8.5).

Если при этом известно общее решение уравнения (8.4), то частное решение можно найти, определив при помощи начальных условий (8.5) произвольные постоянные C_1 и C_2 .

Пример. $y'' - 2xy' - 0$, $y(0) = -1$, $y'(0) = 1$.

Методом понижения порядка этого уравнения находим его общее решение:

$$y = C_1 \int_0^x e^{t^2} dt + C_2, \quad \text{а} \quad y' = C_1 e^{x^2}.$$

Используя начальные условия, находим, что $C_1 = 1$, а $C_2 = -1$. Значит, частное решение имеет вид

$$y = \int_0^x e^{t^2} dt - 1.$$

Линейные однородные уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами

$$z'' + az' + bz = 0.$$

Частные решения этого уравнения будем искать в виде

$$z = e^{px},$$

где p — постоянная, которую надо найти.

Подставив это значение z в исходное уравнение и сократив его на $e^{px} \neq 0$, получим

$$p^2 + ap + b = 0.$$

Это уравнение называют *характеристическим*, а его корни

$$p_1 = -\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}; \quad p_2 = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}$$

характеристическими числами.

Зная p_1 и p_2 , можно построить общее решение уравнения для случаев, когда:

1) p_1, p_2 — вещественные числа и $p_1 \neq p_2$,

$$z(x) = C_1 e^{p_1 x} + C_2 e^{p_2 x};$$

2) $p_1 = p_2 = p$,

$$z(x) = (C_1 x + C_2) e^{px};$$

3) $p_1 = \alpha + i\beta$, $p_2 = \alpha - i\beta$,

$$z(x) = (C_1 \cos \alpha x + C_2 \sin \beta x) e^{\alpha x}.$$

Пример. $z'' - \omega z = 0$, где ω — const, $p^2 + \omega^2 = 0$ — характеристическое уравнение, корни которого $p_{1,2} = \pm \sqrt{-\omega}$.

Если $\omega < 0$, $z(x) = C_1 e^{-\sqrt{-\omega}x} + C_2 e^{\sqrt{-\omega}x}$.

Если $\omega > 0$, $z(x) = C_1 \cos \sqrt{\omega}x + C_2 \sin \sqrt{\omega}x$.

Если $\omega = 0$, $z(x) = C_1 + C_2 x$.

Линейные неоднородные уравнения с постоянными коэффициентами

$$y'' + ay' + by = f(x). \quad (8.6)$$

Общее решение этого уравнения имеет структуру

$$y = z(x) + Y(x), \quad (8.7)$$

где $z(x)$ — общее решение соответствующего однородного уравнения

$$z'' + az' + bz = 0; \quad (8.8)$$

$Y(x)$ — частное решение уравнения (8.6).

Метод вариации произвольных постоянных

Метод вариации произвольных постоянных (метод Лагранжа) применяется для нахождения частного решения неоднородного уравнения (8.6). Суть его в следующем.

Если известно общее решение

$$z(x) = C_1 z_1(x) + C_2 z_2(x)$$

(C_1 и C_2 – const) однородного уравнения (8.8), то частное решение $Y(x)$ неоднородного уравнения (8.6) можно искать в виде

$$Y(x) = C_1(x)z_1 + C_2(x)z_2;$$

где функции $C_1(x)$ и $C_2(x)$ находят из системы

$$\begin{aligned} C'_1(x)z_1 + C'_2(x)z_2 &= 0; \\ C'_1(x)z'_1 + C'_2(x)z'_2 &= f(x). \end{aligned}$$

Пример. $y'' + y' = x$.

Составим соответствующее однородное уравнение

$$z'' + z' = 0$$

и найдем корни характеристического уравнения

$$p^2 + p = 0; \quad p_1 = -1, \quad p_2 = 0.$$

Частное решение будем искать в виде

$$Y = C_1(x) + C_2(x)e^{-x}.$$

Для этого составим систему

$$\begin{aligned} C'_1 \cdot 1 + C'_2 e^{-x} &= 0; \\ C'_1 \cdot 0 + C'_2 (-e^{-x}) &= x \end{aligned}$$

и, решив ее, найдем

$$C_2 = -xe^{-x} \text{ и } C'_1 = x,$$

откуда

$$C_1 = \frac{x^2}{2}, \quad C_2 = e^x(x-1).$$

Значит, частное решение

$$Y(x) = \frac{x^2}{2} + x - 1.$$

Алгоритм

построения общего решения неоднородного уравнения с постоянными коэффициентами

1. Составить характеристическое уравнение.
2. Найти характеристические числа (корни характеристического уравнения).
3. Составить общее решение соответствующего однородного уравнения.
4. С помощью метода вариации произвольных постоянных построить частное решение неоднородного уравнения.
5. Составить общее решение исходного уравнения.

Пример. $y'' + y = \frac{1}{\sin x}$.

1. Составим характеристическое уравнение: $p^2 + 1 = 0$.

2. Найдем корни характеристического уравнения: $p_{1,2} = \pm i$.

3. Составим общее решение соответствующего однородного уравнения:

$$z = C_1 \cos x + C_2 \sin x.$$

4. С помощью метода Лагранжа построим частное решение $Y(x)$:

$$C_1 \cos x + C_2 \sin x = 0;$$

$$C_1(-\sin x) + C_2 \cos x = \frac{1}{\sin x},$$

тогда $C'_1 = -1$, $C'_2 = \frac{\cos x}{\sin x}$, а $C_1 = -x$, $C_2 = \ln |\sin x|$.

Поэтому $Y(x) = -x \cos x + \sin x \ln |\sin x|$.

5. Составим общее решение исходного уравнения:

$$y(x) = C_1 \cos x + C_2 \sin x - x \cos x + \sin x \ln |\sin x|.$$

Линейные однородные системы дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\dot{x}_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n;$$

$$\dot{x}_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n;$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$$

$$\dot{x}_n = a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n,$$

где a_{ij} – const.

Эту систему можно записать в матричной форме:

$$\dot{x} = Ax,$$

где

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}, \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \dot{x} = \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \vdots \\ \dot{x}_n \end{pmatrix}.$$

Частные случаи линейных дифференциальных систем второго порядка с постоянными коэффициентами

1. Имеется линейная однородная система дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами второго порядка:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= a_{11}x + a_{12}y + f_1; \\ \dot{y} &= a_{21}x + a_{22}y + f_2.\end{aligned}\quad (8.9)$$

Общее решение этой системы можно найти путем сведения ее к одному дифференциальному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами.

Алгоритм

сведения системы второго порядка к одному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами

1. Продифференцировать по t одно из уравнений системы (8.9), например первое уравнение:

$$\ddot{x} = a_{11}\dot{x} + a_{12}\dot{y} + f'_1. \quad (8.10)$$

2. Из системы (8.9) выразить \dot{y} через x и \dot{x} .

3. Подставить найденное значение \dot{y} в уравнение (8.10).

Пример. $\dot{x} = x - 2y + t$;
 $\dot{y} = x - y$.

Продифференцируем по t второе уравнение системы:

$$\ddot{y} = \dot{x} - \dot{y}. \quad (8.11)$$

Из второго уравнения системы найдем x :

$$x = \dot{y} + y;$$

подставим его в первое уравнение исходной системы:

$$\dot{x} = \dot{y} + y + 2y + t.$$

Отсюда уравнение (8.11) примет вид:

$$\ddot{y} - 3y = t.$$

2. Если $f_1 = f_2 = 0$, система (8.9) называется однородной.

Общее решение такой системы можно найти путем сведения ее к одному однородному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами.

Пример. $\dot{x} = -x + y$;
 $\dot{y} = 2x - y$.

Продифференцируем по t первое уравнение системы:

$$\ddot{x} = -\dot{x} + \dot{y}. \quad (8.12)$$

Из первого уравнения системы находим

$$y = \dot{x} + x$$

и подставляем во второе:

$$y = 2x - \dot{x} - x.$$

Подставив это значение в уравнение (8.12), получим

$$\ddot{x} + 2\dot{x} - x = 0.$$

3. Если $f_1 = f_2 = 0$ и $a_{12} = 0$, т. е.

$$\begin{aligned}\dot{x} &= a_{11}x; \\ \dot{y} &= a_{21}x + a_{22}y,\end{aligned}$$

такая однородная система называется *треугольной*.

Для этой системы x находят из первого уравнения и подставляют во второе уравнение системы. В результате получают линейное уравнение первого порядка.

4. Для систем более сложного вида задача Коши решается численными методами. Например, методом Рунге-Кутты (см. приложение 4).

Задачи

Определить типы уравнений (1–10).

1. $xy' - x = \operatorname{arctg} y/x \neq 0$.

Ответ: однородное относительно y' и x .

2. $(x - y)y' = y^2$.

Ответ: линейное первого порядка.

3. $xy' + y + \sin y = 0$.

Ответ: первого порядка с разделяющимися переменными.

4. $e^{xy'} \left(t - \frac{x}{y} \right) y' + \left(x + e^{xy'} \right) = 0$.

Ответ: в полных дифференциалах.

5. $x(y^2 + 2)dx + (x^2y + y)dy = 0$.

Ответ: первого порядка с разделяющимися переменными.

6. $xy' - y(\ln x - \ln y + 1)$.

Ответ: однородное относительно y и x .

7. $(t - x^2)dy + (xy + a)dx = 0$, где $a \in \mathbb{R}$.

Ответ: линейное первого порядка.

8. $y' = \frac{x^2 - y + 3}{\ln y + x + 4}$.

Ответ: в полных дифференциалах.

9. $(x + y)^2 dx + y^2 dy = 0$.

Ответ: однородное относительно y и x .

10. $y' = \frac{1}{\sin y + x \cos y}$.

Решить уравнения (11–18).

11. $x + 2y' = 0$.

Ответ: линейное первого порядка.

12. $xyy' = 1 - x^2$.

Ответ: $x^2 + 2y^2 = C$.

13. $y' = \frac{y-1}{x}$.

Ответ: $\frac{x^2+y^2}{x^2} = C$.

14. $(2\sqrt{xy} - y)dx + xdy = 0$.

Ответ: $y = x \ln \frac{C}{x}$.

15. $y' + y \operatorname{tg} x - \cos x = 0$.

Ответ: $y = (C+x) \cos x$.

16. $xy' - y = x^3$.

Ответ: $y = Cx + \frac{x^3}{3}$.

17. $y' = \frac{x^2 - y}{x - 2y + 1}$.

Ответ: $x^3 - 3xy + 3y^2 - 3y = C$.

18. $(y^2 - \sin x)dx + (\cos y + 2ty)dy = 0$.

Ответ: $\cos x + \sin y + y^2 x = C$.

Решить задачу Коши (19–22).

19. $(1+e^x)ydy - e^x dx = 0$, $y(0) = 1$.

Ответ: $y^2 - 2 \ln(1+e^x) + 2 \ln 2 - 2 = 0$.

20. $(3x^2 + y^2 + 2x)dx + 2xydy = 0$, $y(0) = 1$.

Ответ: $x^3 + x^2 + xy - 2x = 0$.

21. $y' - y \operatorname{tg} x = \frac{1}{\cos x}$, $y(0) = 0$.

Ответ: $y = \frac{x}{\cos x}$.

22. $xy' = x \sin \frac{y}{x} + y$, $y(1) = \frac{\pi}{2}$.

Ответ: $y = x^2 \arctg x$.

Применяя метод полных производных уравнения, найти общее решение (23–38).

23. $y'' = \frac{1}{x}$.

Ответ: $y = \int \ln C_1 x dx + C_2$.

24. $xy'' + y' = 0$.

Ответ: $y = C_1 + C_2 \ln|x|$.

25. $xy'' = y' \ln \frac{y'}{x}$.

Ответ: $y = \int x e^{C_1 x+1} dx + C_2$.

26. $yy'' - (y')^2 - 1 = 0$.

Ответ: $\sqrt{C_1 y + 1} = C_1(C_2 \pm x)$, если $C_1 \neq 0$;
 $y = C_2 \pm x$, если $C_1 = 0$.

27. $yy'' - (y')^2 = 0$.

Ответ: $y = C_1 e^{C_2 x}$.

28. $y'' + (y')^2 y - y'y = 0$.

Ответ: $\int \frac{dy}{C_1 e^{-y} + y - 1} = x + C_2$.

Решить задачу Коши для уравнений второго порядка (29–31).

29. $y'' + \frac{y'}{x} = 0$, $y(1) = 0$, $y'(1) = 2$.

Ответ: $y = x^2$.

30. $xy'' + y' + x = 0$, $y(0) = 0$, $y'(0) = 0$.

Ответ: $y = \frac{x^2}{4}$.

31. $yy'' = y'$, $y(0) = \varepsilon$, $y'(0) = 1$.

Ответ: $x = \int \frac{dx}{\ln z}$.

Найти общее решение уравнений (32–38).

32. $z'' - 5z' + 6z = 0$.

Ответ: $z = C_1 e^{3x} + C_2 e^{2x}$.

33. $z'' - 9z = 0$.

Ответ: $z = C_1 e^{3x} + C_2 e^{-3x}$.

34. $z'' - z' = 0$.

Ответ: $z = C_1 + C_2 e^x$.

35. $z'' + z = 0$.

Ответ: $z = A \sin(x + \varphi)$.

36. $z'' + 2z' + z = 0$.

Ответ: $z = (C_1 + C_2 x)e^{-x}$.

37. $z'' + z = 0$.

Ответ: $z = C_1 e^{-x} + e^{\frac{x}{2}} \left(C_2 \cos \frac{\sqrt{3}}{2} x + C_3 \sin \frac{\sqrt{3}}{2} x \right)$

38. $z'' + 3z' + 3z' + z = 0$.

Ответ: $z = e^{-x} (C_1 + C_2 x + C_3 x^2)$.

Найти частное решение уравнений (39–40).

39. $z'' + 4z = 0$, $z(0) = 0$, $z'(0) = 2$.

Ответ: $z = \sin 2x$.

40. $z'' + 2z = 0$, $z(0) = 1$, $z'(0) = 0$.

Ответ: $z = \cos \sqrt{2}x$.

Построить общее решение уравнения (41–48).

41. $y'' + y = e^x$.

Ответ: $y = A \sin(x + \varphi) + \frac{1}{2}e^x$

42. $y'' - y = e^{-x}$.

Ответ: $y = C_1 e^x + C_2 e^{-x} - \frac{1}{2}e^{-x}$.

43. $y'' + y' = xe^x$.

Ответ: $y = C_1 e^{-x} + C_2 + \left(\frac{x}{2} - \frac{3}{4} \right) e^x$.

44. $y'' - y = 2x \sin x$.

Ответ: $y = C_1 e^{-x} + C_2 e^x - x \sin x - \cos x$.

45. $y'' - 2y' = x^2 + 1$.

Ответ: $y = C_1 + C_2 e^{2x} - \frac{x^3}{6} + \frac{x^2}{4} + \frac{3x}{4}$.

46. $y'' + y' = 5x + 2e^x$.

Ответ: $y = C_1 + C_2 e^{-x} + \frac{5}{2}x^2 - 5x + e^x$.

47. $y'' - y = \operatorname{tg} x$.

Ответ: $y = C_1 e^x + C_2 e^{-x} - \frac{1}{2} \left(e^x \int e^{-x} \operatorname{tg} x dx + e^{-x} \int e^x \operatorname{tg} x dx \right)$.

48. $y'' + y = \frac{1}{\cos x}$.

Ответ: $y = A \sin(x + \varphi) + x \sin x + \cos x \ln |\cos x|$.

Решить системы уравнений (49–53).

49. $\begin{cases} \dot{x} = kx; \\ \dot{y} = x + y, \end{cases}$ где $k \in \mathbb{R}$

$$x = C_1 e^{kt}$$

Ответ: $y = \frac{C_1}{k-1} e^{kt} + C_2 e^t$, если $k \neq 1$.

$x = C_1 e^t$; $y = (C_1 + C_2) e^t$, если $k = 1$.

50. $\begin{cases} \dot{x} = y; \\ \dot{y} = -x. \end{cases}$

Ответ: $x = A \sin(t + \varphi)$; $y = A \cos(t + \varphi)$.

51. $\begin{cases} \dot{x} = x + 5y; \\ \dot{y} = -x - 3y. \end{cases}$

Ответ: $x = A e^{it} \sin(t + \varphi)$; $y = \frac{4}{3} e^{it} (\cos(t + \varphi) - 2 \sin(t + \varphi))$.

52. $\begin{cases} \dot{x} = -3x - y; \\ \dot{y} = x - y. \end{cases}$

Ответ: $x = (C_1 + C_2 t) e^{-3t}$; $y = (C_2 (t+1) - C_1) e^{-3t}$.

53. $\begin{cases} \dot{x} = -2x - 4y + 1 + 4t; \\ \dot{y} = -x + y + \frac{3}{2}t^2. \end{cases}$

Ответ: $x = 4C_1 e^{-3t} - C_2 e^{2t} + \frac{t^2}{2} + t$; $y = C_1 e^{-3t} + C_2 e^{2t} - \frac{t^3}{2}$.

РАДИОАКТИВНЫЙ РАСПАД

◆ Рассмотрим простое, но весьма важное дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{dx}{dt} = kx \quad (k \text{ const}). \quad (8.13)$$

Это уравнение означает, что скорость изменения функции $x(t)$ в зависимости от t пропорциональна текущему значению x . Если при этом $k > 0$, то x – возрастающая функция, а если $k < 0$, то x – убывающая функция.

Запишав это уравнение в виде

$$\frac{dx}{x} = k dt$$

и проинтегрировав, получим

$$\ln|x| = kt + \ln|C|, \text{ или } x = Ce^{kt}.$$

Уравнение (8.13) называют *уравнением для экспоненты*. Если, кроме уравнения (8.13), задать начальную условие $x(t_0) = x_0$, то получим

$$C = x_0 e^{-kt_0}.$$

Тогда решение уравнения (8.13), удовлетворяющее начальному условию, получит вид

$$x = x_0 e^{k(t-t_0)}$$

Известно, что скорость распада радиоактивного вещества пропорциональна его количеству.

Если обозначить через N – число атомов радиоактивного вещества, через t – время, а через $k > 0$ – константу распада, то сформулированное выше свойство радиоактивного вещества можно математически выразить следующим образом:

$$\frac{dN}{dt} = -kN,$$

Задача. Пусть имеется некоторое количество N_0 радиоактивного вещества с известной константой распада k . Найти время, в течение которого количество вещества уменьшится вдвое.

Решение. Так как последнее дифференциальное уравнение относится к виду (8.13), то его частное решение с учетом того, что $N(0) = N_0$, будет иметь вид

$$N = N_0 e^{-kt}$$

(здесь $t_0 = 0$).

Найдем теперь время t_1 , в течение которого количество исходного вещества N_0 уменьшится вдвое. Для этого воспользуемся формулой частного решения:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-kt_1},$$

откуда $0.5 = e^{-kt_1}$, или $-kt_1 = \ln 0.5$. Значит,

$$t_1 = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k}.$$

Время t_1 называют *периодом полураспада*.

СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ

При поглощении кванта света молекулы могут переходить в возбужденное состояние, возвращаясь затем в исходное (например, за счет испускания кванта света). Поскольку процесс релаксации возбужденных молекул протекает спонтанно, то изменение их концентрации dN должно быть прямо пропорционально текущему значению N :

$$dN = -kN dt, \quad (8.14)$$

где $k > 0$ – константа скорости рассматриваемой реакции (знак минус, стоящий перед константой, указывает на убывание концентрации).

Задача. Определить среднее время жизни, в течение которого молекула находится в возбужденном состоянии, если известно, что изменение концентрации возбужденных молекул N описывается дифференциальным уравнением для экспоненты, и известна концентрация при $t = 0$, т. е. $N(0) = N_0$.

Решение. Из соотношения (8.14) получаем дифференциальное уравнение для экспоненты

$$\frac{dN}{dt} = -kN.$$

Среднее время жизни возбужденного состояния \bar{t} можно найти следующим образом:

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i N(t_i) \Delta t_i}{\sum N(t_i) \Delta t_i}.$$

Если теперь предположить, что $\Delta t_i \rightarrow 0$, то

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{+\infty} t N(t) dt}{\int_0^{+\infty} N(t) dt}. \quad (8.15)$$

Вычислим входящие в (8.15) несобственные интегралы при условии, что

$$N(t) = N_0 e^{-kt}.$$

Интеграл

$$\int_0^{+\infty} N(t) dt = N_0 \int_0^{+\infty} e^{-kt} dt = N_0 \left[-\frac{e^{-kt}}{k} \right]_0^{+\infty} = \frac{N_0}{k}.$$

Применив метод интегрирования по частям, найдем

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} t N(t) dt &= N_0 \int_0^{+\infty} t N(t) dt = \left[u = t, \quad du = dt, \right. \\ &\quad \left. dv = e^{-kt} dt, \quad v = -\frac{e^{-kt}}{k} \right] = \\ &= N_0 \left(-t \frac{e^{-kt}}{k} \Big|_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} \frac{e^{-kt}}{k} dt \right) = N_0 \left(\frac{e^{-kt}}{k^2} \Big|_0^{+\infty} \right) = \frac{N_0}{k^2}. \end{aligned}$$

Значит, среднее время жизни возбужденного состояния молекулы составит $\bar{t} = 1/k$.

Важно при этом отметить, что такая простая связь между временем жизни возбужденного состояния и кинетическими параметрами процесса его гибели справедлива только в случае реализации простейших механизмов релаксации. В то же время описание (8.14) справедливо для многих важных процессов, протекающих как мономолекулярные (т. е. без участия молекул другого вещества).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Наиболее просто и точно вопрос о порядке реакции по заданному компоненту решается в том случае, когда скорость реакции может быть выражена через концентрацию одного реагента. В учебнике [13, с. 167] перечислены все случаи, когда это возможно. Рассмотрим простейшую ситуацию, когда в реакции принимает участие одно вещество.

Воспользуемся основным законом химической кинетики: *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в соответствующие степени*. Для нашего случая это будет

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n, \quad (8.16)$$

где $[A]$ – концентрация вещества A ; t – время; $k > 0$ – константа скорости реакции; n – неизвестный параметр, означающий порядок реакции.

Уравнение (8.16), описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации реагента, называется *дифференциальным уравнением химического процесса* (или *уравнением кинетики*).

Задача. Дано кинетическое уравнение (8.16) и начальное условие $[A]_{t=0} = [A]_0$ (на языке математики это означает, что имеет место *задача Коши*). Требуется определить порядок реакции, т. е. найти параметр n .

Решение. Уравнение (8.16) является уравнением с разделяющимися переменными. Прежде чем искать его решение, осуществим переход к новой переменной $x := \frac{[A]}{[A]_0} > 0$, которая при $t = 0$ равна 1. Тогда уравнение (8.16) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k[A]_0^{n-1} x^n,$$

или

$$\frac{dx}{dt} = -m x^n, \quad (8.17)$$

где $m := k[A]_0^{n-1} > 0$; $x(0) = 1$; $x(t) > 0$.

Разделим переменные в последнем дифференциальном уравнении:

$$\frac{dx}{x^n} = -m dt,$$

откуда получаем

$$\int \frac{dx}{x^n} = -m \int dt, \text{ или } \left. \frac{1}{-n+1} x^{\frac{n-1}{n}} \right|_0^t = -m t, \quad (n \neq 1).$$

Расставив пределы, имеем

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{x_1^{n-1}} - 1 \right) = mt. \quad (8.18)$$

Уравнение (8.18) содержит два неизвестных параметра m и n . Для нахождения n поступим следующим образом.

Выделим какие-то два момента времени t_1 и t_2 и найдем $x(t_1) = x_1$ и $x(t_2) = x_2$.

Подставим эти значения в уравнение (8.18):

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{x_1^{n-1}} - 1 \right) = mt_1; \quad \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{x_2^{n-1}} - 1 \right) = mt_2.$$

Разделим второе выражение на первое:

$$\frac{\frac{1}{x_2^{n-1}} - 1}{\frac{1}{x_1^{n-1}} - 1} = \frac{t_2}{t_1}, \quad (8.19)$$

так как моменты времени t_1 и t_2 выбираются произвольно, то их можно взять так, чтобы величины x_1 и x_2 были связаны, например, соотношением

$$x_1^2 = x_2. \quad (8.20)$$

Это соотношение возможно, так как $x(0) = 1$, $0 < t_1 < t_2$ и функция $x(t)$ – убывающая (убывание следует из того, что $\dot{x}(t) < 0$).

Тогда выражение (8.19) примет вид

$$\frac{\left(\frac{1}{x_1^{n-1}} - 1 \right)^2}{\frac{1}{x_1^{n-1}} - 1} = \frac{t_2}{t_1},$$

или

$$\frac{1}{x_1^{n-1}} + 1 = \frac{t_2}{t_1},$$

откуда

$$n = 1 - \frac{\ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right)}{\ln x_1}. \quad (8.21)$$

Замечание. Формула (8.21) получена при условии, что $n \neq 1$. Если же $n = 1$, то дифференциальное уравнение (8.17) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = -mx,$$

откуда

$$\int \frac{dx}{x} = -m \int dt,$$

или

$$x = e^{-mt}.$$

Очевидно, при $t_2 = 2t_1$ соотношение (8.20) будет иметь место, так как

$$x_1 = e^{-mt_1}, \quad x_2 = e^{-2mt_1}.$$

Предостережение. Равенство (8.20) невозможно, если, например,

$$x(0) = 1, \quad \frac{dx}{dt} < 0, \quad \text{а } 0 < t_2 < t_1.$$

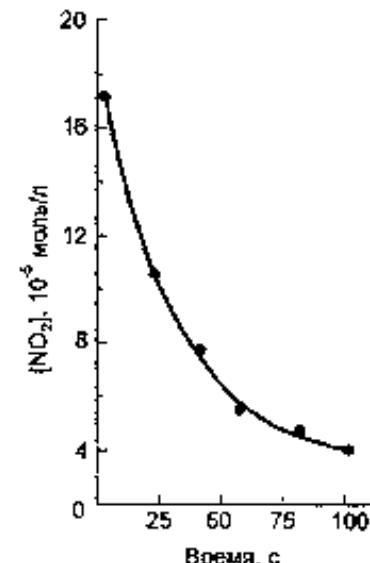


Рис. 8.2

Такими точками являются:

$$t_1 = 20 \text{ с}, \quad [NO_2]_1 = 10,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad x_1 = \frac{10,6 \cdot 10^{-5}}{17,8 \cdot 10^{-5}} = 0,595;$$

$$t_2 = 52 \text{ с}, \quad [NO_2]_2 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad x_2 = \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{17,8 \cdot 10^{-5}} = 0,354.$$

Подставим эти значения в формулу (8.21) и вычислим

$$n = 1 - \frac{\lg(52/1)}{\lg(20/1)} = 1 - \frac{\lg 1,60}{\lg 0,595} = 1 - \frac{0,204}{-0,225} = 1,90,$$

т. е. порядок реакции близок к 2.

СРЕДНЯЯ СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

• Среднее значение некоторого изменяющейся величины (функции f) определяется не только совокупностью ее значений, но и выбором соответствующих значений аргумента. Это значит, что среднее значение связано также изменением той величины, в зависимости от которой рассматривается функция. В качестве аргумента могут быть взяты время t , масса x , концентрация C и т. п.

Задача. Пусть задано кинетическое уравнение для реакции первого порядка

$$\frac{dC}{dt} = -kC, \quad (8.22)$$

где C — концентрация вещества, k — константа скорости реакции, и известны моменты времени t_1 и t_2 концентрации вещества C и скорости реакции, т. е. $C(t_1) = C_1$, $C(t_2) = C_2$, $\dot{C}(t_1) = \dot{C}_1$, $\dot{C}(t_2) = \dot{C}_2$.

Требуется найти в этом промежутке времени среднюю скорость реакции в зависимости от количества превращенного вещества и в зависимости от продолжительности процесса t .

Решение. Пусть функция $f(x)$ задана и интегрируема на сегменте $[a; b]$. Тогда ее среднее значение на этом сегменте можно найти, применяя формулу о среднем:

$$f(x_{op}) = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx. \quad (8.23)$$

В нашей задаче в качестве функции $f(x)$ берется скорость реакции $\dot{C} = \frac{dC}{dt}$. Причем для нахождения средней скорости реакции в зависимости от количества превращенного вещества скорость \dot{C} следует рассматривать как функцию, зависящую от C , т. е. $\dot{C} = \dot{C}(C)$ на сегменте $[C_1; C_2]$, а для нахождения средней скорости в зависимости от длительности процесса скорость \dot{C} следует рассматривать как функцию времени t , т. е. $\dot{C} = \dot{C}(t)$.

Функциональная зависимость \dot{C} от C задана уравнением (8.22):

$$\dot{C} = -kC.$$

Значит,

$$\begin{aligned}\dot{C}(C_1) &= -kC_1; \\ \dot{C}(C_2) &= -kC_2.\end{aligned}$$

Отсюда

$$-k(C_1 + C_2) = \dot{C}(C_1) + \dot{C}(C_2). \quad (8.24)$$

Функциональная зависимость \dot{C} от t задана решением уравнения (8.22):

$$\dot{C}(t) = -kAe^{-kt},$$

где A — постоянная интегрирования.

Значит,

$$\begin{aligned}\dot{C}(t_1) &= -kAe^{-kt_1}; \\ \dot{C}(t_2) &= -kAe^{-kt_2}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$\frac{\dot{C}(t_1)}{\dot{C}(t_2)} = e^{k(t_2-t_1)},$$

или

$$k(t_2 - t_1) = \ln \frac{\dot{C}(t_1)}{\dot{C}(t_2)}. \quad (8.25)$$

Воспользовавшись далее формулой (8.23), найдем сначала $\dot{C}_{\text{ср}}(C)$:

$$\dot{C}_{\text{ср}}(C) = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^C -kCdC = \frac{-kC^2|_{C_1}^C}{2(C_2 - C_1)} = \frac{-k(C_2^2 - C_1^2)}{2(C_2 - C_1)} = \frac{k(C_1 + C_2)}{2}. \quad (8.24)$$

а затем $\dot{C}_{\text{ср}}(t)$:

$$\begin{aligned}\dot{C}_{\text{ср}}(t) &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^t -kAe^{-kt} dt = \frac{-kA}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{k} e^{-kt} \right)|_{t_1}^{t_2} = \\ &= \frac{A}{t_2 - t_1} (e^{-kt_2} - e^{-kt_1}) = \frac{\dot{C}(t_1) - \dot{C}(t_2)}{k(t_2 - t_1)} = \frac{\dot{C}_1 - \dot{C}_2}{k}.\end{aligned} \quad (8.25)$$

Итак, средняя скорость реакции, протекающей в соответствии с уравнением (8.22), зависит неот выбора аргумента, а именно:

$$\dot{C}_{\text{ср}}(C) = \frac{\dot{C}_1 + \dot{C}_2}{2},$$

если в качестве аргумента взята концентрация C , и

$$\dot{C}_{\text{ср}}(t) = \frac{\dot{C}_1 + \dot{C}_2}{\ln \frac{\dot{C}_2}{\dot{C}_1}},$$

если в качестве аргумента выбрано время t .

КИНЕТИКА КОАГУЛЯЦИИ

• К коагуляции — это процесс осаждения коллоида, протекающий, в частности, при повышении ионной силы физического раствора. Согласно теории Смолуховского, при процессе быстрой коагуляции электролитами можно формально рассматривать как реакцию второго порядка:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2, \quad (8.26)$$

где C — концентрация золя; $k > 0$ — константа, характеризующая вероятность столкновения 2-х частиц.

Задача. Известна начальная концентрация золя $C(0) = C_0$, а также известен момент времени θ , когда после введения электролита начальная концентрация C_0 уменьшается вдвое. Найти зависимость концентрации золя от времени t .

Решение. Так как кинетическое уравнение рассматриваемого процесса имеет вид (8.26) и является ОДУ с разделяющимися переменными, то, запишем его в виде

$$\frac{dC}{C^2} = -k dt$$

и интегрируем, используя начальные условия,

$$\int \frac{dC}{C^2} = -k \int dt,$$

получим

$$\int \frac{1}{C} = -kt_0.$$

Откуда

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt, \text{ или } C = \frac{1}{kt + \frac{1}{C_0}},$$

Найдем теперь k , воспользовавшись условием $C(0) = \frac{C_0}{2}$:

$$\frac{C_0}{2} = \frac{1}{kt_0 + \frac{1}{C_0}},$$

откуда

$$k = \frac{1}{C_0 t_0},$$

Окончательно получаем следующую зависимость:

$$C(t) = \frac{C_0}{t + t_0},$$

которая описывает кинетику коагуляции.

ХЛОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

• Процесс хлорирования органических соединений протекает как многостадийная реакция и в общем случае может быть описана следующим стехиометрическим уравнением:



где RH_n – хлорируемое органическое соединение; RCl_{n-1} – продукт хлорирования; n – число атомов водорода, замещаемых атомами хлора.

Для случая $n = 3$ получим математическое описание процесса хлорирования, позволяющее проследить за изменением концентраций моно-, ди- и трехзамещенных хлоропроизводных во времени.

• Всесм обозначения:

a – начальная концентрация RH_3 ;

x – концентрация монохлорзамещенного продукта RCl_2 ;

y – концентрация дихлорзамещенного продукта;

z – концентрация трихлорзамещенного продукта;

c – концентрация хлора;

t – время;

$k_i > 0$ ($i = 1, 2, 3$) – константа скорости реакции.

Зная, что реакции образования хлороамещенных продуктов имеют одинаковый порядок и протекают последовательно, согласно стехиометрическому уравнению (8.27), можно записать кинетические уравнения процесса хлорирования:

$$(a - x)' = -k_1 c^n (a - x);$$

$$(x - y)' = -k_2 c^n (x - y) + k_1 c^n (a - x);$$

$$(y - z)' = -k_3 c^n (y - z) + k_2 c^n (x - y),$$

или

$$\dot{x} = k_1 c^n (a - x);$$

$$\dot{y} = k_2 c^n (x - y);$$

$$\dot{z} = k_3 c^n (y - z),$$

(8.28)

где $x(0) = y(0) = z(0) = 0$.

Следовательно, математической моделью, описывающей процесс хлорирования, является система линейных дифференциальных уравнений третьего порядка с заданными начальными условиями.

Задача [2, с. 194]. Зная кинетические уравнения процесса хлорирования органических соединений, определить, при каком значении концентрации непрореагированного продукта $a - x$ концентрация монохлорзамещенного продукта $x - y$ будет иметь максимальное значение, если известны начальные условия $x(0) = y(0) = 0$.

Решение. Для решения данной задачи необходимо прежде всего установить функциональную зависимость между $a - x$ и $x - y$, т. е. получить соотношение

$$x - y = f(a - x),$$

а затем исследовать эту функцию на локальный экстремум.

Разделим второе уравнение системы (8.28) на первое:

$$\frac{dy}{dx} = k \frac{x - y}{a - x}, \quad (8.29)$$

где $k := k_2/k_1$.

Это ОДУ, приводящееся к однородному. Поэтому найдем точку пересечения прямых $x - y = 0$, $a - x = 0$:

$$x_0 = a, y_0 = a$$

и подстановкой

$$x = v + a, y = w + a$$

приведем уравнение (8.29) к однородному ОДУ относительно функции w и аргумента v :

$$\frac{dw}{dv} = k \frac{w - v}{-v}.$$

Подстановкой $\frac{dy}{y} = u$ последнее уравнение приводится к ОДУ с разделяющимися переменными:

$$u'v + u = k(u - 1),$$

откуда

$$\frac{dv}{v} = \frac{du}{(k-1)u-k}$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$(k-1)\ln|v| = \ln|(k-1)u-k| + C.$$

После перехода к переменным x и y последнее равенство примет вид

$$(k-1)\ln|x-a| = \ln\left(\frac{y-a}{x-a}\right) + C. \quad (8.30)$$

Используя начальные условия, находим постоянную интегрирования C :

$$(k-1)\ln|a-a| = C, \quad C = (k-1)\ln a.$$

Подставляя значение C в равенство (8.30) и потенцируя полученное выражение, находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{a-x}{a}\right)^{k-1} &= (k-1)\frac{y-a}{x-a} - k; \quad \left(\frac{a-x}{a}\right)^{k-1} = k\left(\frac{y-a}{x-a} - 1\right) - \frac{y-a}{x-a}, \\ \left(\frac{a-x}{a}\right)^{k-1} &= k\frac{y-a-x+a}{x-a} - \frac{y-a}{x-a}; \quad \left(\frac{a-x}{a}\right)^{k-1} = k\frac{y-a}{x-a} - \frac{y-x+x-a}{x-a}, \\ \left(\frac{a}{a-x}\right)^{1-k} &= (1-k)\frac{y-x}{a-x} + 1. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Если $t := a-x$, $z := y-x$, то равенство (8.31) примет вид

$$\left(\frac{a}{t}\right)^{1-k} = (1-k)\frac{z}{t} + 1,$$

откуда

$$z = \frac{a^{1-k}}{1-k}t^k - \frac{1}{1-k}$$

Исследуем эту функцию на локальный экстремум. Для этого найдем

$$z' = \frac{ka^{1-k}}{1-k}t^{k-1} - \frac{1}{1-k}$$

стационарную точку

$$t = ak^{\frac{1}{1-k}}$$

вторую производную

$$z'' = -ka^{1-k}t^{k-2}$$

и определим знак второй производной в стационарной точке:

$$z''\left(ak^{\frac{1}{1-k}}\right) = -ka^{1-k}a^{k-2}k^{\frac{1}{1-k}} = -\frac{k}{a}k^{\frac{k-2}{1-k}} < 0.$$

Значит, в данной стационарной точке функция $z := y-x$ имеет максимум.

Найдем максимальное значение функции $z(t)$ при $t = ak^{\frac{1}{1-k}}$:

$$z_{\max} = \frac{a^{1-k}}{1-k}a^k k^{\frac{1}{1-k}} - \frac{ak^{\frac{1}{1-k}}}{1-k} = \frac{a}{1-k}\left(k^{\frac{k}{1-k}} - k^{\frac{1}{1-k}}\right) - \frac{a}{1-k}k^{\frac{1}{1-k}}(1-k) = ak^{\frac{k}{1-k}}.$$

Итак, максимальный выходmonoхлорзамещенного продукта зависит от соотношения $k = k_2/k_1$, т. е. от отношения констант скоростей реакций и начальной концентрации хлорируемого вещества.

Пример. Известно, что отношение констант скоростей реакций образования полихлорида и хлорбензола $k = 0,118$. Поэтому максимальное содержание хлорбензола, которое может быть достигнуто при хлорировании бензола, будет равно

$$y-x|_{\max} = a0,118^{\frac{1}{1-0,118}} = 0,75a,$$

где a — начальная концентрация хлорируемого бензола (в молярных долях).

СЕДИМЕНТАЦИЯ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

• Отставание супензий происходит вследствие оседания (седиментации) частиц с достаточно большой массой. Будем при этом предполагать, что все частицы однородны и их плотность равна γ , а среда, в которой они находятся, неоднородна, т. е. ее плотность $\gamma_0 = \gamma_0(x)$ зависит от глубины x . Тогда, кроме гравитационной силы Vg , на частицу действует, согласно закону Архимеда, выталкивающая сила, равная $-V\gamma_0 g$, где V — объем частицы, g — ускорение. Значит, оседание частиц будет происходить под действием силы $V(\gamma - \gamma_0)g$.

• Полагая, что оседанию противодействует сила сопротивления среды (аналог силы трения), равная αt^p , где $\alpha > 0$ — коэффициент сопротивления, $p \in R^+$, то, согласно второму закону Ньютона, имеем

$$m\ddot{x} = V(\gamma - \gamma_0)g - \alpha v^2,$$

где m — масса частицы, или

$$\ddot{x} + \omega^2 \dot{x}^2 + \alpha(\gamma_0(x) - \gamma) = 0, \quad (8.32)$$

где $\omega^2 := \frac{V}{m} > 0$, $\alpha := \frac{K}{\gamma} > 0$.

Следовательно, математической моделью процесса осаждения частиц в неоднородной жидкости является обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка.

Задача 1. Рассматривается процесс отставания супензии под действием достаточно большой собственной массы однородных частиц, плотность которых постоянна и равна γ . При этом известно, что сопротивление среды пропорционально квадрату скорости осаждения. Найти предельную скорость осаждения частицы, если ее движение начинается из состояния покоя, а супензия однородна и плотность ее равна γ_0 .

Решение. Заметим прежде всего, что процесс осаждения будет наблюдаться лишь тогда, когда плотность супензии меньше плотности частиц, т. е. $\gamma > \gamma_0$.

В силу условия задачи уравнение (8.32) примет вид

$$\ddot{x} + \omega^2 \dot{x}^2 - b^2 = 0, \quad (8.33)$$

где $b^2 := \alpha(\gamma - \gamma_0) > 0$, и известно, что $\dot{x}(0) = 0$.

Уравнение (8.33) является уравнением второго порядка, в которое не входит явно искомая функция $x(t)$. Значит, можно понизить его порядок, сделав замену

$$\dot{x} = v,$$

Отсюда $\ddot{x} = \dot{v}$, и уравнение (8.33) примет вид

$$\dot{v} + \omega^2 v^2 - b^2 = 0.$$

Это уравнение с разделяющимися переменными. Поэтому, разделив переменные и выполнив интегрирование, получим

$$\int \frac{dv}{b^2 - \omega^2 v^2} = \int dt + \ln|C|,$$

где

$$\int \frac{dv}{b^2 - \omega^2 v^2} = \frac{1}{\omega^2} \int \frac{dv}{(b/\omega)^2 - v^2} = \frac{1}{2b\omega} \ln \left| \frac{b + \omega v}{b - \omega v} \right|$$

Отсюда

$$\ln \left| \frac{b + \omega v}{b - \omega v} \right| = 2b\omega t + 2b\omega \ln|C|,$$

После потенцирования имеем

$$\frac{b + \omega v}{b - \omega v} = Ce^{2b\omega t}.$$

Из начального условия $v(0) = 0$ следует, что $C = 1$. Значит,

$$v = \frac{\frac{b}{2}(-1 + e^{2b\omega t})}{1 + e^{2b\omega t}}.$$

Из последнего выражения, разделив числитель и знаменатель почленно на $\exp(2b\omega t)$, найдем предельную скорость осаждения частицы

$$\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \frac{b}{\omega} = \sqrt{\frac{mg(\gamma - \gamma_0)}{\alpha\gamma}},$$

Задача 2. Однородные частицы плотностью γ седimentируют в неоднородной среде, плотность которой γ_0 зависит от глубины x . Найти глубину, на которой осаждение прекратится, если сила трения сравнительно мала и известны начальное положение частиц и начальная скорость процесса, т. е. $x(0) = x_0$, $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$.

Решение. Так как сила трения в данной задаче мала, ее можно пренебречь, и уравнение осаждения (8.32) примет вид

$$\ddot{x} + a(x - \gamma) = 0,$$

где $x(0) = x_0$, $\dot{x}(0) = \dot{x}_0$.

Последнее ОДУ является уравнением второго порядка, в которое не входит явно аргумент t . Значит, можно понизить его порядок, сделав замену $\dot{x} = z(x)$. Тогда

$$\ddot{x} = \frac{dz}{dx}z$$

и дифференциальное уравнение примет вид

$$\frac{dz}{dx}z + a(x - \gamma) = 0.$$

Отсюда

$$z dz = a(\gamma - x) dx,$$

или после интегрирования с учетом условия $z(x_0) = \dot{x}_0$ (где x_0 — начальное положение частицы):

$$\frac{z^2}{2} - \frac{\dot{x}_0^2}{2} = a \left(\gamma(x - x_0) - \frac{x^2}{2} + \frac{x_0^2}{2} \right)$$

Так как в результате прекращения седиментации $z = 0$, то из последнего уравнения найдем

$$x^2 - 2\gamma x - b = 0,$$

где $b := x_0^2 - 2\gamma x_0 + \frac{\dot{x}_0^2}{a} \geq 0$ при условии, что $\dot{x}_0^2 > \gamma g$.

Решив это уравнение относительно x , найдем, что седиментация прекратится на глубине

$$x = \gamma + \sqrt{\gamma^2 + b^2}.$$

ЛИНЕЙНЫЕ ОСЦИЛЛЕТОРЫ

♦ *Оscиллятором* называют физическую систему, совершающую колебания. Этим термином пользуются в случае любой материальной системы, если характеризующие ее величины периодически меняются с течением времени. Классический осциллятор – это механическая система, совершающая колебания около положения равновесия.

Понятие осциллятора играет важную роль в теории электромагнитного излучения, в теории твердого тела, при описании колебаний многоатомных молекул и т. п.

Линейный гармонический осциллятор

• Пусть некоторая колебательная система представляет частицу массой m , совершающую движение по прямой линии под действием силы упругости \vec{F} , которая пропорциональна отклонению x от положения равновесия O и направлена к этому положению, т. е.

$$\vec{F} = -kx,$$

где $k > 0$ – коэффициент упругости; $F = |\vec{F}|$.

В качестве прямой, по которой совершается движение, возьмем ось Ox (рис. 8.3). На основании второго закона Ньютона

$$m\ddot{x} = -kx,$$

или

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0, \quad (8.34)$$

где $\omega^2 := \frac{k}{m} > 0$.

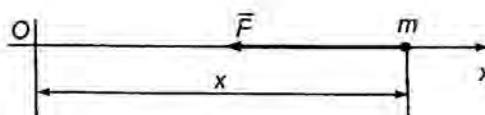


Рис. 8.3

Итак, получено линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами. Колебательная система, описываемая таким дифференциальным уравнением, может быть названа *линейным гармоническим осциллятором*.

Задача. Задан линейный гармонический осциллятор, описываемый уравнением (8.34). Требуется найти кинетическую энергию T осциллятора, если известно, что

$$T = \frac{1}{2}mv^2,$$

где Γ – масса, v – скорость частицы, и потенциальную энергию U осциллятора, если известно, что

$$U = -\int_0^x F dx, \quad (8.35)$$

где F – величина силы, действующей на частицу.

Решение. Найдем общее решение уравнения (8.34). Для этого составим характеристическое уравнение

$$p^2 + \omega^2 = 0$$

и найдем его корни $p_1 = i\omega$ и $p_2 = -i\omega$. Тогда общее решение уравнения (8.34) можно представить в виде

$$x = a \sin(\omega t + \varphi).$$

Так как $\sin(\omega t + \varphi)$ – функция периодическая, то

$$\sin(\omega t + \varphi) = \sin\left(\omega\left(t + \frac{2\pi}{\omega}\right) + \varphi\right).$$

Если учесть, что

$$k = m\omega^2 = 4\pi^2 \vartheta_0^2 m, \quad (8.36)$$

где $\vartheta_0 := \frac{\omega}{2\pi}$, то общее решение уравнения (8.34) можно представить следующим образом:

$$x = a \sin 2\pi \vartheta_0 (t + \varphi_0), \quad (8.37)$$

$$\text{где } \varphi_0 := \frac{\varphi}{2\pi \vartheta_0}.$$

Так как скорость $v = \frac{dx}{dt}$, то, применяя формулу (8.37), получим

$$v = 2\pi \vartheta_0 a \cos 2\pi \vartheta_0 (t + \varphi_0),$$

откуда, исходя из равенства (8.36),

$$T = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{m}{2}4\pi^2\vartheta_0^2a^2\cos^2(2\pi\vartheta_0(t+\varphi_0)).$$

Значит, кинетическая энергия

$$T = 2m\pi^2\vartheta_0^2a^2\cos^2(2\pi\vartheta_0(t+\varphi_0)).$$

Для нахождения потенциальной энергии осциллятора воспользуемся формулой (8.35) и тем обстоятельством, что $F = -kx$. Значит,

$$U = \int_0^x kada = k \frac{a^2}{2} \int_0^x dx = \frac{k}{2}x^2,$$

или с учетом формулы (8.36)

$$U = 2\pi^2\vartheta_0^2am^2.$$

Очевидно, что в точке равновесия, где скорость $\dot{x} = 0$, полная энергия $E = T + U$ осциллятора равна пулю.

Линейный затухающий осциллятор

• Пусть некоторая система представляет собой частицу массой m , совершающую движение по прямой линии под действием силы, которая пропорциональна отклонению от положения равновесия O и направлена к этому положению, т. е. $F = -kx$, где $k > 0$ – коэффициент пропорциональности.

В качестве прямой, по которой совершается движение, возьмем ось Ox . Пусть, кроме силы F , на частицу действует еще сила трения F_{tr} , пропорциональная скорости движения, т. е. $F_{tr} = -\alpha\dot{x}$, где $\alpha > 0$ – коэффициент трения. Эта сила также направлена вдоль оси Ox (рис. 8.4).

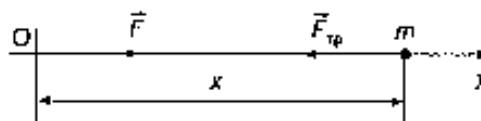


Рис. 8.4

Согласно второму закону Ньютона,

$$m\ddot{x} = -kx - \alpha\dot{x},$$

или

$$\ddot{x} + 2\alpha\dot{x} + \omega^2x = 0, \quad (8.38)$$

где $2\alpha := \frac{\alpha}{m} > 0$; $\omega^2 := \frac{k}{m} > 0$.

Получено линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами.

Задача. На частицу массой m действуют две силы: одна из них пропорциональна отклонению x от положения равновесия, а вторая – сила трения, т. е. $F = -kx$ и $F_{tr} = -\alpha\dot{x}$. Требуется установить, при каком условии колебания в данной системе будут затухать во времени.

Решение. Как было показано выше, рассматриваемая система описывается дифференциальным уравнением (8.38). Найдем его общее решение. Для этого составим характеристическое уравнение

$$p^2 + 2hp + \omega^2 = 0$$

и определим его корни:

$$p_{1,2} = -h \pm \sqrt{h^2 + \omega^2}.$$

При этом могут быть три случая.

1. $h > \omega > 0$, т. е. трение сравнительно велико. Это значит, что все корни характеристического уравнения действительны и отрицательны. Поэтому общее решение уравнения (8.38) имеет вид

$$x = C_1 e^{-\left(h-\sqrt{h^2+\omega^2}\right)t} + C_2 e^{-\left(h+\sqrt{h^2+\omega^2}\right)t}.$$

Так как $h + \sqrt{h^2 + \omega^2} > h - \sqrt{h^2 + \omega^2}$, то на поведение этого решения при больших t основное влияние будет оказывать первое слагаемое, которое монотонно стремится к нулю при $t \rightarrow +\infty$, т. е. имеет место затухание по экспоненциальному закону без колебаний. Это так называемое *амертидиическое затухание*.

2. $h = \omega$, т. е. корни характеристического уравнения равны между собой, т. е. $p_1 = p_2 = -h$. Поэтому общее решение уравнения (8.38) имеет вид

$$x = (C_1 + C_2)t e^{-ht}$$

и монотонно стремится к нулю при $t \rightarrow +\infty$.

3. $h < \omega$, т. е. трение сравнительно мало. Значит, корни характеристического уравнения являются комплексно-сопряженными:

$$p_{1,2} = -h \pm i\sqrt{\omega^2 - h^2},$$

и поэтому общее решение уравнения (8.37) имеет вид

$$x = ae^{-ht} \sin(\omega_0 t + \varphi_0), \quad (8.39)$$

где $\omega_0 := \sqrt{\omega^2 - h^2}$, и стремится к нулю при $t \rightarrow +\infty$. Причем в отличие от первых двух случаев функция (8.39) стремится к нулю, пересекаясь с осью Ox в точках, где $\sin(\omega_0 t + \phi_0) = 0$ (рис. 8.5).

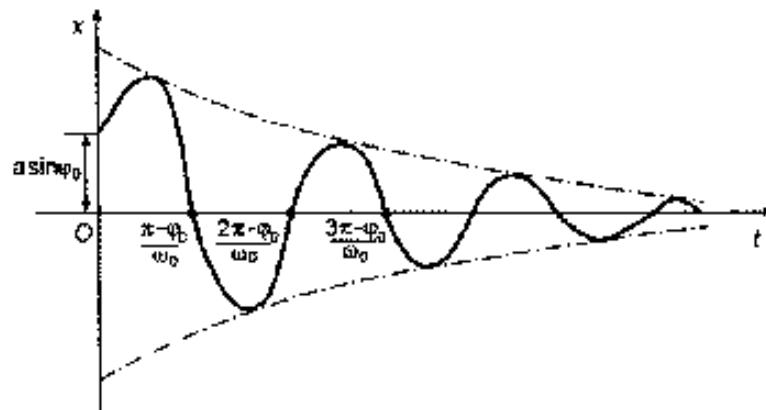


Рис. 8.5

Следовательно, имеет место колебание с амплитудой ae^{-ht} , которая монотонно стремится к нулю при $t \rightarrow +\infty$. Такое колебание называется *затухающим*, а система — *линейным затухающим осциллятором*.

Таким образом, в том случае, когда на частицу действуют две силы (сила упругости $F = -kx$ и сила трения $F_{tr} = -\alpha \dot{x}$), затухающий осциллятор возникает лишь при условии $h < \omega$.

Вынужденные колебания

- Рассмотрим систему, состоящую из частицы массой m и движущуюся по прямой, на которую действуют три силы: сила упругости $F = -kx$, сила трения $F_{tr} = -\alpha \dot{x}$ и сила внешнего воздействия F_e .

Согласно второму закону Ньютона,

$$m\ddot{x} = -kx - \alpha \dot{x} + F_e,$$

или

$$\ddot{x} + 2h\dot{x} + \omega^2 x = F_e, \quad (8.40)$$

где $2h := \frac{\alpha}{m} > 0$; $\omega^2 := \frac{k}{m} > 0$; $F_e := \frac{F_e}{m}$.

Для решения конкретной задачи, кроме уравнения (8.40), задают еще дополнительные данные, например начальные условия:

$$x(0) = x_0; \quad \dot{x}(0) = \dot{x}_0. \quad (8.41)$$

Задача. Задана линейная осцилляторная система с одной степенью свободы, на которую действует внешнее гармоническое возбуждение с амплитудой b и частотой ω_1 . Исследовать состояние данной системы в зависимости от величины трения и частоты ω_0 внешнего воздействия.

Решение. Как было показано в предыдущей задаче, данная система будет представлять собой осциллятор, если параметры h и ω , входящие в дифференциальное уравнение (8.40), описывающее данную систему, таковы, что $h < 0$.

Для облегчения математических выкладок силу внешнего воздействия F представим в комплексной форме (в виде бегущей волны), а именно:

$$F = be^{i\omega_1 t},$$

где $i^2 = -1$.

Замечание. В силу формулы Эйлера

$$e^{i\omega_1 t} = \cos(\omega_1 t) + i \sin(\omega_1 t),$$

откуда очевидна периодичность внешнего воздействия F .

По вышеуказанному $be^{i\omega_1 t}$ частнос решение X уравнения (8.40) можно искать в соответствующей форме. Это значит, что

$$X = Ae^{i\omega_1 t},$$

где коэффициент A следует определить, подставив это значение в уравнение (8.40).

Для этого сначала найдем

$$\dot{X} = A i \omega_1 e^{i\omega_1 t} \text{ и } \ddot{X} = -A \omega_1^2 e^{i\omega_1 t}.$$

Тогда

$$-A \omega_1^2 e^{i\omega_1 t} + 2hA i \omega_1 e^{i\omega_1 t} + \omega^2 A e^{i\omega_1 t} = be^{i\omega_1 t},$$

таки

$$-A \omega_1^2 + 2hA i \omega_1 + A \omega^2 = b.$$

Отсюда

$$A = \frac{b}{\omega^2 - \omega_1^2 + 2hi}.$$

Значит, общее решение уравнения (8.40) будет иметь вид (см. структуру (8.7) общего решения линейного неоднородного уравнения):

$$x(t) = ae^{-ht} \sin(\omega_0 t + \phi) + \frac{be^{i\omega_1 t}}{\omega^2 - \omega_1^2 + 2hi},$$

где $\omega_0 := \sqrt{\omega^2 - h^2}$ — частота собственного колебания системы, и константы a и ϕ определяются из начальных условий (8.41).

При $t \rightarrow +\infty$ первое слагаемое общего решения экспоненциально затухает и после переходного периода определяющим в этом решении является второе слагаемое.

Во многих прикладных задачах представляет интерес не начальное синусоидальное, а устанавливающийся процесс, и поэтому второе слагаемое более полно описывает изучаемое явление. Это значит, что при периодическом внешнем воздействии система будет совершать гармонические колебания с амплитудой и частотой ω_1 этого воздействия. Такая ситуация для осциллирующей системы называется **вынужденным колебанием**.

Рассмотрим теперь случай, когда трение мало. Математически это будет означать, что в уравнении (8.40) следует положить $b=0$, т. е. уравнение (8.40) примет вид

$$\ddot{x} + \omega^2 x = b e^{i\omega t}. \quad (8.42)$$

Кроме того, пусть частоты внешнего воздействия ω_1 и собственного колебания ω равны. В таком случае частное решение X уравнения (8.42) следует искать в виде

$$X = A t e^{i\omega t}.$$

Тогда

$$\dot{X} = A e^{i\omega t} + A t i \omega e^{i\omega t}.$$

$$\ddot{X} = 2 A i \omega e^{i\omega t} - A t \omega^2 e^{i\omega t}$$

и, подставив значения X и \ddot{X} в уравнение (8.42) и сократив на $e^{i\omega t}$, получим

$$2 A i \omega - A t \omega^2 + A t \omega^2 = b,$$

откуда

$$A = -\frac{b}{2 i \omega}.$$

Значит, общее решение уравнения (8.42) примет вид

$$x(t) = a \sin(\omega t + \phi) + \frac{b}{2 i \omega} t e^{i\omega t}.$$

Так как определяющим в полученном решении является второе слагаемое, то амплитуда вынужденного колебания возрастает по линейному закону и стремится к бесконечности при $t \rightarrow +\infty$.

Итак, при малом трении и при совпадении частот собственного и вынужденного колебаний возникает явление **резонанса**.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ ДИФФУЗИИ

Пусть поток вещества со скоростью v поступает в реактор, где одновременно с диффузной протекает реакция p -го порядка. Диффузия, протекающая в подвижной среде, называется **конвективной**.

Требуется построить математическую модель конвективной диффузии, протекающей химической реакцией, если известно, что в любой точке плоскости, перпендикулярной к направлению потока, условия процесса однинаковые (рис. 8.6) и перенос массы в результате диффузии описывается следующим соотношением:

$$m = -D \frac{dc}{dx} S \Delta t,$$

где m — масса диффундирующего вещества; $D > 0$ — коэффициент диффузии; c — концентрация диффундирующего вещества; S — площадь поперечного сечения потока; t — время; Δt — продолжительность процесса.

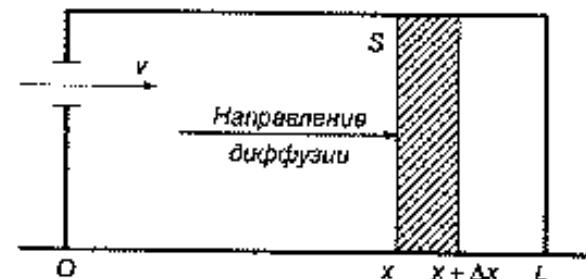


Рис. 8.6

Для построения модели выделим внутри реактора в точке x слой шириной Δx , площадь которого S .

Определим теперь количество вещества, протекающего через сечение x в результате питания реактора со скоростью v и диффузии:

$$m(x) = v c(x) S \Delta t - D \frac{dc(x)}{dx} S \Delta t$$

через сечение $x + \Delta x$:

$$m(x + \Delta x) = v c(x + \Delta x) S \Delta t - D \frac{dc(x + \Delta x)}{dx} S \Delta t.$$

В последнем равенстве, применив формулу Лагранжа о конечном приращении, величины

$$c(x + \Delta x) \text{ и } \frac{dc(x + \Delta x)}{dx}$$

представим следующим образом:

$$c(x + \Delta x) = c(x) + \frac{dc(x)}{dx} \Delta x;$$

$$\frac{dc(x + \Delta x)}{dx} = \frac{dc(x)}{dx} + \frac{d^2 c(x)}{dx^2} \Delta x.$$

Потому

$$m(x + \Delta x) = \left(c + \frac{dc}{dx} \Delta x \right) S \Delta t - D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{d^2 c}{dx^2} \Delta x \right) S \Delta t,$$

Отсюда накопление вещества в выделенном объеме

$$\Delta m = m(x) - m(x + \Delta x),$$

или

$$\Delta m = D \frac{d^2 c}{dx^2} \Delta x S \Delta t - v \frac{dc}{dx} \Delta x S \Delta t.$$

Накопившись в этом объеме вещества исчезает в силу реакции p -го порядка. Количество вещества, исчезнувшего за время Δt ,

$$\Delta m = k c^p S \Delta x \Delta t,$$

где $k > 0$ – константа скорости реакции.

Делим обе части двух последних равенств и сокращаем их на произведение $D S \Delta x \Delta t$, получим

$$\frac{d^2 c}{dx^2} - \mu^2 \frac{dc}{dx} - \omega^2 c^p = 0,$$

где $\mu^2 := \frac{v}{D} > 0$; $\omega^2 := \frac{k}{D} > 0$.

Таким образом, математической моделью конвективной диффузии, сопровождающейся химической реакцией, является ОДУ второго порядка. Это уравнение будет линейным с постоянными коэффициентами, если $p = 1$, т. е. реакция будет первого порядка.

Задача. Пусть волокно вещества, в котором идет диффузия, пронизано со скоростью v в реактор, где одновременно с диффузией протекает реакция первого порядка. Требуется установить профиль изменения концентрации с вдоль координаты x внутри реактора, если известны длина реактора L и концентрации $c(0) = c_1$ и $c(L) = c_2$.

Решение. Так как реакция первого порядка, то дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс, примет вид

$$\frac{d^2 c}{dx^2} - \frac{v}{D} \frac{dc}{dx} - \frac{k}{D} c = 0.$$

Чтобы установить **коэффициенты** линейной зависимости концентрации $c(x)$, найдем решение последнего линейного дифференциального уравнения при краевых условиях $c(0) = c_1$ и $c(L) = c_2$.

Для этого определим корни характеристического уравнения

$$2\lambda^2 - \frac{v}{D}\lambda - \frac{k}{D} = 0;$$

$$\lambda_1 = \omega \cos(1 - b); \quad \lambda_2 = \omega(1 + b),$$

$$\text{где } \omega := \frac{v}{2D}; \quad b := \sqrt{1 + \frac{4kD}{v^2}},$$

и сформулируем общее решение уравнения:

$$c(x) = A e^{\lambda_1 x} + B e^{\lambda_2 x}.$$

Постоянные A и B определим исходя из краевых условий:

$$c_1 = A + B;$$

$$c_2 = A e^{\omega(1+b)L} + B e^{\omega(1-b)L},$$

тогда по правилу Крамера получим

$$A = \frac{\begin{vmatrix} c_1 & 1 \\ c_2 & e^{\omega(1+b)L} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ e^{\omega(1-b)L} & e^{\omega(1+b)L} \end{vmatrix}} = \frac{c_1 e^{\omega(1+b)L} - c_2}{e^{\omega L} \cdot 2 \sinh bL},$$

$$B = \frac{c_2 - c_1 e^{\omega(1-b)L}}{e^{\omega L} \cdot 2 \sinh bL}.$$

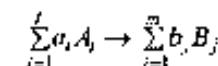
Подставив эти значения в общее решение, найдем выражение для c , зависящее от x :

$$c(x) = e^{\frac{v}{2D}(x - L)} \frac{c_1 e^{\frac{vb}{2D}L} \sinh \frac{vb}{2D}(L - x) + c_2 \sinh \frac{vb}{2D}x}{\sinh \frac{vb}{2D}L}.$$

$$\text{где } b := \sqrt{1 + \frac{4kD}{v^2}}.$$

ИНЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Стехиометрическое уравнение химической реакции может быть записано в виде



где A_i – i -е исходное вещество; B_j – j -й продукт; a_i , b_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Если химическая реакция протекает в одну элементарную стадию, т. е. если осуществляется прямой переход реагирующих частиц в продукты реакции, то кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k \prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i}, \quad (8.43)$$

а реакция называется *необратимой* или *односторонней*. Сумма всех a_i называется *порядком реакции*, а $k > 0$ – *константой скорости реакции*.

Классическим примером реакции первого порядка ($a=1$) является рассмотренный выше процесс радиоактивного распада нестабильных изотопов.

Если рассматриваемая реакция обратимая, то ее кинетическое уравнение принимает вид

$$v = k_1 \prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i} - k_2 \prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j}. \quad (8.44)$$

Рассмотрим простейшие химические реакции, протекающие в замкнутой системе, для которых концентрации исходных веществ и продуктов реакции связаны соотношениями

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d[B_j]}{dt}, \quad i = 1, \dots, l; \quad j = 1, \dots, m.$$

Эти соотношения можно записать в дифференциальной форме:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d[B_j]}{dt}, \quad i = 1, \dots, l; \quad j = 1, \dots, m.$$

Если теперь обозначим исходные концентрации веществ через $[A_i]_0$ и $[B_j]_0$ и проинтегрируем последнее дифференциальное уравнение, то получим

$$\frac{1}{a_i} \int \frac{d[A_i]}{[A_i]_0} dt = \frac{1}{b_j} \int \frac{d[B_j]}{[B_j]_0} dt,$$

или

$$\frac{[A_i] - [A_i]_0}{a_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j}, \quad i = 1, \dots, l; \quad j = 1, \dots, m.$$

Последние соотношения можно обозначить через переменную x :

$$\frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j} = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} = x, \quad (8.45)$$

которая означает зависимость концентрации от времени. Она, очевидно, в начальный момент равна нулю и увеличивается с течением времени.

Задача. Некоторое вещество A , концентрация которого при $t=0$ известна и равна $[A]_0$, подвергается превращению в процессе необратимой реакции первого порядка при установленных в реакторе постоянных условиях. Требуется получить уравнение кинетической кривой и найти константу скорости реакции.

Решение. Так как вещество A участвует в односторонней реакции первого порядка, то его кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k[A]$$

(см. уравнение (8.43), где $l=1$, $A_1 = A$ и $a_1 = 1$). Учитывая это, можно записать

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x),$$

так как $v = \frac{dx}{dt}$.

Это ОДУ с разделяющимися переменными. Если к нему присоединить начальное условие $x(0) = 0$, то будет иметь место задача Коши. Для ее решения разделим переменные в последнем уравнении и проинтегрируем:

$$\int \frac{dx}{[A]_0 - x} = k \int dt,$$

откуда получаем

$$\ln([A]_0 - x) = -kt + \ln[A]_0. \quad (8.46)$$

Из соотношения (8.46) имеем

$$x = [A]_0 (1 - e^{-kt}). \quad (8.47)$$

Наконец, уравнение кинетической кривой имеет вид (8.47). Из этой формулы следует, что при $t \rightarrow +\infty$ функция $x(t) \rightarrow [A]_0$. Значит, $x = [A]_0$ – горизонтальная асимптота. Графиком кинетической кривой является линия, изображенная на рис. 8.7.

Соотношение (8.47), учитывая равенство (8.45), можно записать иначе:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}.$$

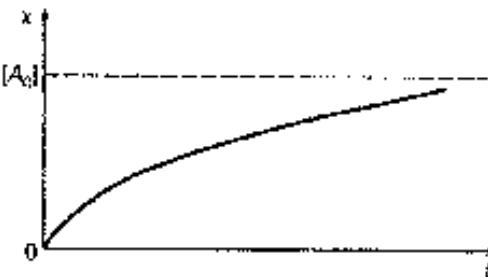


Рис. 8.7

Для нахождения константы скорости химической реакции воспользуемся уравнением (8.46), из которого

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}.$$

По этой формуле константу скорости реакции можно найти следующим образом: для каждой из экспериментальных точек x_i найти k_i , а в качестве k взять среднее арифметическое этих значений.

Замечание 1. Зависимость $\ln([A]_0 - x)$ от времени t является линейной и называется полулогарифмической аноморфозой кинетической кривой. Графически эта зависимость изображается прямой линией. Необходимо отметить, что линейная зависимость $\ln([A]_0 - x)$ от времени служит основным критерием того, что исследуемая реакция является реакцией первого порядка.

Замечание 2. В рассматриваемой задаче в качестве начальной взята концентрация $[A]_0$. Однако несложно считать, что величина $[A]_0$ всегда отождествляется с концентрацией исходного вещества A , вносимого в реактор. $[A]_0$ – это концентрация в тот момент времени, начиная с которого в реакторе установились стационарные условия.

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ОДНУ СТАДИЮ

Рассмотрим одностадийную обратимую реакцию первого порядка, схему которой можно представить следующим образом:



где $k_1 > 0$, $k_2 > 0$ – константы соответственно прямой и обратной реакций.

Так как реакция протекает по схеме (8.48), то в кинетическом уравнении (8.44) $a_1 = b_1 = 1$, и поэтому выражение для скорости превращения вещества A примет вид

$$v = k_1[A] - k_2[B]. \quad (8.49)$$

Причем для него выполняется соотношение (8.45):

$$x := [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0,$$

где $[A]_0$, $[B]_0$ – концентрации соответственно вещества A и B при $t = 0$.

Учитывая это, из уравнения (8.49) получаем

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_2([B]_0 + x),$$

где $\frac{dx}{dt} = v$, или

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A]_0 - k_2[B]_0 - kx,$$

где $k := k_1 + k_2$.

Итак, математическим описанием обратимой реакции простого типа и первого порядка может служить ОДУ с разделяющимися переменными. Если к этому уравнению присоединить начальное условие $x(0) = 0$, то будет иметь место задача Коши.

Задача. Некоторое вещество A , концентрация которого при $t = 0$ известна и равна $[A]_0$, участвует в обратимой реакции, где оба процесса (т. е. прямой и обратный) являются реакциями первого порядка. Требуется получить уравнение кинетической кривой и найти константы прямой и обратной реакций.

Решение. Разделим переменные в последнем уравнении:

$$\frac{dx}{a - kx} = dt,$$

где $a := k_1[A]_0 - k_2[B]_0$, и проинтегрируем:

$$\int_{0}^x \frac{dx}{a - kx} = \int_0^t dt,$$

откуда

$$\ln \frac{a - kx}{a} = -kt.$$

После потенцирования последнего равенства находим выражение

$$1 - \frac{kx}{a} = e^{-kt},$$

из которого имеем

$$x = \frac{a}{k}(1 - e^{-kt}). \quad (8.50)$$

Выражение (8.50) является уравнением кинетической кривой и при $t \rightarrow +\infty$ величина

$$x(t) \rightarrow \frac{a}{k}$$

Проводя исследование функции (8.50), можно показать, что $x(t)$ – возрастающая функция, график ее направлен вогнутостью вниз; $x = \frac{a}{k}$ – горизонтальная асимптота. Сама кинетическая кривая (8.50) изображена на рис. 8.7, где вместо асимптоты $y = [A]_0$ следует взять $y = \frac{a}{k}$, при условии, что $a > 0$.

Из формулы (8.50) найдем выражение для концентрации исходного вещества

$$[A] = \frac{k_1([A]_0 + [B]_0)}{k} + \frac{a}{k} e^{-kt}, \quad (8.51)$$

а также выражение, описывающее накопление продукта реакции

$$[B] = \frac{k_1([A]_0 + [B]_0)}{k} - \frac{a}{k} e^{-kt}. \quad (8.52)$$

Для нахождения констант скоростей реакций поступим следующим образом.

Из равенств (8.51) и (8.52) найдем равновесные значения $[\bar{A}]$ и $[\bar{B}]$ соответственно веществ A и B при $t \rightarrow +\infty$:

$$\begin{aligned} [\bar{A}] &= \frac{k_2([A]_0 + [B]_0)}{k}; \\ [\bar{B}] &= \frac{k_1([A]_0 + [B]_0)}{k}. \end{aligned} \quad (8.53)$$

В этом случае величину $\frac{a}{k}$ можно выразить через $[A]_0$ и $[\bar{A}]$. Действительно,

$$\begin{aligned} \frac{a}{k} &= \frac{k_1[A]_0 - k_2[B]_0}{k} = \frac{k_1[A]_0 - k_2[B]_0 + k_2[A]_0 - k_2[A]_0}{k} = \\ &= \frac{k[A]_0 - k_2([A]_0 + [B]_0)}{k} = [A]_0 - [\bar{A}]. \end{aligned}$$

Зная $[\bar{A}]$ и $[\bar{B}]$ из данных эксперимента, находим с помощью формулы (8.53), что

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\bar{B}]}{[A]}$$

Найдем теперь сумму констант скоростей прямой и обратной реакций. Для этого выражение (8.51), учитывая систему (8.53) и значение $\frac{a}{k}$, запишем в виде

$$[A] - [\bar{A}] = ([A]_0 - [\bar{A}])e^{-kt}$$

и прологарифмируем:

$$\ln([A] - [\bar{A}]) = \ln([A]_0 - [\bar{A}]) - kt,$$

откуда

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [\bar{A}]}{[A] - [\bar{A}]},$$

где $k := k_1 + k_2$.

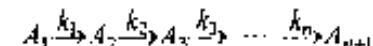
Зная, чему равны $\frac{k_1}{k_2}$ и $k_1 + k_2$, несложно найти k_1 и k_2 :

$$k_1 = \frac{kK}{1+K}, \quad k_2 = \frac{k}{1+K},$$

где $K := \frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}]}$ и k – известные величины.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрим $n+1$ последовательных реакций, протекающих по схеме



означающей, что исходное вещество A_1 превращается в A_2 , вещество A_2 в свою очередь превращается в вещество A_3 и так далее до тех пор, пока не будет получен окончательный продукт A_{n+1} .

Параметры $k_i > 0$ ($i = 1, \dots, n$) в этой схеме – это константы скоростей реакций.

Учитывая, что скорость накопления любого промежуточного вещества A_i ($i = 2, \dots, n$) есть разность скоростей образования и расходования этого вещества, т. е.

$$v_{[A_i]} = v_{\text{обр}} - v_{\text{раск}},$$

можно составить кинетические уравнения этого процесса, если известен порядок каждой из реакций.

Действительно, пусть $x_i := [A_i]$ ($i = 1, \dots, n$). Тогда

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -k_1 x_1^{p_1}; \\ \dot{x}_2 &= k_1 x_1^{p_1} - k_2 x_2^{p_2}; \\ \dot{x}_3 &= k_2 x_2^{p_2} - k_3 x_3^{p_3}; \\ &\dots \dots \dots \dots \\ \dot{x}_{n-1} &= k_{n-1} x_{n-1}^{p_{n-1}} - k_n x_n^{p_n}; \\ \dot{x}_n &= k_n x_n^{p_n}, \end{aligned} \quad (8.54)$$

где p_i – порядок i -й реакции ($i = 1, \dots, n$).

Это означает, что математической моделью, описывающей протекание $n+1$ последовательных реакций, является система обыкновенных дифференциальных уравнений $n+1$ -го порядка. В частности, если каждая из реакций - первого порядка, система (8.54) окажется линейной.

Задача. Известно, что двухстадийная последовательная реакция протекает следующим образом: первая стадия процесса - реакция второго порядка, а вторая - первого порядка. Установить функциональную зависимость концентраций исходного вещества и продукта реакции от времени t , если известны соответственно константы скоростей реакций k_1 и k_2 и начальные условия, при которых концентрация исходного вещества равна единице, а продукта реакции - нулю.

Решение. Обозначим концентрации исходного вещества через x , а продукта реакции - через y . Тогда кинетические уравнения процесса примут вид

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -k_1 x; \\ \dot{y} &= k_1 x - k_2 y,\end{aligned}\quad (8.55)$$

при условии, что

$$x(0) = 1, \quad y(0) = 0. \quad (8.56)$$

Из первого уравнения системы, разделив переменные

$$\frac{dx}{x^2} = -k_1 dt$$

и интегрировав с учетом начального условия $x(0) = 1$,

$$\int \frac{dx}{z^2} = -k_1 \int dz,$$

пайдем, что

$$x(t) = \frac{1}{k_1 t + 1}$$

Подставив это значение во второе уравнение системы (8.55), получим линейное неоднородное ОДУ первого порядка:

$$\dot{y} + k_2 y = \frac{k_1}{(k_1 t + 1)^2}$$

Применяя метод вариации произвольной постоянной и используя начальное условие $y(0) = 0$, найдем, что

$$y(t) = k_1 e^{-k_2 t} \int_0^{k_2 t} \frac{e^{k_2 z}}{(k_1 z + 1)^2} dz.$$

Преобразуем последний интеграл, воспользовавшись методом интегрирования по частям:

$$\begin{aligned}\int_0^{k_2 t} \frac{e^{k_2 z}}{(k_1 z + 1)^2} dz &= \left[u = e^{k_2 z}, \quad du = k_2 e^{k_2 z} dz, \right. \\ &\quad \left. dv = \frac{dt}{(k_1 z + 1)^2}, \quad v = \frac{1}{k_1(k_1 z + 1)} \right] = \\ &= \frac{e^{k_2 t}}{k_1(k_1 t + 1)} + \frac{k_1}{k_1(k_1 t + 1)} \int_0^{k_2 t} \frac{e^{k_2 z}}{k_1} dz = \frac{1}{k_1} - \frac{e^{k_2 t}}{k_1(k_1 t + 1)} + \frac{k_2}{k_1(k_1 t + 1)} \int_0^{k_2 t} e^{k_2 z} dz.\end{aligned}$$

В последнем интеграле осуществим замену переменной:

$$\int_0^{k_2 t} \frac{e^{k_2 z}}{k_1(k_1 z + 1)} dz = \left[\frac{k_1 t + 1 - k_1 z}{k_2}, \quad k_2 t - z = \alpha, \right. \\ \left. \alpha := \frac{k_2}{k_1}, \quad dt = \frac{dz}{k_2} \right] = \int_{\alpha}^{0} \frac{e^{-\alpha}}{(k_1/k_2)z + k_2} \frac{dz}{k_1} = \int_{\alpha}^{0} \frac{e^{-\alpha + k_2 z}}{k_1} dz.$$

Теперь запишем решение системы (8.55) с учетом начальных условий (8.56):

$$x(t) = \frac{1}{k_1 t + 1},$$

$$y(t) = e^{-k_2 t} \left(1 - \frac{e^{k_2 t}}{k_1 t + 1} + \frac{k_2}{k_1} \int_{k_2/k_1}^{k_2 t} \frac{e^z}{z} dz \right),$$

где последний интеграл относится к числу неберущихся интегралов, и поэтому его значение можно вычислить, применив один из методов приближенного вычисления интегралов.

МАКСИМУМ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ВЕЩЕСТВА В СЛУЧАЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ РЕАКЦИИ

Двухстадийный процесс для последовательных реакций представляется следующим образом:



Если в процессе (8.57) обе реакции первого порядка, то система (8.55) примет вид

$$\begin{aligned}\dot{x} &= -k_1 x; \\ \dot{y} &= k_1 x - k_2 y,\end{aligned}\quad (8.58)$$

где $x := [A_1]$, $y := [A_2]$.

Известно, что в таком процессе количество первого продукта сначала возрастает, а затем начинает убывать.

Задача. Найти максимум концентрации промежуточного вещества A_2 для двух последовательных реакций первого порядка, если константы скоростей обеих реакций известны и соответственно равны k_1 и k_2 , а также известны начальные концентрации исходного вещества A_1 и промежуточного A_2 , т. е. $[A_1]_{t=0} = 1$; $[A_2]_{t=0} = 0$.

Решение. Из первого уравнения системы (8.58) при условии, что $x(0) = 1$, найдем, что

$$x(t) = e^{-k_1 t},$$

и подставим это значение во второе уравнение этой системы:

$$\dot{y} + k_2 y = k_1 e^{-k_1 t}. \quad (8.59)$$

Это линейное неоднородное ОДУ первого порядка. Его решение имеет вид

$$y = z + Y,$$

где $z = Ce^{-k_2 t}$ – общее решение соответствующего однородного уравнения, а

$$Y = \begin{cases} \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}, & \text{если } k_1 \neq k_2; \\ kte^{-k_1 t}, & \text{если } k_1 = k_2 = k. \end{cases}$$

представляет собой частное решение уравнения (8.59), найденное методом вариации произвольной постоянной.

Случай, когда $k_2 \neq k_1$. Тогда общее решение уравнения (8.59) примет вид

$$y(t) = Ce^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}.$$

Так как $y(0) = 0$, то

$$y(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Для получения момента времени, при котором концентрация вещества A_2 будет максимальной, исследуем последнюю функцию на экстремум. Для этого найдем

$$y' = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

и, приравняв его к нулю, получим уравнение

$$k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t} = 0,$$

решив которое, определим, что

$$t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

стационарная точка.

Исследуем ее на экстремум. Воспользуемся при этом вторым правилом исследования стационарных точек:

$$\begin{aligned} y'' &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(k_1^2 e^{-k_1 t} - k_2^2 e^{-k_2 t} \right) \Big|_{t=t_1} = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(k_1^2 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - k_2^2 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \right) = -k_1^2 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} < 0. \end{aligned}$$

Значит, $t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ – точка максимума исследуемой функции.

Найдем теперь максимальную концентрацию вещества A_2 :

$$\begin{aligned} [A_2]_{\max} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-\frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} \right) = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \right) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \frac{k_1}{k_1} \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{k_2 - k_1}}. \end{aligned}$$

Случай, когда $k_1 = k_2 = k$. Тогда, используя начальное условие $y(0) = 0$, находим

$$y = kte^{-kt}.$$

Воспоследнее выражение называют *уравнением кинетической линии*.

Для получения момента времени, при котором концентрация вещества A_2 будет максимальной, исследуем последнюю функцию на максимум. Для этого найдем

$$y' = ke^{-kt}(1 - kt)$$

и приравняем его к нулю. Так как $ke^{-kt} \neq 0$, то $1 - kt = 0$.

Значит, $t_1 = \frac{1}{k}$ – стационарная точка.

Исследуем ее на экстремум, воспользовавшись вторым правилом исследования стационарных точек:

$$y''|_{t=t_1} = k e^{-kt} (-k + k^2 t - l) \Big|_{t=t_1} = -k^2 e^{-kt} < 0.$$

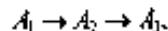
Значит, $t_1 = \frac{1}{k}$ – точка максимума исследуемой функции.

Найдем теперь максимальную концентрацию вещества A_2 :

$$[A_2]_{\max} = k \frac{1}{k} e^{-\frac{k}{k}} = e^{-1} = 0.37.$$

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ДЛЯ ДВУХСТАДИЙНОЙ РЕАКЦИИ

Для реакции, включающей две стадии последовательных необратимых превращений



каждое из которых представляет собой реакцию первого порядка, характеризующуюся соответствующими константами скоростей k_1 и k_2 , изменение концентрации исходного вещества A_1 , промежуточного продукта A_2 и конечного продукта A_3 описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -k_1 x_1; \\ \dot{x}_2 &= k_1 x_1 - k_2 x_2; \\ \dot{x}_3 &= k_2 x_2, \end{aligned} \quad (8.60)$$

где $x_i := [A_i]$.

Очевидно, что в первый момент времени ($t = 0$):

$$x_1(0) = 1, \quad x_2(0) = x_3(0) = 0.$$

Задача 1. Зная константы скоростей k_1 и k_2 для двухстадийной реакции первого порядка и начальные концентрации исходного вещества и продуктов реакций, построить кинетические кривые для каждого из веществ, участвующих в данном процессе. Найти максимум концентрации промежуточного вещества.

Решение. Решая первое уравнение системы (8.60) при условии, что $x_1(0) = 1$, получаем кинетическую кривую

$$x_1(t) = e^{-k_1 t},$$

график которой изображен на рис. 8.8, где $x_1 = [A_1]$.

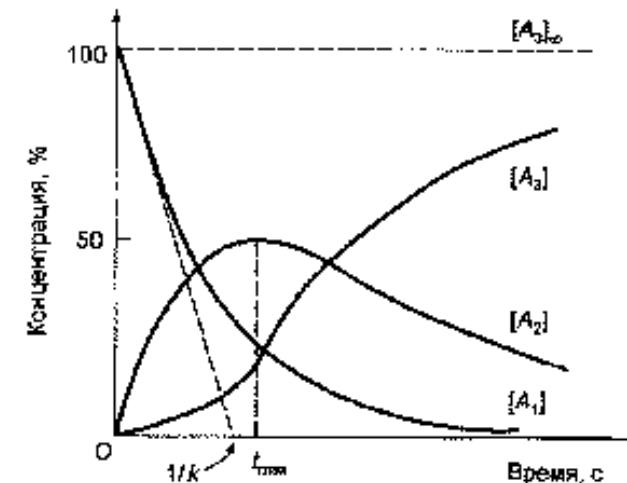


Рис. 8.8

Второе уравнение системы (8.60) представляет собой линейное неоднородное ДУ первого порядка:

$$\dot{x}_2 + k_2 x_2 = k_1 e^{-k_1 t}.$$

Воспользуемся результатами решения предыдущей задачи, где уравнения кинетических кривых для случаев $k_1 \neq k_2$ и $k_1 = k_2$ уже известны:

$$x_2(t) = \begin{cases} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), & \text{если } k_1 \neq k_2; \\ k t e^{-k_1 t}, & \text{если } k_1 = k_2. \end{cases}$$

Случай, когда $k_1 \neq k_2$. В силу того что $k_1 > 0$ и $k_2 > 0$,

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} x_2(t) = 0.$$

Точка максимума функции

$$x_2^* = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (8.61)$$

известна и равна

$$t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Найдем точку перегиба графика функции (8.61). Для этого, приравняв

$$x_2'' = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_1^2 e^{-k_1 t} - k_2^2 e^{-k_2 t})$$

и нулю, получим

$$k_1^2 e^{-k_1 t} - k_2^2 e^{-k_2 t} = 0,$$

так как $k_1 \neq 0$, или

$$e^{(k_2-k_1)t} = \frac{k_2^2}{k_1^2}.$$

Отсюда

$$t_n = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2^2}{k_1^2} = 2t_1,$$

так как на $(0; 2t_1)$ вторая производная $x_2'' < 0$, а на $(2t_1; +\infty)$ эта же производная $x_2'' > 0$, если $k_2 > k_1$.

Итак, график кинетической кривой для случая $k_2 > k_1$ имеет вид, изображенный на рис. 8.8, где $x_2 = [A_2]$

Случай, когда $k_1 = k_2 = k$. Уравнение кинетической кривой имеет вид

$$x_2(t) = kte^{-kt}. \quad (8.62)$$

Точной максимума этой функции является точка

$$t_1 = \frac{1}{k},$$

Зная вторую производную

$$x_2'' = k^2 e^{-kt}(k - 2),$$

найдем точку перегиба

$$t_n = \frac{2}{k},$$

потому что на $(0; t_n)$ вогнутость направлена вниз, так как на этом промежутке $x_2'' < 0$, а на $(t_n; +\infty)$ вогнутость направлена вверх, так как на этом промежутке $x_2'' > 0$.

Прямая $x_2 = 0$ — горизонтальная асимптота кинетической кривой (8.62), так как

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} kte^{-kt} = k \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{t}{e^{kt}} = 0.$$

Итак, график кинетической кривой $x_2(t)$ для случая $k_1 = k_2 = k$ схематически имеет такой же вид, как и для случая $k_1 \neq k_2$ (см. рис. 8.8).

Для построения кинетической кривой, соответствующей веществу A_3 , воспользуемся уравнением материального баланса

$$1 = x_1 + x_2 + x_3.$$

Тогда для случая $k_1 \neq k_2$

$$x_3 = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t} + k_1 e^{-k_1 t}). \quad (8.63)$$

Отметим сразу, что

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} x_3(t) = 1.$$

Значит, прямая $x_3 = 1$ — горизонтальная асимптота для кинетической кривой (8.63).

Так как производная

$$\dot{x}_3 = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

функции (8.63) положительная при $k_2 > k_1$, то для всех значений $t > 0$ эта функция возрастающая.

Найдем теперь вторую производную

$$\ddot{x}_3 = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}). \quad (8.64)$$

Она равна нулю при $t_n = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$.

Осуществив операции, аналогичные исследованию функции (8.61), можно отметить, что (8.64) в точке t_n имеет максимум. Поэтому \ddot{x}_3 в этой точке имеет знак с «+» на «-». Значит, на $(0; t_n)$ график функции $x_3 = [A_3]$ направлен вогнутостью вверх, а на $(t_n; +\infty)$ — вогнутостью вниз (см. рис. 8.8).

Пусть теперь $k_1 = k_2 = k$. Тогда

$$x_3(t) = 1 - e^{-kt}(1 + kt), \quad (8.65)$$

изкуда следует, что прямая $x_3 = 1$ — горизонтальная асимптота функции (8.65), так как

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} x_3(t) = 1.$$

Из того, что

$$\dot{x}_3(t) = k^2 te^{-kt} > 0,$$

следует, что функция (8.63) — возрастающая.

Найдя

$$\dot{x}_3(t) = k^2 e^{-k t} (1 - k t),$$

получим, что

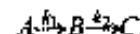
$$t_n = 1/k$$

является точкой перегиба графика функции (8.65), так как на интервале $(0; t_n)$ вторая производная $\ddot{x}_3(t) > 0$ и погнутость графика функции (8.65) направлена вверх, а на интервале $(t_n; +\infty)$ вторая производная $\ddot{x}_3(t) < 0$ и график функции (8.65) направлен вогнутостью вниз. Поэтому в целом график функции (8.65) схематически имеет вид такой, как и для случаев $k_1 \neq k_2$.

Максимум концентраций промежуточного вещества A_1 для случаев $k_1 \neq k_2$ и $k_1 = k_2 = k$ можно не находить, так как эти значения уже получены при решении предыдущей задачи «Максимум концентрации промежуточного вещества при двухстадийной реакции», т. е.

$$[A_1] = \begin{cases} \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{k_1-k_2}} \text{ если } k_1 \neq k_2; \\ e^{-1} = 0,37, \quad \text{если } k_1 = k_2. \end{cases}$$

Задача 2. Пусть полученный в атомном реакторе нестабильный изотоп A переходит в стабильное состояние в результате двух последовательных радиоактивных распадов:



Исследование продуктов распада показало, что через 10 ч 40 % исходного изотопа находится в виде изотопа B , а 30 % в виде изотопа C . Определить время полураспада изотопов A и B , а также константы скоростей распада k_1 и k_2 .

Решение. Пусть $[A]$, $[B]$ и $[C]$ — концентрации соответственно вещества A , B и C . Тогда кинетические уравнения процесса примут вид

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A]; \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B]; \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B]. \end{aligned} \tag{8.66}$$

Из первого уравнения системы (8.66) получаем

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t).$$

Еще $[A]_0 = 100$ — начальная концентрация изотопа A , откуда после логарифмирования имеем

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t,$$

или после потенцирования

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}.$$

Так как $[A]_0 = 100$ и при $t = 10$ ч $A = 100 - (40 + 30) = 30$, то

$$k_1 = \frac{1}{10} \ln \frac{100}{30} = \frac{1}{10} (\ln 10 - \ln 3) = \frac{1}{10} (2,30 - 1,10) = 0,12.$$

Время полурастворения $t_{1/2}$ связано с константой скорости радиоактивного распада k (реакция первого порядка) следующим соотношением (см. на с. 161 задачу «Радиоактивный распад»):

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k_1} \lg \frac{1}{0,5} = \frac{0,693}{0,12} = 5,775.$$

Дальнейшее интегрирование системы (8.66) дает

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)).$$

Однако

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C],$$

откуда

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \right),$$

или

$$0,3 = 1 - \frac{1}{0,12 - k_2} (k_2 e^{-0,12 t} - 0,12 e^{-10 t}),$$

и окончательно

$$0,084 - k_2 = -0,12 e^{-10 k_2},$$

где экспоненту представим по формуле Маклорена, ограничившись первыми двумя слагаемыми, т. е.

$$e^{-10 k_2} \approx 1 - 10 k_2.$$

В результате получаем линейное уравнение

$$0,084 - k_2 = 0,12 - 1,2 k_2,$$

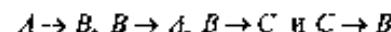
решив которое, найдем $k_2 = 0,18$.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ДВУХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Двухстадийную реакцию, включающую две обратимые стадии, можно представить следующей схемой:



Обозначим через x , y и z концентрации соответствующих веществ A , B и C в момент времени t , а через k_1 , k_2 , k_3 и k_4 – константы скоростей соответствующих реакций



Тогда скорость $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$ превращения вещества A будет представлена следующим кинетическим уравнением:

$$\dot{x} = -k_1 x + k_2 y,$$

а скорость $\dot{y} = \frac{dy}{dt}$ превращения вещества B – уравнением

$$\dot{y} = k_1 x - (k_2 + k_3) y + k_4 z.$$

Если при этом считать, что в начале реакции имеется 1 моль исходного вещества, и учесть, что реакции протекают при постоянном объеме, то $x + y + z = 1$, или $z = 1 - x - y$, и уравнение кинетики для превращения вещества B примет вид

$$\dot{y} = k_1 x - (k_2 + k_3) y + k_4 (1 - x - y).$$

Следовательно, процесс, протекающий по схеме (8.67), описывается системой линейных ОДУ второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -k_1 x + k_2 y, \\ \dot{y} &= (k_1 - k_4)x - (k_2 + k_3 + k_4)y + k_4 z. \end{aligned} \quad (8.68)$$

Задача. Для двух обратимых реакций первого порядка найти функциональную зависимость концентраций исходного вещества A и промежуточного продукта B от времени t .

Решение. Для получения функциональной зависимости концентраций веществ A и B необходимо решить систему дифференциальных уравнений (8.68).

Так как эта система линейная и с постоянными коэффициентами, то ее можно свести к одному дифференциальному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами. Для этого проинтегрируем, например, первое уравнение этой системы

$$\ddot{x} = -k_1 \dot{x} + k_2 y$$

и подставим в него вместо y его значение, найденное из второго уравнения системы:

$$\ddot{x} = -k_1 \dot{x} + k_2 ((k_1 - k_4)x - (k_2 + k_3 + k_4)y + k_4).$$

Заменим теперь y его значением, полученным из первого уравнения системы:

$$\ddot{x} = -k_1 \dot{x} + k_2 (k_1 + k_4)x - (k_2 + k_3 + k_4)(\dot{x} + k_1 x) + k_2 k_4.$$

В результате получено линейное неоднородное ОДУ с постоянными коэффициентами

$$\ddot{x} + k_1 \dot{x} + mx = k_2 k_4, \quad (8.69)$$

где $k := k_1 + k_2 + k_3 + k_4$, $m := k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4$, структура общего решения которого имеет вид

$$x = z + X,$$

где z – общее решение соответствующего однородного уравнения; X – некоторое частное решение исходного уравнения. Легко проверить, что в нашем случае $X = \frac{k_1 k_4}{m}$.

Корнями характеристического уравнения

$$p^2 + kp + m = 0$$

являются числа

$$p_{1,2} = \frac{-k \pm \sqrt{k^2 - 4m}}{2}.$$

Если $k^2 > 4m$, то общее решение уравнения (8.69) примет вид

$$x = C_1 e^{p_1 t} + C_2 e^{p_2 t} + \frac{k_1 k_4}{m}, \quad (8.70)$$

Постоянные C_1 и C_2 определим из следующих начальных условий:

$$x(0) = 1, \quad \dot{x}(0) = -k_1.$$

Подстановка $t = 0$, $x = 1$ в общее решение дает

$$1 = C_1 + C_2 + \frac{k_1 k_4}{m}. \quad (8.71)$$

Дифференцируем общее решение (8.70):

$$\dot{x} = C_1 p_1 e^{p_1 t} + C_2 p_2 e^{p_2 t}.$$

После подстановки $t = 0$ получаем

$$C_1 p_1 + C_2 p_2 = -k_1. \quad (8.72)$$

Из уравнений (8.71) и (8.72), применив, например, правило Крамера, находим

$$C_1 = \frac{p_2 k_2 k_4 - p_2 + k_1}{m},$$

$$C_2 = \frac{-p_1 k_2 k_4 + p_1 - k_1}{m}.$$

$$(8.73)$$

Подставив эти значения в общее решение (8.70), находим частное решение уравнения (8.69).

Зная $x(t)$, можно найти значение $y(t)$. Для этого из первого уравнения системы (8.68) следует найти

$$y = \frac{\dot{x} + k_1 x}{k_2}$$

и подставить в это выражение значения x и \dot{x} . В результате получим значение для y :

$$y = C_1 \frac{k_1 + p_1 e^{p_1 t}}{k_2} + C_2 \frac{k_1 + p_2 e^{p_2 t}}{k_2} + \frac{k_1 k_4}{m},$$

где константы C_1 и C_2 рассчитываются по формулам (8.73).

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

♦ Рассмотрим смесь, состоящую из m веществ с концентрациями x_i ($i = 1, \dots, m$). Предположим, что каждое из этих веществ реагирует во взаимодействие с любым другим веществом этой смеси. Примем, что каждая из реакций в этой смеси первого порядка. Такое явление называют последовательно-параллельными реакциями первого порядка.

♦ Из теории химической кинетики известно, что скорость образования некоторого вещества A можно представить как разность скоростей накопления и расходования этого вещества:

$$\dot{n}_A = v_{\text{нак}} - v_{\text{раск.}}$$

На основании этого равенства составим кинетические уравнения для смеси из трех веществ: X_1 , X_2 , X_3 (рис. 8.9), где k_{ij} — константы скоростей реакций, в которых первый индекс i соответствует продукту реакции, а второй j — веществу, участвующему в реакции. Если какая-либо реакция не протекает, то соответствующая константа скорости реакции равна нулю. Концентрации веществ обозначим как x_1 ,

x_2 , x_3 . Будем считать при этом, что из 1 моля исходного вещества образуется 1 моль продукта реакции. Таким образом, кинетические уравнения последовательно-параллельных реакций для смеси из трех веществ будут иметь вид:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= (-k_{21} - k_{31})x_1 + k_{12}x_2 + k_{13}x_3; \\ \dot{x}_2 &= k_{21}x_1 + (-k_{12} - k_{13})x_2 + k_{23}x_3; \\ \dot{x}_3 &= k_{31}x_1 + k_{32}x_2 + (-k_{13} - k_{23})x_3,\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= k_{11}x_1 + k_{12}x_2 + k_{13}x_3; \\ \dot{x}_2 &= k_{21}x_1 + k_{22}x_2 + k_{23}x_3; \\ \dot{x}_3 &= k_{31}x_1 + k_{32}x_2 + k_{33}x_3,\end{aligned}$$

$$\text{где } k_{ij} := - \sum_{j \neq i, j \neq 4} k_{ji}.$$

Составим теперь кинетические уравнения для смеси из m веществ, участвующих в реакции:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= (-k_{21} - k_{31} - \dots - k_{m1})x_1 + k_{12}x_2 + \dots + k_{1m}x_m; \\ \dot{x}_2 &= k_{21}x_1 + (-k_{12} - k_{32} - \dots - k_{m2})x_2 + \dots + k_{2m}x_m; \\ \vdots &\vdots \\ \dot{x}_m &= k_{m1}x_1 + k_{m2}x_2 + \dots + (-k_{1m} - k_{2m} - \dots - k_{(m-1)m})x_m,\end{aligned}$$

и

$$\dot{x}_i = k_{ii}x_i + \dots + k_{im}x_m; \quad i = 1, \dots, m, \quad k_{ii} := - \sum_{j \neq i, j \neq 4} k_{ji}.$$

Итак, математической моделью последовательно-параллельных реакций первого порядка является система линейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами.

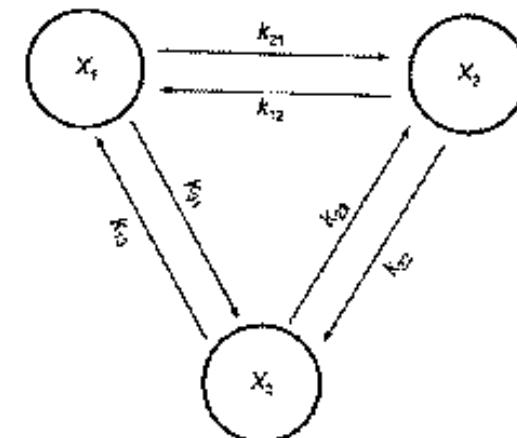


Рис. 8.9

Последнюю систему ОДУ можно записать в матричной форме в виде одного уравнения:

$$\dot{x} = Ax,$$

$$\text{где } x := \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix}, \dot{x} := \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \vdots \\ \dot{x}_m \end{pmatrix}, A := \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mm} \end{pmatrix}$$

Задача. Пусть вещество A расходуется по двум параллельно протекающим реакциям первого порядка с соответствующими константами скоростей реакций k_1 и k_2 :



Определить концентрации продуктов по завершении реакции, если известно, что $[A]_{t=0} = [A]_0$.

Решение. Схема (8.74) для последовательно-параллельных реакций описывается следующими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2)[A]; \\ \frac{d[B_1]}{dt} &= k_1[A]; \\ \frac{d[B_2]}{dt} &= k_2[A]. \end{aligned} \quad (8.75)$$

Учитывая, что концентрация вещества A при $t = 0$ известна и равна $[A]_0$ и первое уравнение последней системы является уравнением с разделяющимися переменными, можно записать

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (8.76)$$

Из двух последних уравнений системы (8.75) следует

$$\frac{d[B_1]}{d[B_2]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Поскольку $[B_1]_{t=0} = [B_2]_{t=0} = 0$, то можно записать

$$\frac{[B_1]}{[B_2]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (8.77)$$

С другой стороны, подставляя в выражение (8.76) значение $[A]$, полученное из уравнения материального баланса

$$[A]_0 = [A] + [B_1] + [B_2],$$

находим

$$[B_1] + [B_2] = [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}).$$

Отсюда, учитывая уравнение (8.77), получаем

$$\begin{aligned} [B_1] &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}); \\ [B_2] &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \end{aligned} \quad (8.78)$$

Из этих выражений при условии, что $t \rightarrow +\infty$, получаем

$$\begin{aligned} [B_1]_\infty &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0; \\ [B_2]_\infty &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0. \end{aligned}$$

Схематические графики функций (8.76) и (8.78) приведены на рис. 8.10.

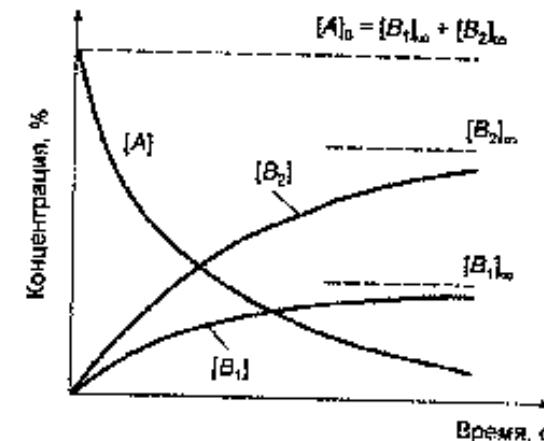


Рис. 8.10

Таким образом, в рассматриваемом случае как расходование реагента, так и накопление продуктов подчиняется закону скорости первого порядка.

Замечание. Численное и графическое решение задачи Коши для (8.75) при $k_1 = 0,21$, $k_2 = 0,73$, $[A]_0 = 5,48$ см. в приложении 4в.

Ряды

Ряды в математике называют сумму, которая содержит бесконечно много слагаемых. Различают ряды числовые и функциональные. Последние в свою очередь делятся на степенные, тригонометрические, ряды по специальным функциям и др.

Понятие ряда широко используется при решении многих прикладных задач.

Числовые ряды

Бесконечная сумма вида $\sum_{k=1}^{+\infty} a_k = a_1 + a_2 + \dots + a_n + \dots$ называется **рядом**.

Слагаемые a_k ($k = 1, 2, \dots$) называются **членами ряда**; $s_n := \sum_{k=1}^n a_k$ – **частичными суммами ряда порядка n** ($n = 1, 2, \dots$). Для краткости ряд далее обозначается $\sum a_k$. Если последовательность s_n имеет предел S , его называют **суммой ряда** и обозначают

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} s_n = S.$$

Ряд с конечной суммой называют **стягивающимся**, а если сумма ряда не существует или бесконечна, то **расходящимся**.

Пример. 1. Ряд $\sum k$ является расходящимся, так как при $n \rightarrow +\infty$ $s_n = 1 + 2 + \dots + n \rightarrow +\infty$.

2. **Геометрический ряд** $\sum q^k$ при $|q| < 1$ сходится, так как $\lim_{n \rightarrow +\infty} s_n = \frac{q}{1-q}$, как сумма убывающей геометрической прогрессии.

3. Ряд $\sum (-1)^k$ расходится, так как

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} s_n = \lim_{n \rightarrow +\infty} (-1 + 1 - 1 + \dots + (-1)^n)$$

не существует.

Необходимое условие сходимости ряда. Если ряд $\sum a_k$ сходится, то $a_k \rightarrow 0$ при $k \rightarrow +\infty$.

Знакоположительные ряды

Если $a_k \geq 0 \forall k$, то ряд $\sum a_k$ называется **положительным**, если $a_k > 0 \forall k$ – **строго положительным**.

Критерий сходимости положительного ряда. Для сходимости положительного ряда необходимо и достаточно ограниченности последовательности частичных сумм s_n .

Признак сравнения. Если $0 \leq a_k \leq b_k \forall k$, то из сходимости ряда $\sum b_k$ следует сходимость $\sum a_k$, а из расходимости ряда $\sum b_k$ следует расходимость $\sum a_k$.

Пример. Ряд $\sum \frac{1}{2^k+1}$ сходится, так как $\frac{1}{2^k+1} < \frac{1}{2^k}$, и ряд $\sum \frac{1}{2^k}$ сходится как геометрический ряд с $q < 1$.

Пределный признак сравнения. Если $\sum a_k$ и $\sum b_k$ строго знакоположительные ряды и

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{a_k}{b_k} = l,$$

то при $l < 1$ из сходимости $\sum b_k$ следует сходимость $\sum a_k$, а при $l > 0$ из расходимости $\sum b_k$ следует расходимость $\sum a_k$.

Пример. Ряд $\sum \frac{1}{2^k-1}$ сходится, так как ряд $\sum \frac{1}{2^k}$ сходится как геометрический с $q < 1$, и предел отношения $\frac{2^k}{2^k-1}$ равен 1.

Признак Коши. Если $\sqrt[k]{a_k} \rightarrow 1$ при $k \rightarrow +\infty$, то при $l < 1$ ряд $\sum a_k$ сходится, а при $l > 1$ расходится.

Пример. Ряд $\sum \left(\frac{2k^2}{k^2+1} \right)^k$ расходится, так как $\sqrt[k]{a_k} = \frac{2k^2}{k^2+1} \rightarrow 2 > 1$.

Признак Даламбера. Если для строго положительного ряда $\sum a_k$ $\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow q$ при $k \rightarrow +\infty$, то при $q < 1$ ряд $\sum a_k$ сходится, а при $q > 1$ расходится.

Пример. Ряд $\sum \frac{1}{k!}$ сходится, так как $\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{k!}{(k+1)!} = \frac{1}{k+1} \rightarrow 0 < 1$ при $k \rightarrow +\infty$.

Интегральный критерий. Если заданная на $[1; +\infty)$ функция $f(x)$ неотрицательна и монотонно убывает, то для сходимости ряда $\sum f(k)$ необходимо и достаточно, чтобы несобственный интеграл

$$\int_1^{+\infty} f(x) dx$$

сходился.

Пример. Гармонический ряд $\sum \frac{1}{k}$ расходится, так как расходится несобственный интеграл $\int_1^{+\infty} \frac{dx}{x} = \ln x \Big|_1^{+\infty} = +\infty$.

Знакопеременные ряды

Ряд $\sum a_k$ называется знакочередующимся, если

$$\sum a_k = \sum (-1)^k a_k,$$

где $a_k > 0 \forall k$.

Достаточный признак Лейбница. Если последовательность a_k монотонно стремится к нулю, то знакочередующийся ряд $\sum a_k$ сходится, причем

$$\left| \sum_{k=1}^m a_k - \sum_{k=1}^n a_k \right| \leq |a_{k+1}|$$

Пример. Ряд Лейбница $\sum (-1)^{k+1} \frac{1}{k}$ сходится, так как последовательность $a_k = \frac{1}{k}$ монотонно стремится к нулю.

Ряд $\sum a_k$ называется знакопеременным, если среди его членов имеются как положительные, так и отрицательные члены.

Пример. Ряд $\sum \frac{\sin k}{k}$ — знакопеременный.

Знакочередующиеся ряды — частный случай знакопеременных.

Знакопеременный ряд $\sum a_k$ называется абсолютно сходящимся, если сходится ряд $\sum |a_k|$.

Теорема о сходимости знакопеременного ряда. Если ряд $\sum |a_k|$ сходится, то сходится и знакопеременный ряд $\sum a_k$.

Пример. Знакопеременный ряд $\sum \frac{\sin \alpha k}{k^2}$, где $\alpha \in \mathbb{R}$, является абсолютно сходящимся, так как для общего члена знакоположительного ряда $\sum \frac{|\sin \alpha k|}{k^2}$ имеем $\frac{|\sin \alpha k|}{k^2} \leq \frac{1}{k^2}$.

Если ряд $\sum |a_k|$ расходится, а ряд $\sum a_k$ сходится, то его называют условно сходящимся.

Пример. Ряд Лейбница $\sum (-1)^{k+1} \frac{1}{k}$ — условно сходящийся ряд.

Степенные ряды

Ряд вида

$$\sum a_k (x-a)^k = a_0 + a_1(x-a) + a_2(x-a)^2 + \dots + a_k(x-a)^k + \dots$$

где a, a_k — постоянные, называется степенным, а числа a_k — коэффициентами степенного ряда ($k = 0, 1, \dots$).

Если $a=0$, степенной ряд имеет вид

$$\sum a_k x^k.$$

Теорема Абеля. Если ряд $\sum a_k x^k$ сходится при $x = x_0 \neq 0$, то он сходится абсолютно при $|x| < |x_0|$.

Пусть E — множество сходимости ряда $\sum a_k x^k$. Тогда величину

$$R := \sup_{x \in E} \{|x|\}, \quad 0 \leq R \leq +\infty,$$

называют радиусом сходимости данного степенного ряда.

Примеры. 1. Геометрический ряд $\sum x^k$ сходится на $E = (-1; 1)$. Значит, радиус сходимости $R = 1$.

2. Ряд $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$ сходится при всех x к сумме e^x . Значит, $R = +\infty$.

Вычисление радиуса сходимости

Формула Даламбера. Если существует $\lim_{k \rightarrow +\infty} \left| \frac{a_k}{a_{k+1}} \right| = l$, то $R = l$.

Пример. Для ряда $\sum (-1)^{k+1} \frac{x^k}{k}$ коэффициенты $a_k = \frac{(-1)^{k+1}}{k}$, $a_{k+1} = \frac{(-1)^{k+2}}{k+1}$. Поэтому $\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{k+1}{k} = 1$. Значит, $R = 1$.

Формула Коши. Если существует

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \sqrt[k]{|a_k|} = p, \quad 0 \leq p \leq +\infty,$$

то $R = \frac{1}{p}$, причем $R = 0$ при $p = +\infty$ и $R = +\infty$ при $p = 0$.

Пример. Для степенного ряда

$$\sum \left(\frac{k+1}{k} \right)^{k^2} \frac{(x-1)^k}{2^k}$$

его коэффициент

$$a_k = \left(\frac{k+1}{k} \right)^{k^2} \frac{1}{2^k}$$

Поэтому

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{|a_k|} = \lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{\left(\frac{k+1}{k} \right)^{k^2} \frac{1}{2^k}} = \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{k+1}{k} \right)^k \frac{1}{2} = \frac{e}{2}$$

и $R = 2/e \approx 2,74$.

Алгоритм разложения бесконечно дифференцируемой функции в окрестности точки $x=0$ в ряд по степеням x

1. Найти производные $f'(x)$, $f''(x)$, $f'''(x)$, ...
2. Вычислить $f(0)$, $f'(0)$, $f''(0)$, $f'''(0)$, ...
3. Составить формальную запись ряда Маклорена

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \dots$$

полученного функцией $f(x)$.

4. Найти область сходимости построенного ряда.
5. Исследовать сходимость степенного ряда к породившей его функции $f(x)$.

Метод интегрирования линейных дифференциальных уравнений второго порядка с помощью степенных рядов

Пусть дано линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка

$$z'' + p(x)z' + q(x)z = 0, \quad (9.1)$$

где функции $p(x)$ и $q(x)$ представимы степенными рядами

$$p(x) = \sum_k p_k (x - x_0)^k, \quad q(x) = \sum_k q_k (x - x_0)^k,$$

сходящимися при $|x - x_0| < R$. Тогда, согласно теореме Коши, существует единственное решение данного уравнения в виде степенного ряда, сходящегося в той же окрестности точки x_0 и принимающего в этой точке заданные значения $z(x_0) = z_0$, $z'(x_0) = z'_0$, т. е.

$$z(x) = z_0 + z'_0(x - x_0) + \sum_{k=2}^{+\infty} c_k (x - x_0)^k \quad (9.2)$$

В приложениях часто встречаются случаи, когда в уравнении (9.1) $p(x)$ и $q(x)$ – многочлены. Тогда решение уравнения (9.1) представимо рядом, сходящимся для любых x .

Коэффициенты ряда (9.2) определяются подстановкой ряда (9.2) в уравнение (9.1) и приравниванием нулю коэффициентов при различных степенях двучлена $(x - x_0)$ в левой части полученного тождества.

Пример. Задана задача Коши:

$$z'' - xz = 0, \quad z(0) = 0, \quad z'(0) = -1.$$

Решение этой задачи, согласно теореме Коши, следует искать в виде степенного ряда

$$z = -x + \sum_{k=2}^{+\infty} c_k x^k.$$

Найдем

$$z'' = \sum_{k=2}^{+\infty} k(k-1)c_k x^{k-2}$$

и подставим z и z'' в заданное дифференциальное уравнение:

$$\sum_{k=2}^{+\infty} k(k-1)c_k x^{k-2} + x^2 - \sum_{k=2}^{+\infty} c_k x^{k+1} \equiv 0.$$

Приравняем к нулю свободный член и коэффициенты при x , x^2 , x^3 и т. д.:

$$\begin{aligned} x^0: 2 \cdot 1 \cdot c_2 &= 0 \Rightarrow c_2 = 0; \\ x^1: 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot c_3 &= 0 \Rightarrow c_3 = 0; \\ x^2: 4 \cdot 3 \cdot c_4 + 1 &= 0 \Rightarrow c_4 = -\frac{1}{3 \cdot 4}; \\ x^3: 5 \cdot 4 \cdot c_5 - c_2 &= 0 \Rightarrow c_5 = 0; \\ x^4: 6 \cdot 5 \cdot c_6 - c_3 &= 0 \Rightarrow c_6 = 0; \\ x^5: 7 \cdot 6 \cdot c_7 - c_4 &= 0 \Rightarrow c_7 = -\frac{1}{3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

Значит,

$$z = -x - \frac{x^4}{3 \cdot 4} - \frac{x^7}{3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} - \dots$$

Пример. Для степенного ряда

$$\sum \left(\frac{k+1}{k} \right)^k \frac{(x-1)^k}{2^k}$$

его коэффициент

$$a_k = \left(\frac{k+1}{k} \right)^k \frac{1}{2^k}$$

Поэтому

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \sqrt[k]{|a_k|} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \sqrt[k]{\left(\frac{k+1}{k} \right)^k \frac{1}{2^k}} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \left(\frac{k+1}{k} \right)^k \frac{1}{2} = \frac{e}{2}$$

и $R = 2/e \approx 2,74$.

Алгоритм разложения бесконечно дифференцируемой функции в окрестности точки $x=0$ в ряд по степенным x

1. Найти производные $f'(x), f''(x), f'''(x), \dots$
2. Вычислить $f(0), f'(0), f''(0), f'''(0), \dots$
3. Составить формальную запись ряда Маклорена

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \dots$$

порожденного функцией $f(x)$.

4. Найти область сходимости построенного ряда.
5. Исследовать сходимость степенного ряда к породившей его функции $f(x)$.

Метод интегрирования линейных дифференциальных уравнений второго порядка с помощью степенных рядов

Пусть дано линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка

$$z'' + p(x)z' + q(x)z = 0, \quad (9.1)$$

где функции $p(x)$ и $q(x)$ представляются степенными рядами

$$p(x) = \sum_k p_k (x - x_0)^k, \quad q(x) = \sum_k q_k (x - x_0)^k,$$

сходящимися при $|x - x_0| < R$. Тогда, согласно теореме Коши, существует единственное решение данного уравнения в виде степенного ряда, сходящегося в той же окрестности точки x_0 и принимающего в этой точке заданные значения $z(x_0) = z_0, z'(x_0) = z'_0$, т. е.

$$z(x) = z_0 + z'_0(x - x_0) + \sum_{k=2}^{+\infty} c_k (x - x_0)^k. \quad (9.2)$$

В приложениях часто встречаются случаи, когда в уравнении (9.1) $p(x)$ и $q(x)$ – многочлены. Тогда решение уравнения (9.1) представимо рядом, сходящимся для любых x .

Коэффициенты ряда (9.2) определяются подстановкой ряда (9.2) в уравнение (9.1) и приравниванием нулю коэффициентов при различных степенях двучлена $(x - x_0)$ в левой части полученного тождества.

Пример. Задана задача Коши:

$$z'' - xz = 0, \quad z(0) = 0, \quad z'(0) = -1.$$

Решение этой задачи, согласно теореме Коши, следует искать в виде степенного ряда

$$z = -x + \sum_{k=2}^{+\infty} c_k x^k.$$

Найдем

$$z'' = \sum_{k=2}^{+\infty} k(k-1)c_k x^{k-2}$$

и подставим z и z'' в заданное дифференциальное уравнение:

$$\sum_{k=2}^{+\infty} k(k-1)c_k x^{k-2} + x^2 - \sum_{k=2}^{+\infty} c_k x^{k+1} \equiv 0.$$

Приравняем к нулю свободный член и коэффициенты при x, x^2, x^3 и т. д.:

$$x^0 : 2 \cdot 1 \cdot c = 0 \Rightarrow c_2 = 0;$$

$$x^1 : 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot c_3 = 0 \Rightarrow c_3 = 0;$$

$$x^2 : 4 \cdot 3 \cdot c_4 + 1 = 0 \Rightarrow c_4 = -\frac{1}{3 \cdot 4};$$

$$x^3 : 5 \cdot 4 \cdot c_5 - c_2 = 0 \Rightarrow c_5 = 0;$$

$$x^4 : 6 \cdot 5 \cdot c_6 - c_3 = 0 \Rightarrow c_6 = 0;$$

$$x^5 : 7 \cdot 6 \cdot c_7 - c_4 = 0 \Rightarrow c_7 = \frac{1}{3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} \text{ и т. д.}$$

Значит,

$$z = -x - \frac{x^4}{3 \cdot 4} - \frac{x^7}{3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} - \dots$$

Если x_0 – особая точка уравнения (9.1), т. е. либо одна из функций $p(x)$ и $q(x)$, либо обе в этой точке обращаются в бесконечность, то решение уравнения (9.1) ищут в виде обобщенного степенного ряда:

$$z(x) = (x - x_0)^{\lambda} \sum_{k=0}^{+\infty} c_k (x - x_0)^k,$$

где $c_0 \neq 0$.

В качестве примера рассмотрим уравнение Бесселя

$$x^2 z'' + xz' + (x^2 - p^2)z = 0, \quad (9.3)$$

где p – некоторый параметр, не зависящий от x .

Решение этого уравнения в общем случае не выражается через элементарные функции. Однако в силу того, что $x = 0$ – особая точка этого уравнения, решение будем искать в виде обобщенного степенного ряда

$$z = x^\lambda \sum_{k=0}^{+\infty} a_k x^k,$$

где $a_0 \neq 0$ и $\lambda \neq 0$.

Этот ряд сходится при всех x и определяет функцию

$$J_\lambda(x) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(\lambda+k+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\lambda+2k},$$

где $\Gamma(\lambda+k+1)$ – гамма-функция.

Функция $J_\lambda(x)$ называется функцией Бесселя первого рода порядка λ . При этом порядок $\lambda = \pm p$, и общее решение уравнения (9.3) имеет вид

$$z = C_1 J_p(x) + C_2 J_{-p}(x), \quad (9.4)$$

где C_1, C_2 – произвольные постоянные; $J_p(x), J_{-p}(x)$ – функции Бесселя первого рода порядка p . Они независимы при p , не равном целому числу n ($n \in \mathbb{Z}$).

Если окажется, что в уравнении (9.3) $p \in \mathbb{Z}$, т. е. $p = n$, то строить решение в виде (9.4) нельзя, так как функции $J_n(x), J_{-n}(x)$ линейно зависимы. В этом случае в качестве одного частного решения берут функцию $J_n(x)$, а в качестве второго – функцию

$$Y_n(x) := \frac{J_n(x) \cos nx - J_{-n}(x)}{\sin nx},$$

которая называется функцией Бесселя второго рода порядка n .

Функции Бесселя достаточно изучены и табулированы (см., например, справочное пособие [6]).

В приложениях часто встречается следующее дифференциальное уравнение:

$$x^2 z'' + xz' + (k^2 x^2 - p^2)z = 0, \quad (9.5)$$

где $k \neq 0$ – некоторая постоянная.

Преобразуем уравнение (9.5), перейдя к новому аргументу $y = kx$. Тогда производные по x равны

$$z' = \frac{dz}{dy} = k \frac{dz}{dx},$$

$$z'' = \frac{d}{dx} \left(k \frac{dz}{dy} \right) = k \frac{d^2 z}{dy^2} = k^2 \frac{d^2 z}{dy^2}.$$

Исходное уравнение примет вид

$$kx^2 \frac{d^2 z}{dy^2} + kx \frac{dz}{dy} + (k^2 x^2 - p^2)z = 0,$$

или

$$y^2 \frac{d^2 z}{dy^2} + y \frac{dz}{dy} + (y^2 - p^2)z = 0,$$

это и есть уравнение Бесселя. Его общее решение определяет формула

$$z = \begin{cases} C_1 J_p(kx) + C_2 J_{-p}(kx), & \text{если } p \neq n; \\ C_1 J_n(kx) + C_2 Y_n(kx), & \text{если } p = n, \end{cases} \quad (9.6)$$

где $n \in \mathbb{Z}$.

Рассмотрим частный вид уравнения (9.5), при $p = 0$, $k = i$ ($i^2 = -1$):

$$x^2 z'' + xz' - x^2 z = 0. \quad (9.7)$$

Его общее решение, согласно формуле (9.6), можно записать в виде

$$z = C_1 J_0(ix) + C_2 Y_0(ix).$$

Однако в том случае, когда бесселевы функции зависят от минимого аргумента, в качестве одного решения уравнения берут функцию

$$I_n(x) = i^{-n} J_n(ix) = \sum_{l=0}^{+\infty} \frac{1}{l! \Gamma(n+l+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+l+1}$$

и в качестве второго – функцию

$$K_n(x) := \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\pi I_{-n}(ix) - I_n(ix)}{2 \sin \nu \pi},$$

где $n = 0$ [6, с. 783].

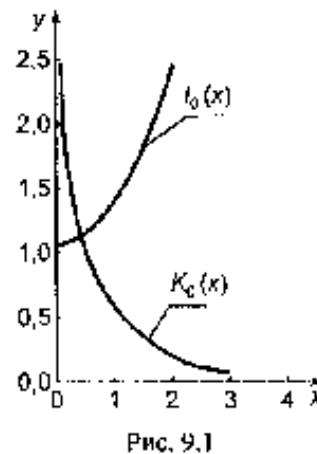


Рис. 9.1

Значит, общее решение уравнения в этом случае можно записать в виде суммы

$$z = C_1 I_0(x) + C_2 K_0(x).$$

Функции $I_0(x)$ и $K_0(x)$ табулированы, их графики изображены на рис. 9.1. Отметим, что $I_0(0) = 1$, $K_0(0) = +\infty$, $I_0(+\infty) = +\infty$, $K_0(+\infty) = 0$.

В заключение приведем еще одно свойство функции $K_0(x)$, которое потребуется в дальнейшем:

$$K'_0 = -K_1(x). \quad (9.8)$$

Ряды Фурье

Условия Дирихле. Функция $f(x)$ на промежутке $[a; b]$ удовлетворяет **условиям Дирихле**, если: 1) f имеет лишь конечное число локальных экстремумов на $[a; b]$; 2) f на $[a; b]$ или непрерывна, или имеет конечное число точек разрыва первого рода.

Примеры. 1. $f(x) = \frac{1}{1-x^2}$ не удовлетворяет второму условию Дирихле на любом промежутке, содержащем хотя бы одну из точек $x_1 = -1$ и $x_2 = 1$.

2. $f(x) = \sin \frac{1}{x}$ не удовлетворяет первому условию Дирихле на любом промежутке, содержащем точку $x = 0$.

3. $f(x) = \frac{1}{1+x^2}$ удовлетворяет условиям Дирихле на интервале $(-\infty; +\infty)$.

Если функция $f(x)$ на промежутке $[-l; l]$ удовлетворяет условиям Дирихле, то она представима рядом Фурье

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{+\infty} a_k \cos \frac{k\pi}{l} x + b_k \sin \frac{k\pi}{l} x,$$

где коэффициенты ряда находят по формулам:

$$a_0 = \frac{1}{l} \int_{-l}^l f(t) dt;$$

$$a_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^l f(t) \cos \frac{k\pi}{l} t dt;$$

$$b_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^l f(t) \sin \frac{k\pi}{l} t dt.$$

сходящимся для всех значений аргумента, и сумма ряда равна значению функции, где она непрерывна, и числу

$$\frac{f(x_0 + 0) + f(x_0 - 0)}{2},$$

где x_0 — точка разрыва первого рода. Если, в частности, функция $f(x)$ на $[-l; l]$ нечетная, то $a_0 = a_k = 0$, а

$$b_k = \frac{2}{l} \int_0^l f(t) \sin \frac{k\pi}{l} t dt,$$

и ряд Фурье примет вид

$$f(x) = \sum_{k=1}^{+\infty} b_k \sin \frac{k\pi}{l} x.$$

Если же функция $f(x)$ на $[-l; l]$ четная, то $b_k = 0$,

$$a_0 = \frac{2}{l} \int_0^l f(t) dt, \quad a_k = \frac{2}{l} \int_0^l f(t) \cos \frac{k\pi}{l} t dt,$$

и ряд Фурье примет вид

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{+\infty} a_k \cos \frac{k\pi}{l} x.$$

Пример. $f(x) = x$ на $(-\pi; \pi)$ — нечетная функция (рис. 9.2). Поэтому

$$a_0 = a_k = 0,$$

$$b_k = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi x \sin kx dx = \frac{2}{\pi} \left[-\frac{x \cos kx}{k} + \frac{1}{k} \int x \cos kx dx \right]_0^\pi = -\frac{2 \pi \cos k\pi}{k} = (-1)^{k+1} \frac{2}{k}.$$

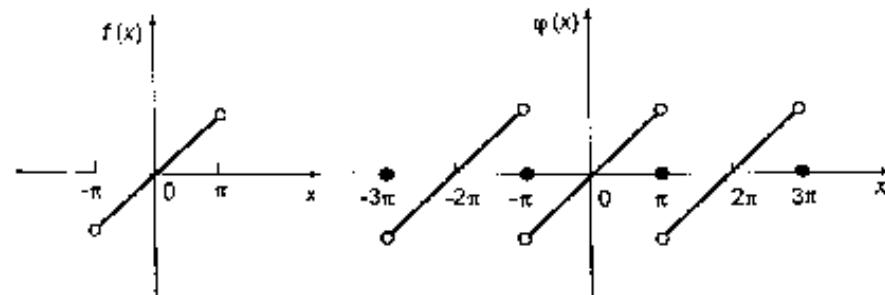


Рис. 9.2

Рис. 9.3

Отсюда

$$x = 2 \left(\frac{\sin x}{1} - \frac{\sin 2x}{2} + \frac{\sin 3x}{3} - \dots \right).$$

Замечание. Все члены ряда Фурье – периодические функции с периодом $2l$. Поэтому ряд Фурье также периодическая функция с периодом $2l$ и его сумма порождает новую функцию $\varphi(x)$ как *периодическое продолжение* функции $f(x)$ на всю ось Ox (рис. 9.3) для функции $f(x) = x$, заданной на $(-\pi; \pi)$.

Алгоритм разложения $2l$ -периодической функции в ряд Фурье

- Построить график функции $f(x)$ на промежутке $[-l; l]$.
- Проверить для данной функции выполнение условий Дирихле.
- Вычислить коэффициенты ряда Фурье.
- Составить ряд Фурье как в развернутом, так и в свернутом виде.
- На основании условий Дирихле сделать вывод о сходимости составленного ряда к функции, для которой он составлен.

Интеграл Фурье. Преобразование Фурье

Если функция $f(x)$ – абсолютно интегрируема на всей числовой оси Ox , т. е.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)| dx = C < +\infty,$$

и удовлетворяет условиям Дирихле на любом конечном промежутке этой оси, то для любого x имеет место равенство

$$\frac{f(x+0) + f(x-0)}{2} = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \int f(t) \cos \alpha(t-x) dt d\alpha,$$

где стоящий справа двойной интеграл называется *интегралом Фурье*.

При условии, что x – точка непрерывности функции, последнее равенство можно записать так:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} \int f(t) \cos \alpha(t-x) dt d\alpha.$$

Если воспользоваться обозначениями

$$A(\alpha) := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cos \alpha t dt, B(\alpha) := \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \sin \alpha t dt$$

и применить формулы Эйлера для синуса и косинуса, то можно показать, что

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha) e^{i\alpha x} d\alpha, \quad (9.9)$$

где

$$F(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\alpha t} dt \quad (9.10)$$

и $i^2 = -1$.

Последние два равенства называются *формулами преобразования Фурье*, причем выражение (9.10) – прямая формула Фурье, а выражение (9.9) – обратная. При этом $f(x)$ называют *прообразом*, а функцию $F(\alpha)$ – *образом для $f(x)$* .

Пример. Построим преобразование Фурье для функции

$$f(x) = \begin{cases} 1, & x \in [-1; 1] \\ 0, & x \notin [-1; 1] \end{cases}$$

Для этого найдем образ для $f(x)$:

$$F(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^{+1} 1 \cdot \cos \alpha t dt = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \cos \alpha t dt = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha}{\alpha}.$$

Тогда

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \alpha}{\alpha} e^{i\alpha x} d\alpha = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin \alpha}{\alpha} \cos \alpha x d\alpha.$$

Задачи

Исследовать, сходятся или расходятся знакопостоянные ряды (1–11).

- | | | | |
|--|---------------------------|--|---------------------------|
| 1. $\sum \frac{1}{k+2}$ | <i>Ответ:</i> расходится. | 2. $\sum \frac{\ln k}{k}$ | <i>Ответ:</i> расходится. |
| 3. $\sum \frac{1}{k 2^k}$ | <i>Ответ:</i> сходится. | 4. $\sum \frac{1}{2^k - k}$ | <i>Ответ:</i> сходится. |
| 5. $\sum \frac{k+1}{2k+1}$ | <i>Ответ:</i> расходится. | 6. $\sum \frac{1}{\ln k}$ | <i>Ответ:</i> расходится. |
| 7. $\sum \frac{1}{(k+1)\ln(k+1)}$ | <i>Ответ:</i> расходится. | 8. $\sum \frac{1}{(k+1)\ln^2(k+1)}$ | <i>Ответ:</i> сходится. |
| 9. $\sum \frac{k^3}{e^k}$ | <i>Ответ:</i> сходится. | 10. $\sum \left(\frac{k+1}{2k-1} \right)^k$ | <i>Ответ:</i> сходится. |
| 11. $\sum \left(1 - \cos \frac{\pi}{k} \right)$ | | | <i>Ответ:</i> сходится. |
- Исследовать, сходятся или расходятся знакопеременные ряды (12–16).
- | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 12. $\sum \frac{(-1)^k}{2k-1}$ | <i>Ответ:</i> сходится условно. | 13. $\sum (-1)^k \frac{\ln k}{k}$ | <i>Ответ:</i> сходится условно. |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|

$$14. \sum \left(\frac{k}{2k-1} \right)^k \sin k.$$

Ответ: сходится абсолютно.

$$16. \sum (-1)^{k-1} \frac{k}{6k-5}.$$

Найти радиус и область сходимости степенных рядов (17–21).

$$17. \sum \frac{x^k}{k 2^k}.$$

Ответ: $R = 2$; $-2 \leq x \leq 2$.

$$19. \sum (-1)^k \frac{(x-5)^k}{k 3^k}.$$

Ответ: $R = 3$; $2 < x \leq 8$.

$$21. \sum \frac{k}{k+1} \binom{x}{2}^k.$$

$$15. \sum (-1)^k \log \frac{1}{k \sqrt{k}}$$

Ответ: сходится абсолютно.

Ответ: расходится.

$$18. \sum (-1)^{k-1} \frac{x^k}{k}$$

Ответ: $R = 1$; $-1 < x \leq 1$.

$$20. \sum \frac{x+3}{k^2}^k.$$

Ответ: $R = 1$; $-4 \leq x \leq -2$.

Ответ: $R = 2$; $-2 < x < 2$.

Постройте ряды Фурье для функций (22–24).

$$22. f(x) = |x|, \quad -\pi \leq x \leq \pi.$$

$$\text{Ответ: } \frac{\pi}{2} - \frac{4}{\pi} \left(\cos x + \frac{\cos 3x}{3^2} + \frac{\cos 5x}{5^2} + \dots \right).$$

$$23. f(x) = \begin{cases} 0, & -\pi \leq x \leq 0; \\ x, & 0 < x \leq \pi. \end{cases}$$

$$\text{Ответ: } \frac{\pi}{4} - \frac{2}{\pi} \left(\cos x + \frac{\cos 3x}{3^2} + \frac{\cos 5x}{5^2} + \dots \right) + \frac{\sin x}{1} - \frac{\sin 2x}{2} + \frac{\sin 3x}{3} - \dots$$

$$24. f(x) = \frac{\pi - x}{2}, \quad 0 < x < 2\pi.$$

$$\text{Ответ: } \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\sin kx}{k}.$$

Разложить по синусам функция (25–26).

$$25. f(x) = x(\pi - x), \quad x \in (0; \pi).$$

$$\text{Ответ: } \frac{3}{\pi} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\sin(2k-1)x}{(2k-1)^2}.$$

$$26. f(x) = 2x, \quad x \in (0; 1).$$

$$\text{Ответ: } 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\sin 2k\pi x}{k}.$$

ОТМЫВКА ПОЛИМЕРА

◆ Пусть имеется полимер, содержащий большое количество водорасстворимой примеси. Для ее извлечения измельченный полимер заливается водой и интенсивно перемешивается в течение длительного времени. Затем вода сливаются и процесс отмычки повторяется.

Пусть a – объем измельченного полимера, содержащего исходно примесь в концентрации c_0 , и пусть b – объем воды, используемый на данной стадии отмычки.

Запишем уравнение математического баланса для k -й отмычки, когда концентрация примеси стала равной c_{k-1} :

$$ac_{k-1} = ac_k + bc_k, \quad k = 1, 2, \dots$$

Отсюда получаем рекуррентную формулу

$$c_k = \frac{a}{a+b} c_{k-1},$$

из которой

$$c_k = \left(\frac{a}{a+b} \right)^k c_0.$$

Общее количество вещества, извлеченного из полимера после n последовательных отмыток, равно

$$bc_1 + bc_2 + \dots + bc_n = b \sum_{k=1}^n c_k. \quad (9.11)$$

Если этот процесс считать повторяющимся бесконечное число раз, то количество извлеченного вещества выражается рядом

$$bc_0 \sum \left(\frac{a}{a+b} \right)^k,$$

который сходится как геометрический ряд с $q := \frac{a}{a+b} < 1$.

Сумма его равна

$$S = bc_0 \frac{\frac{a}{a+b}}{1 - \frac{a}{a+b}} = ac_0.$$

Задача. Сколько раз необходимо повторять операцию отмычки для измельченного полимера, чтобы количество извлеченного вещества было равно m ?

Решение. Из формулы (9.11) имеем

$$m = \frac{bc_0 q (1 - q^n)}{1 - q},$$

$$\text{или } m = ac_0 \left(1 - q^n \right), \text{ откуда } q^n = 1 - \frac{m}{ac_0}.$$

Решая последнее уравнение относительно n , находим, что

$$n = E \left(\frac{\ln \left(1 - \frac{m}{a c_0} \right)}{\ln q} \right),$$

где $E(x)$ — функция аркотангенса от x .

ФИЛЬРОВАНИЕ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ФИЛЬТРАХ

- Рассмотрим цилиндрический фильтр из пористого материала, внешний и внутренний радиусы которого соответственно равны r_1 и r_2 (рис. 9.4).

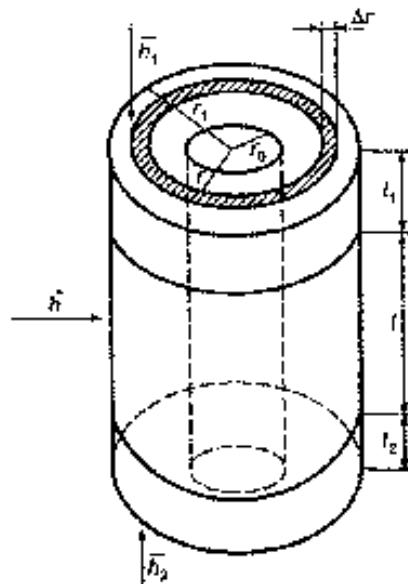


Рис. 9.4

Напоры жидкости у верхнего и нижнего его концов соответственно равны h_1 и h_2 [2, с. 416].

Процесс фильтрования происходит следующим образом: фильтрующаяся жидкость под напором поступает в фильтр через его внешнюю поверхность, а вытекает через внутреннюю (внутренняя поверхность представляет собой цилиндр с радиусом r_2). При этом вблизи верхнего и нижнего концов фильтра фильтрование протекает соответственно вертикально на глубину l_1 и l_2 с коэффициентами k_1 и k_2 , а через среднюю (основную) часть, длина которой l , — горизонтально с коэффициентом фильтрования k , причем l значительно больше, чем l_1 и l_2 .

- Выделим в средней части фильтра кольцо толщиной Δr и высотой l . Оно находится под напором h , который обуславливает горизонтальное фильтрование. Величину этого напора обозначим i .

Известно, что фильтрование подчиняется первому закону диффузии, т. е. количество профильтровавшегося вещества m равно произведению коэффициента фильтрования $k > 0$, модулю градиента напора $\frac{dh}{dr}$, площади фильтрования S и промежутку времени Δt :

$$m = -k \frac{dh}{dr} S \Delta t.$$

Согласно этому закону, найдем количество жидкости, вытекающей через внешнюю цилиндрическую поверхность выделенного элементарного кольца:

$$m(r) = -k \frac{dh}{dr} S \Delta t,$$

где $S = 2\pi r l$ (как боковая поверхность цилиндра), или

$$m(r) = 2\pi k l r \frac{dh}{dr} \Delta t.$$

Количество жидкости, вытекающей через внутреннюю цилиндрическую поверхность того же кольца, обозначим $m(r - \Delta r)$.

Для нахождения разности

$$\Delta m = m(r) - m(r - \Delta r)$$

воспользуемся формулой Лагранжа о конечных приращениях, а именно:

$$\Delta m = m'(r)(-\Delta r) = -m'(r)\Delta r - 2\pi k l \left(\frac{dh}{dr} \right)' \Delta r \Delta t = 2\pi k l \left(\frac{dh}{dr} + r \frac{d^2 h}{dr^2} \right) \Delta r \Delta t.$$

Кроме того, изменение количества жидкости в верхней части кольца, согласно сформулированному выше закону фильтрации, равно

$$\Delta m_B = -k_1 \frac{dh}{dr} S \Delta t = -k_1 \frac{\Delta h}{\Delta x} S \Delta t = -k_1 \frac{h - h_1}{l_1} S \Delta t = k_1 \frac{h_1 - h}{l_1} S \Delta t,$$

где S — площадь кольца, т. е.

$$S = \pi r^2 - \pi(r - \Delta r)^2 = 2\pi r \Delta r - \pi \Delta r^2 \approx 2\pi r \Delta r,$$

или

$$\Delta m_B = 2\pi k_1 \frac{h_1 - h}{l_1} \Delta r \Delta t.$$

Аналогично изменение количества жидкости в нижней части кольца за время Δt

$$\Delta m_H = 2\pi k_2 \frac{h_2 - h}{l_2} \Delta r \Delta t.$$

Складывая выражения Δm , Δm_B и Δm_H , получаем изменение количества жидкости в элементарном кольце за время Δt . В силу того что жидкость несжимаема, это изменение должно быть равным нулю, т. е.

$$2\pi/k \Delta t \left(\frac{dh}{dr} + r \frac{d^2 h}{dr^2} \right) \Delta r + 2\pi r k_1 \frac{h_1 - h}{l_1} \Delta r \Delta t + 2\pi r k_2 \frac{h_2 - h}{l_2} \Delta r \Delta t = 0.$$

Разделив обе части последнего уравнения на $2k\Delta r\Delta t \neq 0$, получим

$$k\left(r\frac{d^2h}{dr^2} + \frac{dh}{dr}\right) + k_1r\frac{h_1 - h}{l_1} + k_2r\frac{h_2 - h}{l_2} = 0,$$

откуда

$$\frac{d^2h}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dh}{dr} - \frac{1}{kl}\left(\frac{k_1}{l_1} + \frac{k_2}{l_2}\right)h + \frac{1}{kl}\left(\frac{k_1h_1}{l_1} + \frac{k_2h_2}{l_2}\right) = 0.$$

Преобразовав последнее выражение к виду

$$\frac{d^2h}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dh}{dr} - \frac{1}{kl}\left(\frac{k_1}{l_1} + \frac{k_2}{l_2}\right)\left(h - \frac{k_1l_2h_1 + k_2l_1h_2}{k_1l_2 + k_2l_1}\right) = 0 \quad (9.12)$$

и применив обозначения

$$\xi := \frac{1}{kl}\left(\frac{k_1}{l_1} + \frac{k_2}{l_2}\right)$$

$$H := \frac{k_1l_2h_1 + k_2l_1h_2}{k_1l_2 + k_2l_1},$$

получим

$$\frac{d^2h}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dh}{dr} - \xi(h - H) = 0.$$

Если теперь ввести новую функцию

$$y := h - H, \quad (9.13)$$

то последнее дифференциальное уравнение примет вид

$$\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dy}{dr} - \xi y = 0. \quad (9.14)$$

Чтобы определить решение (9.14), должны быть заданы либо начальные условия

$$y(r_0) = y_0, \quad y'(r_0) = y'_0,$$

либо краевые

$$y(r_1) = y_1, \quad y(r_2) = y_2.$$

Задача. Имеется центральный фильтр, внешний и внутренний радиусы которого соответственно r_1 и r_2 (рис. 9.5). Экспериментально установлено, что на концах фильтра, где напоры жидкости равны h_1 и h_2 , вертикальное фильтрование проникает соответственно на глубину l_1 и l_2 . Известны также коэффициенты фильтрования основной его части и концов: $k > 0$, $k_1 > 0$ и $k_2 > 0$.

Требуется установить аналитическое выражение напора жидкости h в основной части фильтра через расстояние r от его оси, если известно, что скорость горизонтального фильтрования у стенки фильтра равна w , а для достаточно больших r равна нулю, т. е.

$$\left.\frac{dh}{dr}\right|_{r=r_1} = w, \quad \left.\frac{dh}{dr}\right|_{r \rightarrow \infty} = 0.$$

Решение. Процесс фильтрования при перечисленных в задаче условиях описывается дифференциальным уравнением (9.14). Осуществив в этом уравнении замену $x = \sqrt{\xi}r$ и найдя производные $\frac{dy}{dx}$ и $\frac{d^2y}{dx^2}$ (см. преобразование уравнения (9.5)), будем иметь

$$y'' + \frac{y'}{x} - y = 0,$$

где $y = y(x)$.

Итак, получено уравнение вида (9.7). Общее решение его, как было показано выше, имеет вид

$$y = C_1 J_0(x) + C_2 K_0(x),$$

или

$$y = C_1 J_0(\sqrt{\xi}r) + C_2 K_0(\sqrt{\xi}r). \quad (9.15)$$

Найдем теперь, исходя из условий задачи, C_1 и C_2 .

Из смысла задачи очевидно, что при достаточно больших значениях r в рассматриваемом случае будет лишь вертикальное фильтрование, т. е.

$$\frac{dh}{dr} = 0.$$

Таким образом,

$$h = \frac{k_1l_2h_1 + k_2l_1h_2}{k_1l_2 + k_2l_1} \approx H,$$

что следует из уравнения (9.12), так как $\frac{1}{kl}\left(\frac{k_1}{l_1} + \frac{k_2}{l_2}\right) \neq 0$.

Итак, при $r = +\infty$ величина $y = 0$ (см. функцию (9.13)).

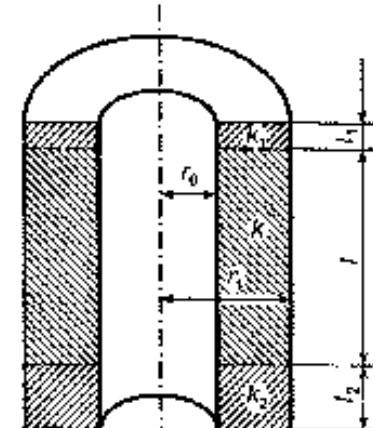


Рис. 9.5

Учитывая, что $J_0(\sqrt{\xi}r) \rightarrow +\infty$, а $K_0(\sqrt{\xi}r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow +\infty$ (см. рис. 9.1), необходимо положить в решении (9.15) $C_1 = 0$. Тогда

$$y = C_2 K_0(\sqrt{\xi}r). \quad (9.16)$$

Для нахождения C_2 воспользуемся тем, что известна скорость фильтрования у стенки фильтра. Для этого найдем, пользуясь формулами (9.13), (9.15) и (9.8),

$$\frac{dh}{dr} = \frac{dy}{dr} = (C_2 K_0(\sqrt{\xi}r))' = -C_2 \sqrt{\xi} K_1(\sqrt{\xi}r),$$

откуда, учитывая условия задачи, имеем $-C_2 \sqrt{\xi} K_1(\sqrt{\xi}r) = w$.

Следовательно,

$$C_2 = -\frac{w}{\sqrt{\xi} K_1(\sqrt{\xi}r)}$$

Таким образом, окончательное выражение для напора с учетом выражений (9.13) и (9.16) имеет вид

$$h = H - \frac{w K_0(\sqrt{\xi}r)}{\sqrt{\xi} K_1(\sqrt{\xi}r)}$$

ПЕРЕНОС ТЕПЛА ЧЕРЕЗ СТЕНКУ РЕАКТОРА

• Предположим, что стенка нагревающегося гидравлического химического реактора однородна и распространение тепла в единицу времени проходит так, что на одном и том же расстоянии от оси цилиндра температура в стенке одинаковая. Тогда, согласно основному закону распространения тепла, количество передаваемого тепла составит

$$q = -kS \frac{dT}{dr}, \quad (9.17)$$

где $k > 0$ – коэффициент теплопроводности; T – температура; S – площадь сечения, перпендикулярного к тепловому потоку, т. е. $S = \pi r^2$, где r – высота стеки; r – расстояние от оси цилиндра.

• Для получения уравнения, описывающего распространение теплового потока, найдем количество тепла Δq , проходящего через слой стеки толщиной Δr :

Известно, что, с одной стороны,

$$\Delta q = cpV(T - T_1),$$

где c – удельная теплоемкость; p – плотность; V – объем; T_1 – температура окружающей среды, т. н.

$$\Delta q = cp2\pi rh\Lambda r(T - T_1),$$

а с другой – с учетом равенства (9.17)

$$\begin{aligned} \Delta q &= -kS(r) \frac{dT(r)}{dr} + kS(r + \Delta r) \frac{dT(r + \Delta r)}{dr} = \\ &= k2\pi h \left((r + \Delta r) \frac{dT(r + \Delta r)}{dr} - r \frac{dT(r)}{dr} \right) = 2\pi kh \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{dT}{dr} \right) \Delta r. \end{aligned}$$

Преобразив правые части выражений для Δq и сокращая их на $2\pi kh\Delta r$, получаем

$$r \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{dT}{dr} - \frac{cp}{k} r (T - T_1) = 0,$$

или

$$\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy}{dr} - \alpha^2 y = 0,$$

$$\text{где } \alpha^2 := \frac{cp}{k} > 0; y := T - T_1.$$

Задача. Получить аналитическое выражение для нахождения температуры в разных точках внутри стеки цилиндрического реактора, если известна температура ее внутренней поверхности $T(r_0) = T_0$, где r_0 – расстояние от внутренней стеки цилиндра до его оси.

Решение. Известно, что общее решение последнего уравнения имеет вид

$$y = C_1 J_0(\alpha r) + C_2 K_0(\alpha r), r \neq 0$$

т. е. уравнение (9.7).

Так как функция $J_0(r) \rightarrow +\infty$ при $r \rightarrow +\infty$, то при больших r значения y могут стать как угодно большими, что не будет соответствовать смыслу задачи. Поэтому в общем решении следует положить $C_1 = 0$:

Произвольную постоянную C_2 определим из условия $T(r_0) = T_0$:

$$T_0 - T = C_2 K_0(\alpha r_0).$$

Значит,

$$T - T_0 = \frac{T_0 - T_1}{K_0(\alpha r_0)} K_0(\alpha r).$$

Замечание. Во многих случаях процессы переноса тепла и диффузии химических веществ описываются аналогичными диффузионными уравнениями (ср. выражение (9.17) и диффузионное уравнение (10.36)).

ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

◆ В случае обычной оптической спектроскопии при получении спектра свет от полихроматического источника попадает в монохроматор, который выделяет составляющую излучения той или иной частоты. Измерение относительного падения интенсивности монохроматического излучения при прохождении через исследуемый образец дает величину оптического пропускания на данной частоте. В свою очередь, совокупность таких измерений для различных значений частоты зондирующего излучения позволяет получить спектр пропускания $F(\nu)$.*

В то же время сама форма световой волны $f(t)$, где t – время, связана с искомым спектром $F(v)$ с помощью Фурье-преобразования следующим образом:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(v) \exp(2\pi i tv) dv,$$

или

$$F(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-2\pi i tv) dt, \quad i^2 = -1,$$

и содержит исчерпывающую информацию о поглощающих свойствах образца. Это позволяет создавать спектрометры, в которых для получения спектра вместо физического устройства (монохроматора) используется численная процедура Фурье-преобразования (так называемые Фурье-спектрометры). По сравнению с традиционными такие спектрометры обладают, с одной стороны, большей чувствительностью, а с другой – характеризуются высоким быстродействием, что позволяет регистрировать спектры поглощения через каждые несколько сотен микросекунд и таким образом получать информацию о кинетике химических реакций, протекающих непосредственно в кювете прибора.

- Оптический Фурье-спектрометр представляет собой многозеркальный интерферометр (аналогичный интерферометру Майкельсона), в который помещается исследуемый образец. Даже незначительное изменение положения одного из зеркал вызывает изменение интенсивности светового потока на выходе из интерферометра. Если зеркало, двигающееся с линейной скоростью s , перемещается на расстояние δ , то для интенсивности светового потока справедливо

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} F(v) \cos(2\pi v \delta) dv.$$

* На практике шкала абсцисс у оптических спектров может быть выражена как в единицах частоты, так и в длинах волн ($\lambda = 1240/\nu$ нм).

Переходя к функции времени и принимая во внимание, что $\delta = st$, получаем

$$I(t) = \int_0^{+\infty} F(v) \cos(2\pi vst) dv. \quad (9.18)$$

Так как функция $I(t)$ является четной, то Фурье-преобразование выражения (9.18) дает

$$F(v) = \int_0^{t_{\max}} I(t) \cos(2\pi v s t) dt,$$

где $t_{\max} = \frac{\delta_{\max}}{s}$ (в нашем случае интегрирование достаточно проводить не до бесконечности, а во временном диапазоне $t \in (0; t_{\max})$, где реально производится измерение).

Таким образом, выполняя Фурье-преобразование над регистрируемым сигналом $I(t)$, можно получить спектр поглощения $F(v)$ помещенного в интерферометр образца.

Для желающих подробнее познакомиться с принципами Фурье-спектроскопии можно порекомендовать, например, монографию [12].

ВЫЯВЛЕНИЕ СКРЫТЫХ ПЕРИОДИЧНОСТЕЙ

- ◆ При анализе результатов измерений, выполняющихся в течение продолжительного промежутка времени (например, при исследовании экологических систем или сложных технологических процессов), часто представляется необходимым выяснить, не присутствует ли в этих измерениях какая-либо циклическая повторяемость. Это, в частности, позволяет выявить взаимосвязь между повторяющейся технологической операцией и качеством полученного продукта, загрязнением окружающей среды и т. п.

- В силу того, что результат каждого измерения можно рассматривать как дискретное значение некоторой функции $f(t)$, то к ней можно применить так называемое дискретное Фурье-преобразование. Суть его состоит в следующем.

Для каждого значения аргумента t_n ($n = 1, \dots, N$) функцию $f(t)$ представляют как разложение в виде серии амплитуд гармонических колебаний

$$F(\omega_m) := A_m \cos(\omega_m t)$$

где A_m – амплитуда гармонического колебания.

где $t_n = \frac{nT}{N}$, $n = 1, \dots, N$; T – общая продолжительность измерений;

$$w_m = \frac{2\pi m}{T}, \quad a_{nm} = \exp\left(\frac{2\pi i nm}{N}\right), \quad i^2 = -1.$$

Систему уравнений (9.19) можно записать следующим образом:

$$f(t_n) = \sum_{m=1}^N \exp\left(\frac{2\pi i m n}{N}\right) F(\omega_m). \quad (9.20)$$

Задача. Пусть последовательно, через равные промежутки времени выполняется большое количество измерений. Определить, проявляется ли в измерениях интенсивность регистрируемого сигнала периодичность с частотой ω_x в течение времени T .

Решение. Для сигнала $f(t)$, измеряемого в различные моменты времени t , будет справедливо разложение (9.19) или (9.20).

Для решения системы (9.20) относительно $F(\omega_m)$ используем метод преобразования Фурье, приспособленный вместо интегрирования для случая суммирования (дискретное преобразование Фурье).

Для этого, умножив обе части уравнения (9.20) на $\exp\left(-\frac{2\pi i m n}{N}\right)$ и просуммировав по всем n , получаем

$$F(\omega_m) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N f(t_n) \exp\left(-\frac{2\pi i m n}{N}\right). \quad (9.21)$$

Если значение $F(\omega_m = \omega_x)$ отлично от нуля, то регистрируемый сигнал действительно подвержен периодическим колебаниям с частотой ω_x . Иными словами, если исследуемый процесс является суперпозицией нескольких периодических составляющих (как это схематически показано на рис. 9.6), то частотный спектр, рассчитанный с помощью формулы (9.21) для последовательности экспериментальных точек $f(t_1), \dots, f(t_N)$, будет содержать набор компонентов $F(\omega)$.

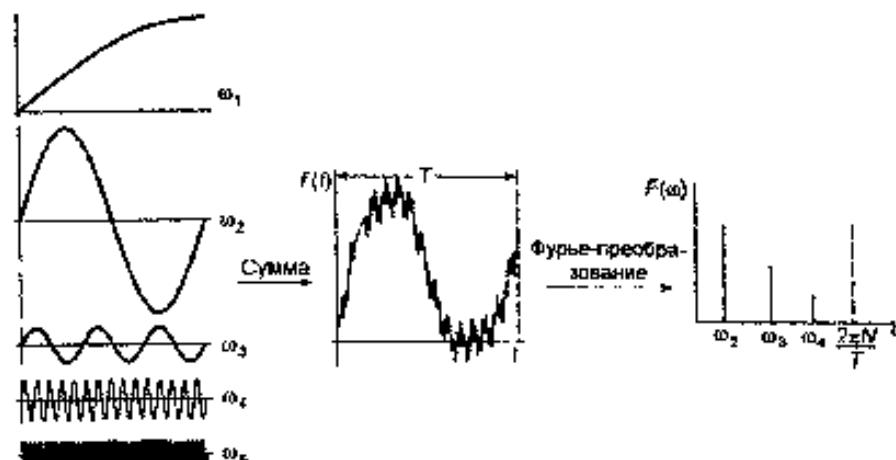


Рис. 9.6

Периодические процессы проявляются в частотном спектре только в том случае, если период колебаний τ лежит в пределах, соответствующих выполнению условия

$$\frac{2\pi}{T} < \frac{2\pi}{\tau} < \frac{2\pi N}{T}.$$

Последнее соотношение отражает то обстоятельство, что слишком медленные (по сравнению с общей продолжительностью наблюдений T) процессы (как, например, процесс, характеризующийся частотой ω_1 на рис. 9.6) будут восприниматься как изменение фона («дрейф фона»). Колебания же регистрируемого сигнала слишком большой частоты («шум» с частотой ω_5 на рис. 9.6) не находят отражения в частотном спектре, поскольку для этого экспериментальные точки будут регистрироваться слишком редко.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Дифференциальные уравнения в частных производных – это уравнения, связывающие функцию, зависящую от двух и более переменных, ее аргументы и частные производные. Во многих случаях уравнения в частных производных называют уравнениями математической физики. К уравнениям в частных производных второго порядка приводят следующие задачи: о колебаниях струны (волновое уравнение); о диффузии (молекулярной и конвективной), о распространении тепла (уравнение теплопроводности); о движении идеальной жидкости (уравнения Эйлера) и др.

Простейшие уравнения в частных производных

Дифференциальное уравнение, содержащее частные производные от искомой функции, называют *уравнением в частных производных*. Порядок таких уравнений определяют по старшей производной от искомой функции, а общее решение содержит произвольные дифференцируемые функции, причем их количество равно порядку уравнения.

Пример 1. $\frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial y} = 0$ – уравнение первого порядка, $z = z(x; y)$ – искомая функция. Сделав замену $u = x + y$, $v = x - y$, получим

$$\frac{\partial z}{\partial u} = 0,$$

откуда

$$z = \phi(v), \text{ или } z = \phi(x - y),$$

где ϕ – произвольная функция.

2. $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = 0$ – уравнение второго порядка, $z = z(x; y)$ – искомая функция.

Записанное уравнение в виде

$$\frac{\partial(\frac{\partial z}{\partial x})}{\partial y} = 0,$$

найдем, что $\frac{\partial z}{\partial x} = \phi(y)$, откуда

$$z = \int \phi(y) dy + \psi(x),$$

где ϕ и ψ – произвольные функции.

3. Дано уравнение второго порядка

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = a^2 z, \quad (10.1)$$

где $z = z(x; y)$ – искомая функция, a – некоторая постоянная.

Если бы в данном уравнении функция z зависела лишь от x , то последнее уравнение превратилось бы в ОДУ вида

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = a^2 z,$$

и общее решение приобрело бы вид

$$z = C_1 e^{ax} + C_2 e^{-ax}, \quad (10.2)$$

где C_1 и C_2 – произвольные постоянные (как общее решение линейного однородного ДУ с постоянными коэффициентами). Но так как z зависит еще и от y , то C_1 и C_2 в равенстве (10.2) представляют собой функции, не зависящие от x , т. е. $C_1 = f_1(y)$, а $C_2 = f_2(y)$.

Значит, общее решение уравнения (10.1) примет вид

$$z(x; y) = f_1(y)e^{ax} + f_2(y)e^{-ax}.$$

Заметим, что указать общие приемы для нахождения решений уравнений в частных производных затруднительно. Поэтому часто эти уравнения решают численными методами (см. приложение 4Б) и лишь для отдельных частных случаев разработаны методы, позволяющие строить решения. Простейшие из этих случаев рассматриваются ниже.

Линейные и квазилинейные уравнения в частных производных первого порядка

Рассмотрим случай, когда

$$z = z(x; y).$$

Тогда записанные уравнения имеют вид

$$P(x; y; z) \frac{\partial z}{\partial x} + Q(x; y; z) \frac{\partial z}{\partial y} = R(x; y; z), \quad (10.3)$$

где P , Q и R – непрерывные в области E функции; $\frac{\partial z}{\partial x}$ и $\frac{\partial z}{\partial y}$ входят в уравнение линейно, а функция z может входить и нелинейно.

Алгоритм
построения общего решения линейных и квазилинейных уравнений
в частных производных первого порядка

1. Составить систему ОДУ (уравнения характеристик):

$$\frac{dx}{P} = \frac{dy}{Q} = \frac{dz}{R}. \quad (10.4)$$

2. Решить систему (10.4) и найти два независимых общих интеграла:

$$\psi_1(x; y; z) = C_1 \text{ и } \psi_2(x; y; z) = C_2.$$

3. Составить общее решение уравнения (10.3):

$$\Phi(\psi_1; \psi_2) = 0, \quad (10.5)$$

где Φ – произвольная дифференцируемая функция.

Пример. $\frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial y} = 1$.

Решение. Составим уравнения характеристик

$$\frac{dx}{1} = \frac{dy}{1} = \frac{dz}{1}.$$

Решив последнюю систему, найдем два независимых интеграла:

$$y - x = C_1 \text{ и } x - y = C_2.$$

Значит, общее решение исходного уравнения имеет вид

$$\Phi(y - x; x - y) = 0,$$

или, разрешив последнее уравнение относительно $x - y$, найдем, что

$$z = y + f(y - x),$$

где f – произвольная дифференцируемая функция.

Построение частного решения уравнения (10.3)

Если в выражении (10.5) функция Φ имеет фиксированный вид, то такое решение называют *частным*.

Чтобы получить частное решение уравнения (10.3), задают дополнительные условия

$$\psi_1(x; y; z) = 0; \psi_2(x; y; z) = 0.$$

Эти условия геометрически представляют собой некоторую линию, полученную пересечением двух поверхностей $\psi_1(x; y; z) = 0$ и $\psi_2(x; y; z) = 0$. Вид функции Φ в этом случае получают в результате исключения переменных x , y и z из системы

$$\begin{aligned}\psi_1(x; y; z) &= C_1; \\ \psi_2(x; y; z) &= C_2; \\ \psi_1(x; y; z) &= 0; \\ \psi_2(x; y; z) &= 0.\end{aligned}$$

Пример. Для уравнения $x \frac{\partial z}{\partial y} - y \frac{\partial z}{\partial x} = 0$ найти частное решение, удовлетворяющее условиям $x = 0$, $z = y^2$.

Решение. Составим уравнения характеристик

$$\frac{dx}{-y} = \frac{dy}{x} = \frac{dz}{0}$$

и найдем два общих интеграла: $z = C_1$, $x^2 + y^2 = C_2$.

Чтобы получить частное решение, из системы

$$\begin{aligned}z &= C_1; \\ x^2 + y^2 &= C_2; \\ z &= y^2; \\ x &= 0\end{aligned}$$

исключаем x , y и z : $C_1 - C_2 = 0$. Значит, частное решение имеет вид

$$z = x^2 + y^2.$$

Задачи

Найти общее решение для каждого из уравнений (1–7):

$$1. (x - xy) \frac{\partial z}{\partial x} + (y - yx) \frac{\partial z}{\partial y} = 0.$$

$$\text{Ответ: } z = f\left(\ln\left|\frac{|x|}{|y|}\right| - x + y\right).$$

$$2. y \frac{\partial z}{\partial x} + x \frac{\partial z}{\partial y} = yz.$$

$$\text{Ответ: } \Phi(ze^{-x}; x^2 - y^2) = 0.$$

$$3. xz \frac{\partial z}{\partial x} + yz \frac{\partial z}{\partial y} = xy.$$

$$\text{Ответ: } z^2 = xy + f\left(\frac{y}{x}\right).$$

$$4. (y - x) \frac{\partial z}{\partial x} + (y - x^2 + 1) \frac{\partial z}{\partial y} = 0.$$

$$\text{Ответ: } z = f(x^2 + y^2 - 2xy - 2x).$$

$$5. x \frac{\partial z}{\partial x} + (x + y) \frac{\partial z}{\partial y} = xz.$$

$$\text{Ответ: } \Phi(x - \ln|x|; \frac{y}{x} - \ln|y|) = 0.$$

$$6. \frac{\partial z}{\partial x} + (y - e^{-x}) \frac{\partial z}{\partial y} = 1.$$

$$\text{Ответ: } z = x + f(e^{-x}(2y - e^{-x})).$$

$$7. \frac{\partial z}{\partial x} + (1 - xy) \frac{\partial z}{\partial y} = x.$$

$$\text{Ответ: } z = \frac{x^2}{2} + f\left(ye^{\frac{x^2}{2}} + xe^{\frac{x^2}{2}} dx\right).$$

При заданных условиях найти частные решения уравнений (8–10).

$$8. x \frac{\partial z}{\partial x} + y \frac{\partial z}{\partial y} = 0 \text{ при условии } y = z^2, x = z + 1.$$

Ответ: $xz^2 - y(z+1) = 0$.

$$9. x \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial y} = z \text{ при условии } x = 1, y = \frac{x}{z},$$

Ответ: $z = \frac{x}{y - \ln|x|}$

$$10. (x - 2y) \frac{\partial z}{\partial x} + (3x^2 - y + 1) \frac{\partial z}{\partial y} = 0 \text{ при условии } x - y = 0, x + z = 0.$$

Ответ: $x^3 - z^3 + y^2 - xy + x - z = 0$.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

♦ В динамике сплошных сред на элементарную частицу жидкости действуют силы двух видов: массовые (или объемные) $\bar{F}(P; Q; R)$ и поверхностные \bar{p} . К массовым силам относят вес, силы тяготения и инерции, силу электростатического притяжения и отталкивания и т. п. К поверхностным силам относят те силы, которые при принятом в механике сплошных сред макроскопическом подходе действуют на элементы поверхности, ограничивающей некоторый объем D : сила давления, сила реакции тела на поток, сила трения и др. Если при этом сила трения отсутствует или настолько мала, что ее можно пренебречь, то такую жидкость называют идеальной.

♦ Выделим в движущейся со скоростью $\vec{V}(V_x; V_y; V_z)$ идеальной жидкости элементарный объем ΔV . На него действует массовая сила $\bar{F}_p \Delta V$, где ρ – плотность, и сила гидравлического давления \bar{p} , направлена по внутренней нормали \hat{n} к поверхности $\Delta\Sigma$, т. е. $\hat{n} = -\bar{p}\hat{n}$. Общая массовая сила и общая сила давления будут соответственно равны:

$$\iiint_D \bar{F}_p dV \text{ и } -\iint_{\Sigma} \bar{p} d\sigma = -\iint_{\Sigma} (\rho \cos \alpha \hat{i} + \rho \cos \beta \hat{j} + \rho \cos \gamma \hat{k}) d\sigma.$$

Применив к каждой координате последнего интеграла формулу Остроградского, получим

$$-\iint_{\Sigma} \bar{p} d\sigma = -\iint_D \text{grad} p dV.$$

Сумма всех сил будет равна произведению массы на ускорение $\bar{W}(W_x; W_y; W_z)$:

$$\iiint_D \rho \bar{W} dV = \iiint_D \bar{F}_p dV - \iiint_D \text{grad} p dV.$$

Поскольку последнее равенство верно для любого объема D , то

$$\bar{F} - \bar{W} - \frac{1}{\rho} \text{grad} p = 0, \quad (10.6)$$

или в координатной форме

$$P - W_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = 0; Q - W_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = 0; R - W_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = 0, \quad (10.7)$$

где

$$W_x = \frac{\partial V_x}{\partial t} + \frac{\partial V_x}{\partial x} V_x + \frac{\partial V_x}{\partial y} V_y + \frac{\partial V_x}{\partial z} V_z;$$

$$W_y = \frac{\partial V_y}{\partial t} + \frac{\partial V_y}{\partial x} V_x + \frac{\partial V_y}{\partial y} V_y + \frac{\partial V_y}{\partial z} V_z;$$

$$W_z = \frac{\partial V_z}{\partial t} + \frac{\partial V_z}{\partial x} V_x + \frac{\partial V_z}{\partial y} V_y + \frac{\partial V_z}{\partial z} V_z.$$

Уравнение (10.6) или система (10.7) представляют собой дифференциальные уравнения Эйлера, описывающие движение идеальной жидкости. Учитывая, что вектор ускорения $\bar{W} = \dot{\vec{V}} = \frac{d\vec{V}}{dt}$, уравнение (10.6) можно записать в виде

$$\bar{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad} p = \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \text{grad} \frac{V^2}{2} + \text{rot} \vec{V} \times \vec{V}. \quad (10.8)$$

Частные случаи уравнений движения идеальной жидкости

1. Пусть на частицу жидкости из массовых сил действует лишь сила тяжести, т. е. $P = Q = 0$, $R = -g$. Тогда система (10.7) примет вид

$$W_x = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x};$$

$$W_y = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y};$$

$$W_z = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g.$$

2. Пусть на частицу жидкости по-прежнему из массовых сил действует лишь сила тяжести, процесс установившийся, т. е. $\dot{\vec{V}} = 0$, и координаты скорости V_x , V_y и V_z зависят соответственно от x , y и z . Тогда систему (10.7) можно записать так:

$$\frac{dV_x}{dx} V_x = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x};$$

$$\frac{dV_y}{dy} V_y = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y};$$

$$\frac{dV_z}{dz} V_z = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g.$$

3. Пусть жидкость находится в состоянии покоя, т. е. $\bar{V} = \vec{0}$, и из массовых сил действует на нее сила тяжести. Тогда система (10.7) принимает вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial x} &= 0; \\ \frac{\partial P}{\partial y} &= 0; \\ \rho g + \frac{\partial E}{\partial z} &= 0.\end{aligned}$$

и носит название **дифференциальных уравнений равновесия**.

ПОСТРОЕНИЕ ИНТЕГРАЛА БЕРНУЛЛИ

◆ Пусть движение идеальной жидкости является процессом устремляющимся. Тогда линия, в каждой точке которой вектор скорости среды направлен по касательной к ней, называется **линией тока** (в определении линии тока время t играет роль фиксированного параметра). Предположив, что на частицу действует лишь сила тяжести, построить первый интеграл уравнения Эйлера как функцию, производная от которой вдоль линии тока равна нулю.

• Вспользуемся уравнением (10.8), где, согласно условию задачи, $\frac{\partial \bar{V}}{\partial t} = \vec{0}$ и $\bar{F} = -g\hat{k}$.

Так как вектор $-g\hat{k}$ можно представить через градиент функции gz , т. е. $-g\hat{k} = -\text{grad}gz$, то собрав все члены, содержащие grad , уравнение (10.8) можно представить в виде

$$\text{grad}\left(\frac{V^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho}\right) + \text{rot}\bar{V} \times \bar{V} = \vec{0},$$

или

$$\text{grad}B + \text{rot}\bar{V} \times \bar{V} = \vec{0}, \quad (10.9)$$

где

$$B := \frac{V^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho},$$

и называется **трехчленом Бернулли**.

Умножив скалярно уравнение (10.9) на вектор \bar{V} и учитывая, что смешанное произведение $(\text{rot}\bar{V} \times \bar{V}) \cdot \bar{V} = 0$, получим $\text{grad}B \cdot \bar{V} = 0$, или

$$\text{grad}B \cdot \frac{\bar{V}}{V} = 0.$$

Но так как

$$\frac{\bar{V}}{V} = \cos\hat{i} + \cos\hat{j} + \cos\hat{k},$$

то выражение

$$\text{grad}B \cdot \frac{\bar{V}}{V}$$

можно рассматривать как производную от трехчлена Бернулли вдоль траектории или линии тока, что в стационарном режиме одно и то же, т. е.

$$\frac{\partial B}{\partial V} = 0.$$

Из этого равенства следует, что вдоль линий тока трехчлен Бернулли сохраняет постоянное значение, т. е. $B = C$, или

$$\frac{V^2}{2} + gz + \frac{P}{\rho} = C.$$

Полученное равенство рассматривают как **первый интеграл уравнения Эйлера**. Его часто называют **интегралом Бернулли**.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

◆ При описании процесса диффузии искомой величиной является концентрация диффундирующего вещества $c = c(x, y, z, t)$, где (x, y, z) – координаты точки, t – некоторый момент времени. Процесс молекулярной диффузии протекает в направлении от большей концентрации к меньшей.

Вспользуемся далее законом о переносе массы в результате диффузии:

$$\Delta M = -D \frac{\partial c}{\partial n} d\sigma, \quad (10.10)$$

где ΔM – количество диффундирующего вещества через поверхность Δ за время Δt ; $D > 0$ – коэффициент диффузии (будем считать его здесь постоянным); c – концентрация вещества; n – единичный вектор, направленный по нормали к поверхности Δ ; $\frac{\partial c}{\partial n}$ – производная от функции c по направлению нормали, или, иными словами, градиент концентрации: $\frac{\partial c}{\partial n} = -\text{grad}c$; $d\sigma$ – элемент поверхности, через которую протекает диффузия.

Согласно уравнению (10.10), количество вещества M_1 , диффундирующего через всю поверхность Σ будет равно

$$M_1 = \iint_{\Sigma} -D \frac{\partial c}{\partial n} d\sigma dt = -D \Delta t \iint_{\Sigma} (\text{grad}c \cdot \hat{n}) d\sigma.$$

Если при этом поверхность Σ замкнутая, то количество диффундирующего вещества можно найти, воспользовавшись формулой Остроградского:

$$M_1 = \iint_{\Sigma} D \nabla c \cdot d\sigma = -D \Delta \iint_V \operatorname{div} \nabla c dV.$$

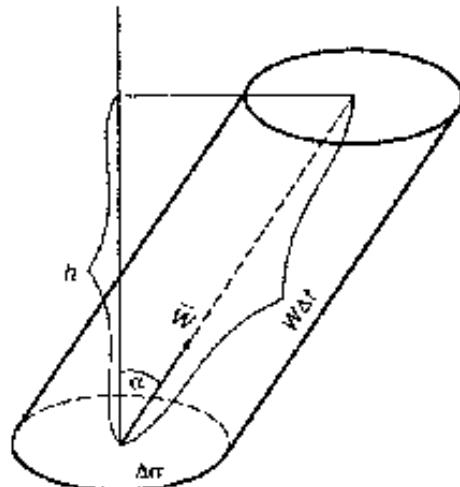


Рис. 10.1

Если к тому же среде V , в которой протекает диффузия, является подвижной и перемещается со скоростью $\bar{W}(W_x; W_y; W_z)$, то изменение количества вещества ΔM_2 за время Δt будет равно $c \cdot \Delta M$, где ΔV — объем цилиндра (рис. 10.1), образованного перемещающейся массой за время Δt через поверхность $\Delta \sigma$. Значит,

$$\begin{aligned}\Delta V &= \Delta \sigma h = \Delta \sigma |\bar{W}| \Delta t / \cos \alpha = \\ &= \Delta \sigma |\bar{W}| \cdot |\bar{n}| \cos \alpha = (\bar{W} \cdot \bar{n}) \Delta \sigma \Delta t.\end{aligned}$$

Отсюда

$$\Delta M_2 = c(\bar{W} \cdot \bar{n}) \Delta \sigma \Delta t.$$

Масса вещества M_2 , перемещенного через всю поверхность Σ в силу подвижности среды, будет равна

$$\iint_{\Sigma} (c \bar{W} \cdot \bar{n}) d\sigma \Delta t,$$

или с учетом формулы Остроградского

$$M_2 = \iint_V \operatorname{div} c \bar{W} dV \Delta t.$$

Общая же масса вещества M , переносимого в результате диффузии и подвижности среды, будет равна

$$M = M_1 + M_2,$$

или

$$M = \iint_V (-D \operatorname{div} \nabla c + \operatorname{div} c \bar{W}) dV \Delta t. \quad (10.11)$$

Кроме того, концентрация вещества c может изменяться и с течением времени t . Это значит, что

$$\Delta c = c(x; y; z; t + \Delta t) - c(x; y; z; t) = -\frac{\partial c}{\partial t} \Delta t$$

(знак «-» указывает на то, что концентрация уменьшается). Поэтому изменение количества вещества ΔM за время Δt в объеме ΔV будет равно

$$\Delta M = \Delta c \cdot \Delta V = -\frac{\partial c}{\partial t} \Delta t \Delta V.$$

Отсюда

$$M = -\iint_V \frac{\partial c}{\partial t} dV \Delta t. \quad (10.12)$$

Сравнивая выражения (10.11) и (10.12) и сокращая на Δt , получаем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c - c \bar{W}), \quad (10.13)$$

где

$$\operatorname{div} \nabla c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2},$$

$$\operatorname{div} c \bar{W} = c \left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial c}{\partial x} W_x + \frac{\partial c}{\partial y} W_y + \frac{\partial c}{\partial z} W_z.$$

Итак, диффузия в неодинаковой среде описывается линейным дифференциальным уравнением в частных производных второго порядка.

Частные виды уравнения диффузии

1. Пусть наблюдается установившийся процесс, т. е. $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Тогда уравнение (10.13) принимает вид

$$\Delta c = \operatorname{div} c \bar{W},$$

где

$$\Delta c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \text{ — оператор Лапласа,}$$

или

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = c \left(\frac{\partial W_x}{\partial x} + \frac{\partial W_y}{\partial y} + \frac{\partial W_z}{\partial z} \right) + (\operatorname{grad} c \cdot \bar{W}).$$

2. Пусть процесс диффузии протекает в неподвижной среде, т. е. $\bar{W} = \vec{0}$. Тогда уравнение (10.13) принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (10.14)$$

и получит название *уравнения теплопроводности* в силу полной аналогии с уравнением, описывающим распространение теплоты в конденсированной среде [10, с. 333, 353].

3. Пусть процесс диффузии протекает в неподвижной среде при установившемся режиме, т. е. $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Тогда уравнение (10.13) принимает вид

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$$

и имеет название *уравнение Лапласа*.

Если в этом случае известна концентрация c на границе Σ_L т. е.

$$c_{\Sigma} = c_0, \quad (10.15)$$

то задача о нахождении решения уравнения Лапласа при условии (10.15) называется *задачей Дирихле*.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ В БЕСКОНЕЧНОЙ ПЛАСТИННЕ

Полимерная мембрана, содержащая водорастворимое вещество концентрации c_0 , помещена в ванну. Находящееся в мембране вещество начнет постепенно диффундировать в раствор. Если при этом предположить, что края полимерного образца иколиричны, то на процесс молекулярной диффузии они не будут оказывать влияния (в задачах подобного типа шаблонный образец считается бесконечным), и диффузионный поток будет распространяться только в одном направлении, а именно: вдоль оси Ox , отсчитываемой от точки, размежевленной от внешних поверхностей мембранны (рис. 10.2). В этом случае уравнение (10.14) $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$ и оно примет вид (так называемый *второй закон Фика для диффузии*):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (10.16)$$

где $c = c(x; t)$ означает концентрацию в точке x внутри мембранны в момент времени t . Начальные и граничные условия, вытекающие из языческоенной ситуации, таковы:

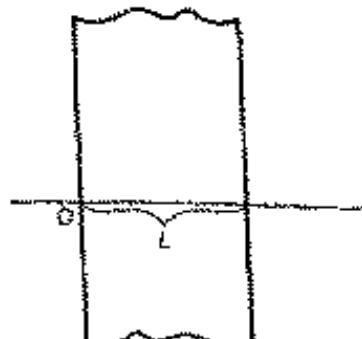


Рис. 10.2

$$c(x; 0) = c_0; \quad (10.17)$$

$$c(x; +\infty) = 0; \quad (10.18)$$

$$c(0; t) = 0; \quad (10.19)$$

$$c(L; t) = 0, \quad (10.20)$$

где L — толщина мембранны.

Задача. Найти решение уравнения (10.16), или, иными словами, построить профиль изменения концентрации вещества мембранны при заданных начальных и краевых условиях и проанализировать его изменения во времени.

Решение. Для решения уравнения (10.16) применим метод Фурье (метод разложения по гармоническим), т. е. решение уравнения (10.16) будем искать в виде

$$c(x; t) = X(x)T(t),$$

где множитель $X(x)$ зависит только от x , а множитель $T(t)$ — только от t . Подставив это произведение в уравнение (10.16), получим

$$TX' = DTX'',$$

или, разделив переменные,

$$\frac{T'}{DT} = \frac{X''}{X}.$$

Так как в этом равенстве левая часть его зависит только от t , а правая — только от x , то отсюда следует, что каждая часть есть произведение одной и той же постоянной μ . Задача свелась к решению двух ОДУ:

$$T' = D\mu T$$

и

$$X'' = \mu X. \quad (10.21)$$

Общее решение первого из них имеет вид

$$T = C_1 e^{i\mu t},$$

где μ должно быть отрицательным (концентрация снижается). Поэтому, полагая

$$\mu := -k^2 < 0,$$

получаем

$$T = C e^{-ikx}.$$

Решая уравнение (10.21), находим

$$X = \bar{C}_1 \cos \lambda x + \bar{C}_2 \sin \lambda x$$

и составляем общее решение уравнения (10.16):

$$c(x; t) = e^{-D\lambda^2 t} (\bar{C}_1 \cos \lambda x + \bar{C}_2 \sin \lambda x),$$

которое удовлетворяет условию (10.18). Краевому условию (10.19) оно будет удовлетворять при $\bar{C}_1 = 0$. Поэтому

$$c(x; t) = C_2 e^{-D\lambda^2 t} \sin \lambda x.$$

Полученное выражение будет удовлетворять условию (10.20) лишь тогда, когда $\sin \lambda L = 0$. Это возможно, когда $\lambda L = n\pi$, где $n \in \mathbb{Z}$, или $\lambda = \frac{n\pi}{L}$.

Таким образом, получено множество решений уравнения (10.16), зависящих от целых чисел n , при каждом из которых константа C_2 будет иметь свое значение A_n :

$$c_n(x; t) = A_n e^{-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2} t} \sin \frac{n\pi}{L} x. \quad (10.22)$$

Так как исходное уравнение (10.16) является линейным, то сумма всех решений (10.22) также будет решением этого уравнения. Значит, можно записать решение задачи в виде

$$c(x; t) = \sum_{n=1}^{+\infty} A_n e^{-\frac{Dn^2\pi^2}{L^2} t} \sin \frac{n\pi}{L} x. \quad (10.23)$$

Постоянные A_1, A_2, A_3, \dots могут быть определены из условия (10.17), а именно:

$$c_0 = \sum_{k=1}^{+\infty} A_k \sin \frac{k\pi}{L} x.$$

Это равенство представляет собой разложение в ряд Фурье по \sin функции $f(x) = c_0$, заданной на интервале $(0; L)$. Поэтому

$$A_k = (1 - (-1)^k) \frac{2c_0}{k\pi}; \quad A_n = \frac{4c_0}{(2n-1)\pi}.$$

Подставляя эти значения в равенство (10.23), получаем

$$c(x; t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{2n-1} e^{-\frac{D((2n-1)\pi)^2}{L^2} t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{L} x.$$

Хотя найденное решение представляет собой ряд, однако при решении реальных диффузионных задач в большинстве случаев можно ограничиться несколькими первыми слагаемыми.

Зная значение функции $c(x; t)$ в каждой точке внутри мембранны, можно найти среднее значение концентрации вещества мембранны в любой момент времени. Для этого воспользуемся понятием среднего значения функции:

$$c_{cp}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L c(x; t) dx,$$

или для нашего случая

$$c_{cp}(t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{2n-1} e^{-\frac{(D\pi(2n-1))^2}{L^2} t} \int_0^L \sin \frac{(2n-1)\pi}{L} x dx.$$

Вычисляя последний интеграл, находим

$$c_{cp}(t) = \frac{8c_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\frac{(D\pi(2n-1))^2}{L^2} t},$$

Данный ряд сходится достаточно быстро. Поэтому при расчетах для многих задач можно ограничиться первым слагаемым этого ряда:

$$c_{cp}(t) \approx \frac{8c_0}{\pi} e^{-mt},$$

$$\text{где } m = \left(\frac{D\pi}{L}\right)^2.$$

ЗАДАЧА О КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ В РАСТВОРЕ

- Пусть сосуд с открытым верхним краем заполнен раствором соли и погружен в емкость с большим количеством воды (рис. 10.3). Тогда, если верхний край сосуда будет находиться в постоянном соприкосновении с чистой водой, начнется процесс молекулярной диффузии, который будет протекать в одном направлении.

- Указанный процесс является одномерным. Поэтому он будет описываться одномерным уравнением диффузии, аналогичным одномерному уравнению теплопроводности

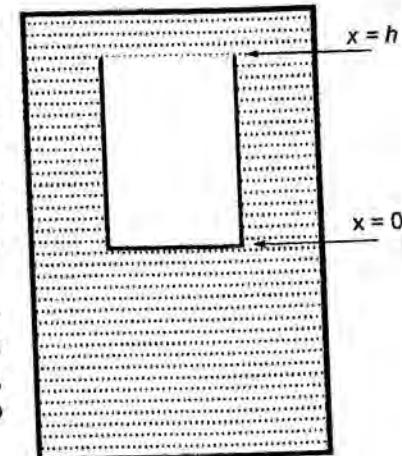


Рис. 10.3

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (10.24)$$

где $c = c(x; t)$ – концентрация соли в сосуде; $D > 0$ – коэффициент диффузии; x – расстояние от нижнего края сосуда.

Зададим начальное и краевые условия, соответствующие указанному процессу, обозначив через h высоту сосуда:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} &= 0; \\ c|_{x=h} &= 0; \\ c|_{t=0} &= c_0. \end{aligned} \quad (10.25)$$

Решение уравнения (10.24) будем искать, согласно методу Фурье, в виде $c = X(x)T(t)$.

Тогда, подставив это произведение в уравнение (10.24), получим

$$\dot{T}X \equiv DTX'',$$

или

$$\frac{\dot{T}}{DT} \equiv \frac{X''}{X}.$$

Так как последнее тождество возможно лишь при условии, что левая и правая части в нем должны быть равны некоторой константе p , то из него можно получить два ОДУ:

$$\dot{T} = DpT$$

и

$$X'' = pX. \quad (10.26)$$

Решая первое из этих уравнений, находим

$$T = Ce^{Dpt}.$$

Из этого соотношения видно, что параметр p должен быть отрицательным, так как в противном случае концентрация в сосуде будет неограниченно увеличиваться с течением времени t .

Следовательно, $p := -\lambda^2 < 0$ и $T = Ce^{-D\lambda^2 t}$, где C – произвольная константа.

Решая уравнение (10.26) и учитывая, что $p = -\lambda^2$, находим

$$X = \bar{a}\cos\lambda x + \bar{b}\sin\lambda x,$$

где \bar{a} и \bar{b} – произвольные константы.

В итоге общее решение уравнения (10.24) примет вид

$$c(x; t) = e^{-D\lambda^2 t} (\bar{a}\cos\lambda x + \bar{b}\sin\lambda x),$$

где постоянные a и b определим, используя краевые и начальные условия (10.25). Для этого найдем

$$\frac{\partial c}{\partial x} = e^{-D\lambda^2 t} (-\bar{a}\lambda\sin\lambda x + \bar{b}\lambda\cos\lambda x)$$

и, используя условие $\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$ из (10.25), установим, что $\bar{b} = 0$.

Для того чтобы выполнялось второе из условий (10.25), должно быть $\cos\lambda h = 0$. Откуда $\lambda h = \frac{2n-1}{2}\pi$, или

$$\lambda = \frac{2n-1}{2h}\pi,$$

где $n \in \mathbb{Z}$.

Следовательно, получаем множество решений уравнения (10.24):

$$c_n(x; t) = a_n e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\pi\right)^2 Dt} \cos \frac{2n-1}{2h}\pi x.$$

Сумма $c_n(x; t)$ по всем n даст также решение этого уравнения:

$$c(x; t) = \sum_{n=1}^{+\infty} a_n e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\pi\right)^2 Dt} \cos \frac{2n-1}{2h}\pi x,$$

где постоянные a_n находятся из начального условия $c|_{t=0} = c_0$ задачи (10.25).

Это значит, что

$$c_0 = \sum_{n=1}^{+\infty} a_n \cos \frac{2n-1}{2h}\pi x.$$

Последний ряд представляет собой разложение по \cos в ряд Фурье функции $f(x) = c_0$, заданной на $(0; h)$. Коэффициенты этого ряда можно найти по известной формуле

$$a_n = \frac{2c_0}{h} \int_0^h \cos \frac{2n-1}{2h}\pi x dx,$$

где

$$\int_0^h \cos \frac{2n-1}{2h}\pi x dx = \frac{2h}{(2n-1)\pi} \sin \frac{2n-1}{2h}\pi x \Big|_0^h = \frac{2h}{(2n-1)\pi} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2} = \frac{(-1)^{n-1} 2h}{(2n-1)\pi}.$$

Значит,

$$a_n = \frac{(-1)^{n-1} 4c_0}{(2n-1)\pi}.$$

Таким образом, общее решение уравнения (10.24), выражающее концентрацию соли в растворе, будет представлено рядом

$$c(x; t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} e^{-D\left(\frac{2n-1}{2h}\right)^2 t} \cos \frac{2n-1}{2h} \pi x. \quad (10.27)$$

Формула (10.27) задает основу для решения ряда диффузионных задач. Рассмотрим некоторые из них.

Задача 1. Определить количество соли M , прошедшее через горизонтальное сечение сосуда (см. рис. 10.3), находящееся на расстоянии x от его дна, к моменту времени t_0 .

Решение. Используя закон Фика о переносе вещества, определим количество вещества, продиффундированного за время Δt :

$$\Delta M = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Delta t,$$

или в дифференциальной форме

$$dM = -D \frac{\partial c}{\partial x} dt.$$

Найдем $\frac{\partial c}{\partial x}$:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{2c_0}{h} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n-1} e^{-D\left(\frac{2n-1}{2h}\right)^2 t} \sin \frac{2n-1}{2h} \pi x.$$

Тогда

$$dM = \frac{2Dc_0}{h} \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n-1} e^{-D\left(\frac{2n-1}{2h}\right)^2 t} \sin \frac{2n-1}{2h} \pi x dt.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от 0 до t_0 , получаем

$$M = \frac{8c_0 h}{\pi^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{(2n-1)^2} \left(1 - e^{-D\left(\frac{2n-1}{2h}\right)^2 t_0} \right) \sin \frac{2n-1}{2h} \pi x.$$

Если в этом выражении ограничиться двумя первыми слагаемыми, то

$$M = \frac{8c_0 h}{\pi^2} \left(\left(1 - e^{-\frac{D\pi^2 t_0}{4h^2}} \right) \sin \frac{\pi}{2h} x + \frac{1}{9} \left(1 - e^{-\frac{9D\pi^2 t_0}{4h^2}} \right) \sin \frac{3\pi}{2h} x \right). \quad (10.28)$$

Задача 2. Определить количество соли M_1 , продиффундированное в воду из сосуда за время t .

Решение. Ограничимся двумя первыми слагаемыми в формуле общего решения уравнения (10.24). Тогда в формуле (10.28) достаточно положить $x = h$.

$$M_1 = \frac{8c_0 h}{\pi^2} \left(\left(1 - e^{-D\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 t} \right) - \frac{1}{9} \left(1 - e^{-D\left(\frac{3\pi}{2h}\right)^2 t} \right) \right).$$

Задача 3. Воспользовавшись формулой (10.28) и ограничившись лишь первым слагаемым в ней, определить коэффициент диффузии D при условии, что M_1 , c_0 и t_0 известны.

Решение. Так как $\sin \frac{\pi}{2} = 1$, то

$$M_1 = \frac{8c_0 h}{\pi^2} \left(1 - e^{-D\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 t_0} \right).$$

Отсюда

$$e^{-D\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 t_0} = 1 - \frac{\pi^2 M_1}{8c_0 h}.$$

Логарифмируя это равенство, находим, что

$$D = \frac{4h^2}{\pi^2 t_0} \ln \left(1 - \frac{\pi^2 M_1}{8c_0 h} \right).$$

ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ СТЕНКУ ЦИЛИНДРА

- Известно, что молекулярная диффузия в неподвижной среде описывается уравнением теплопроводности (10.14).

В случае трубчатых (в частности, широко используемых на практике капиллярных) мембран материал, в котором протекает молекулярная диффузия, имеет форму пустотелого цилиндра (далее по тексту – цилиндра) с внутренним и внешним радиусами соответственно R_1 и R_2 и боковыми поверхностями S_1 и S_2 .

Задача. Найти зависимость концентрации вещества в стенке цилиндра от расстояния r от оси цилиндра (см. рис. 10.4, где изображено сечение цилиндрической стенки плоскостью, перпендикулярной к оси цилиндра), если известно, что: 1) диффузионный процесс

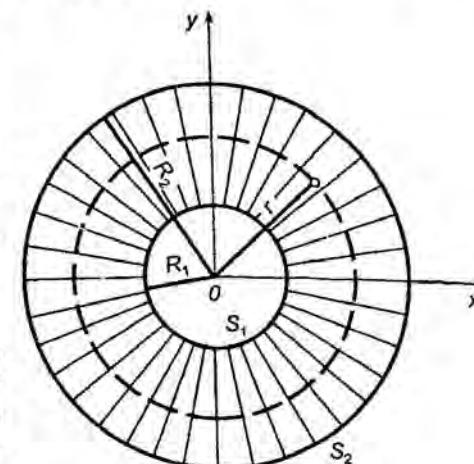


Рис. 10.4

является установившимся, т. е. $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, где c – концентрация вещества;

2) диффузия протекает только в плоскости, перпендикулярной к оси цилиндра; 3) концентрация вещества в каждой точке окружности с центром на оси цилиндра одна и та же; 4) концентрации на внутренней и внешней поверхностях постоянны, т. е. $c|_{S_1} = c_1$, $c|_{S_2} = c_2$.

Решение. Будем считать, что ось Oz направлена по оси цилиндра. Тогда в силу второго условия

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0.$$

Так как процесс установившийся (условие 1), то он описывается уравнением Лапласа

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (10.29)$$

с краевыми условиями

$$c|_{S_1} = c_1, \quad c|_{S_2} = c_2.$$

Следовательно, имеет место задача Дирихле.

Чтобы найти решение уравнения (10.29), осуществим переход к полярной системе координат:

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi,$$

откуда

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}; \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{y}{x}. \quad (10.30)$$

В силу условия 3 концентрация не зависит от φ (см. рис. 10.4), т. е. $c = c(r)$.

Выразим теперь $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ и $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ через r и φ . Для этого с учетом формул (10.30) найдем

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{dr} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{dc}{dr} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{dc}{dr} \cos \varphi;$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{dc}{dr} \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{dc}{dr} \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{dc}{dr} \sin \varphi$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dc}{dr} \cos \varphi \right) = \frac{d^2 c}{dr^2} \frac{\partial r}{\partial x} \cos \varphi + \frac{dc}{dr} (-\sin \varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \\ &= \frac{d^2 c}{dr^2} \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cos \varphi - \frac{dc}{dr} \frac{\frac{y^2}{x^2}}{1 + \left(\frac{y}{x} \right)^2} \sin \varphi = \frac{d^2 c}{dr^2} \cos^2 \varphi + \frac{dc}{dr} \frac{\sin^2 \varphi}{r}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{dc}{dr} \sin \varphi \right) = \frac{d^2 c}{dr^2} \frac{\partial r}{\partial y} \sin \varphi + \frac{dc}{dr} \cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \\ &= \frac{d^2 c}{dr^2} \sin^2 \varphi + \frac{dc}{dr} \frac{x}{r} \cos \varphi = \frac{d^2 c}{dr^2} \sin^2 \varphi + \frac{dc}{dr} \frac{\cos^2 \varphi}{r}. \end{aligned}$$

Полученные значения $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ и $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ подставим в уравнение (10.29). В результате получим ОДУ второго порядка:

$$\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0.$$

Присоединим к уравнению краевые условия

$$c(R_1) = c_1, \quad c(R_2) = c_2. \quad (10.31)$$

Для решения полученной задачи применим вначале метод понижения порядка дифференциального уравнения, т. е. положим $\frac{dc}{dr} = u$. Тогда $\frac{d^2 c}{dr^2} = \frac{du}{dr}$ и исходное уравнение примет вид

$$\frac{du}{dr} + \frac{1}{r} u = 0.$$

Откуда

$$\ln |u| = -\ln r + \ln |P_1|$$

где P_1 – произвольная постоянная. После потенцирования имеем

$$u = \frac{P_1}{r}, \quad \text{или} \quad \frac{dc}{dr} = \frac{P_1}{r}.$$

Решая последнее уравнение относительно c , находим

$$c = P_1 \ln r + P_2,$$

где P_2 – произвольная постоянная. Так как по смыслу задачи $r > 0$, то общее решение исходного уравнения можно записать так:

$$c = P_1 \ln r + P_2.$$

Для определения постоянных P_1 и P_2 воспользуемся краевыми условиями (10.31):

$$\begin{aligned} c_1 &= P_1 \ln R_1 + P_2; \\ c_2 &= P_1 \ln R_2 + P_2. \end{aligned}$$

Решая эту систему, находим

$$P_1 = \frac{c_2 - c_1}{\ln R_2 - \ln R_1};$$

$$P_2 = \frac{c_1 \ln R_2 - c_2 \ln R_1}{\ln R_2 - \ln R_1}.$$

Подставив эти значения в общее решение, получим

$$c(r) = \frac{c_2 \ln \frac{r}{R_1} - c_1 \ln \frac{r}{R_2}}{\ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОКАЛИВАЕМОМ ОБРАЗЦЕ

- Образец, представляющий собой бруск квадратного сечения (длина стороны a), прокаливается на газовой горелке. Распространение тепла в этом случае будет описываться уравнением вида (10.14):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right),$$

где T – температура бруска.

Задача. Найти распределение температуры T внутри бруска, если температура нижней (нагреваемой) поверхности равна T_1 , верхней и боковых граней равна T_0 и условия процесса в любом поперечном сечении одни и те же.

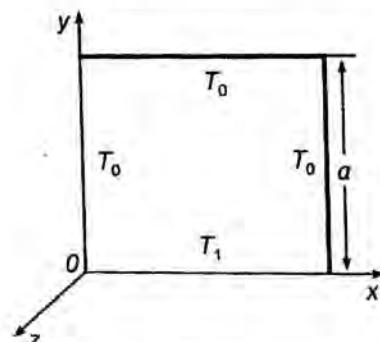


Рис. 10.5

Решение. Ограничимся рассмотрением распределения температуры в пределах сечения бруска. Систему координат расположим так, как показано на рис. 10.5.

Так как процесс установившийся и условия процесса в любом поперечном сечении не зависят от z , то $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$.

Поэтому процесс распределения тепла будет описан двухмерным уравнением Лапласа

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$$

с известными краевыми условиями

$$T(0; y) = T(a; y) = T(x; a) = T_0,$$

$$T(x; 0) = T_1.$$

Эти условия можно упростить. Для этого положим

$$u = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0}.$$

Тогда исходное уравнение Лапласа примет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$$

с краевыми условиями, наложенными на функцию u :

$$\begin{aligned} u|_{x=0} &= 0; \\ u|_{x=a} &= 0; \\ u|_{y=a} &= 0; \\ u|_{y=0} &= 1. \end{aligned} \tag{10.32}$$

Решение полученного уравнения Лапласа будем искать при помощи метода Фурье, положив

$$u = X(x)Y(y),$$

где $X(x)$ зависит только от x , а $Y(y)$ – только от y .

Подставляя это произведение в последнее уравнение Лапласа, получаем

$$\frac{Y''}{Y} \equiv -\frac{X''}{X} = \lambda^2,$$

откуда имеем два ОДУ

$$\begin{aligned} Y'' &= \lambda^2 Y; \\ X'' &= -\lambda^2 X. \end{aligned}$$

Решая каждое из этих уравнений, находим

$$u = (Ae^{\lambda y} + Be^{-\lambda y})(C \sin \lambda x + D \cos \lambda x).$$

Из первого условия (10.32) следует, что $D = 0$, а из второго – $\sin \lambda a = 0$, откуда $\lambda a = n\pi$ и

$$\lambda = \frac{n\pi}{a},$$

где $n \in \mathbb{Z}$.

Выполнение третьего из краевых условий (10.32) дает, что

$$Ae^{n\pi} + Be^{-n\pi} = 0,$$

откуда

$$A = -Be^{-2n\pi}.$$

Следовательно, получено множество решений, зависящих от n :

$$u_n(x; y) = B_n \left(e^{-\frac{n\pi}{a}y} - e^{\frac{n\pi}{a}(y-2)} \right) \sin \frac{n\pi}{a}x.$$

Так как уравнение Лапласа линейное, то его решением будет ряд $\sum_{n=1}^{+\infty} u_n(x; y)$, т. е.

$$u(x; y) = \sum_{n=1}^{+\infty} B_n \left(e^{-\frac{n\pi}{a}y} - e^{\frac{n\pi}{a}(y-2)} \right) \sin \frac{n\pi}{a}x,$$

где постоянные B_n находятся из четвертого условия (10.32):

$$1 = \sum_{n=1}^{+\infty} B_n (1 - e^{-2n\pi}) \sin \frac{n\pi}{a}x.$$

Это равенство представляет собой разложение в ряд Фурье по синусам функции $f(x) = 1$, заданной на $(0; a)$. Поэтому коэффициент этого ряда

$$B_n (1 - e^{-2n\pi}) = \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi}{a} x dx = \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi},$$

откуда

$$B_{2n-1} = \frac{4}{(2n-1)\pi(1 - e^{-2(2n-1)\pi})}.$$

Таким образом, искомое решение имеет вид

$$u(x; y) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{2n-1} \frac{e^{-\frac{(2n-1)\pi}{a}y} - e^{\frac{(2n-1)\pi}{a}(y-2)}}{1 - e^{-2(2n-1)\pi}} \sin \frac{(2n-1)\pi}{a}x,$$

а зависимость температуры T от координат x и y выразится соотношением

$$T(x; y) = (T_1 - T_0)u(x; y) + T_0.$$

Результаты расчета приведены на рис. 10.6.

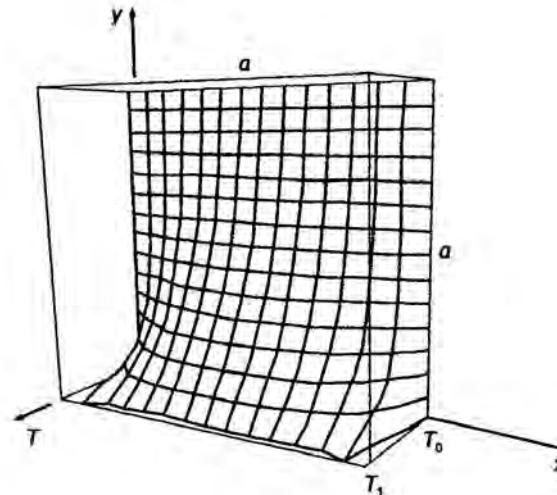


Рис. 10.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНА В РАМКАХ ТЕОРИИ ДЕБАЯ – ХЮККЕЛЯ

♦ Для описания взаимодействия ионов в растворе электролитов необходимо знать их распределение в растворе и природу сил, действующих между ними. Поскольку ионы раствора находятся в хаотическом движении, то задача о распределении ионов в общем виде оказывается чрезвычайно сложной. Вопрос о распределении и взаимодействии ионов в растворах электролитов был решен П. Дебаем и Э. Хюккелем (1923) при следующих предположениях: электролит полностью диссоциирован, растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической постоянной ϵ , ион-ионное взаимодействие подчиняется закону Кулона.

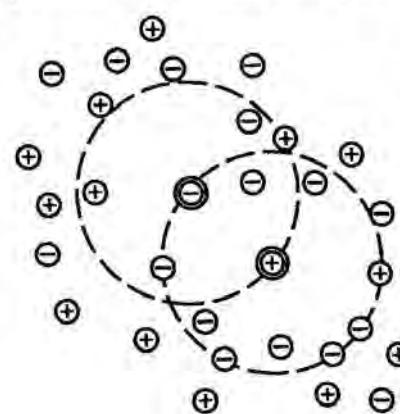


Рис. 10.7

Характер этого распределения обусловлен, во-первых, полем центрального иона, которое, согласно закону Кулона, убывает с расстоянием r от центрального иона, и, во-вторых, тепловым движением ионов. Поэтому чем ближе к центральному иону, тем больше вероятность того, что там окажется ион противоположного знака.

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов «размазываются». В результате ионную атмосферу, состоящую из отдельных ионов, в среднем за некоторый промежуток времени можно моделировать облаком делокализованного заряда, плотность которого ρ уменьшается по мере удаления от центрального иона.

- Энергия, связанная с ионной атмосферой, имеет электростатическое происхождение. Поэтому она должна быть функцией плотности ρ электрического заряда и потенциала ϕ , создаваемых ионной атмосферой. Так как последняя представляет собой статистическое образование, можно не учитывать дискретного распределения зарядов и использовать уравнение Пуассона для связи между средней плотностью ρ заряда и соответствующим ему средним значением потенциала ϕ :

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (10.33)$$

где Δ – оператор Лапласа; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ρ – плотность, которую, как показано в учебнике [1, с. 84–86], можно представить как функцию ϕ :

$$\rho = -\frac{e^2}{kT} \sum_i z_i^2 n_i \delta(\phi),$$

где z_i – заряд i -го иона; n_i – концентрация (в ионах/см³) i -го иона.

Если ввести обозначение

$$\chi = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 kT}} \sum_i z_i^2 n_i,$$

то уравнение Пуассона можно записать

$$\Delta\phi = \chi^2 \phi,$$

или

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = \chi^2 \phi.$$

Задача. Определить потенциал ϕ' , создаваемый ионной атмосферой в точке нахождения центрального иона, если известно, что его находят как

$$\phi' = \lim_{r \rightarrow 0} (\phi - \phi_i), \quad (10.34)$$

где ϕ – решение уравнения Пуассона (10.33); ϕ_i – потенциал, создаваемый на расстоянии r центральным ионом [1, с. 53]:

$$\phi_i = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (10.35)$$

Решение. Найдем ϕ как решение уравнения (10.33). В общем виде найти решение этого уравнения затруднительно. Поэтому, прежде всего, перейдем в этом уравнении к сферическим координатам:

$$\begin{aligned} x &= r\cos\psi\sin\theta; \\ y &= r\sin\psi\sin\theta; \\ z &= r\cos\theta, \end{aligned}$$

и тогда левая часть уравнения (10.33) примет вид

$$\Delta\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \frac{2\partial\phi}{r\partial r} + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta\partial\theta} \frac{\partial\phi}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\phi}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\psi^2}.$$

Учитывая, что ионная атмосфера симметрична относительно своего центра, то потенциал ϕ можно рассматривать как функцию лишь r , т. е. $\phi = \phi(r)$.

Поэтому уравнение Пуассона примет вид

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2d\phi}{r dr} = \chi^2 \phi. \quad (10.36)$$

Уравнение (10.36) представляет собой ОДУ. Оно является линейным и приводится к уравнению с постоянными коэффициентами заменой переменной

$$\phi = \frac{u}{r}.$$

Покажем это, взяв первую и вторую производные от функции ϕ :

$$\frac{d\phi}{dr} = \left(\frac{u}{r}\right)' = \frac{u'r - u}{r^2},$$

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} = \left(\frac{u'r - u}{r^2}\right)' = \frac{(u''r + u' - u')r^2 - 2r(u'r - u)}{r^4} = \frac{u''r^2 - 2u'r + 2u}{r^3}.$$

Подставив эти значения производных в уравнение (10.36), получим

$$\frac{u''r^2 - 2u'r + 2u}{r^3} + \frac{2u'r - 2u}{r^3} = \chi^2 \frac{u}{r}.$$

После преобразований уравнение примет вид

$$\frac{u''}{r} = \chi^2 \frac{u}{r},$$

где переменная $r > 0$.

Отсюда получим линейное ДУ второго порядка с постоянными коэффициентами

$$u'' - \chi^2 u = 0.$$

Его общее решение имеет вид

$$u = C_1 \exp(-\chi r) + C_2 \exp(\chi r),$$

откуда обратной заменой получаем

$$\varphi = C_1 \frac{\exp(-\chi r)}{r} + C_2 \frac{\exp(\chi r)}{r},$$

где C_1, C_2 – произвольные константы. Их находят из физико-химического смысла граничных условий.

Первое граничное условие следует из основных законов электростатики и предполагает, что при $r \rightarrow +\infty$ потенциал $\varphi \rightarrow 0$. Последнее возможно лишь при условии, что $C_2 = 0$. Поэтому

$$\varphi = C_1 \frac{\exp(-\chi r)}{r}. \quad (10.37)$$

Для определения C_1 воспользуемся первым приближением теории Дебая – Хюккеля, из которой следует, что ионы можно отождествить с материальными точками, обладающими определенными зарядами. В этом случае при $r \rightarrow 0$ потенциал должен стремиться к потенциалу самого иона φ_i , описываемого соотношением (10.35):

$$\varphi_i = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r},$$

что является вторым граничным условием.

Так как

$$\lim_{r \rightarrow 0} \exp(-\chi r) = 1,$$

то с некоторой погрешностью решение (10.37) для малых r представим в виде

$$\varphi = \frac{C_1}{r}.$$

Следовательно, при $r = r_i$ получим $\varphi_i = \frac{C_1}{r_i}$, или

$$\frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i} = \frac{C_1}{r_i},$$

откуда $C_1 = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$. Значит,

$$\varphi = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \exp(-\chi r).$$

В то же время, исходя из условий задачи, интерес для нас представляет не общий потенциал φ , а его часть φ' . Эта часть создается ионной атмосферой в месте расположения центрального иона, который, собственно, и определяет характер ион-ионного взаимодействия в электролите. Исходя из соотношения (10.34), которое описывает результат наложения индивидуальных электрических полей, создаваемых точечными зарядами, получаем

$$\Phi_a = \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\exp(-\chi r) - 1}{r}.$$

Потенциал $\varphi' = \lim_{r \rightarrow 0} \Phi_a$, или

$$\varphi' = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\exp(-\chi r) - 1}{r} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Применив правило Лопитала, найдем, что

$$\varphi' = -\frac{ez_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \chi.$$

Сравнение полученного выражения с формулой (10.35) позволяет сделать принципиальный вывод о том, что взаимодействие выделенного центрального иона со своей ионной атмосферой можно свести к кулоновскому взаимодействию двух ионов с зарядами $z_i e_i$ и $-z_i e_i$, находящихся на расстоянии $1/\chi$ один от другого. Теория Дебая – Хюккеля позволяет получить оценку для коэффициентов активности и эффектов тепловыделения при разбавлении (т. е. в условиях, когда взаимодействие между ионами уменьшается). Она справедлива для умеренно концентрированных растворов, когда собственным объемом ионов можно пренебречь.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Теория вероятностей – это раздел математики, изучающий объективные закономерности случайных событий и случайных величин. На основе теории вероятностей построена математическая статистика, занимающаяся разработкой методов сбора, описания и обработки результатов эксперимента.

Некоторые элементы комбинаторики

Рассмотрим множество из n элементов.

Перестановкой из n элементов множества будем называть упорядоченное множество из этих элементов.

Доказано, что число перестановок из n элементов

$$P_n = n!$$

Размещением из n элементов по m ($1 \leq m \leq n$) будем называть упорядоченное множество из любых m элементов, взятых из n .

Доказано, что число размещений из n элементов по m

$$A_n^m = n(n-1) \cdots (n-m+1).$$

Сочетанием из n элементов по m ($1 \leq m \leq n$) будем называть множество из любых m элементов, взятых из n .

Доказано, что число сочетаний из n элементов по m

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Основные понятия теории вероятностей

Случайным событием (или событием) называется всякий факт, который в результате опыта (эксперимента) может произойти или не произойти.

Пример. Опыт: бросают игральную кость. Выпадение числа 2 – случайное событие.

Вероятностью события называется числовая мера степени объективной возможности осуществления этого события.

Вероятность события A будем обозначать $P(A)$.

Достоверным называется событие J , которое в результате опыта непременно должно произойти. Для него

$$P(J) = 1.$$

Невозможным называется событие \emptyset , которое в результате опыта не может произойти. Для него

$$P(\emptyset) = 0.$$

Пример. Опыт: бросают игральную кость. Выпадение какого-то натурального числа, принадлежащего сегменту $[1; 6]$, – достоверное событие, а выпадение натурального числа, не принадлежащего сегменту $[1; 6]$, – невозможное событие.

Вероятность любого события A заключена между нулем и единицей:

$$0 \leq P(A) \leq 1.$$

Несколько событий из данной группы событий называются *несовместными*, если никакие два из них не могут произойти одновременно. Обозначать это явление будем так:

$$H_i \cap H_j = \emptyset, \text{ если } i \neq j,$$

т. е. пересечение (или совместное появление) событий H_i и H_j является событием невозможным.

Полной группой событий называется множество попарно несовместных событий H_i ($i = 1, 2, \dots, n$) таких, что в результате опыта непременно должно произойти хотя бы одно из них.

Для полной группы событий

$$\sum_{i=1}^n P(H_i) = 1.$$

Пример. Опыт: бросают игральную кость. Возможными событиями будут: $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$. Все эти события образуют полную группу событий, так как H_i , $i = 1, \dots, 6$, – попарно несовместны и $\sum_{i=1}^6 P(H_i) = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} = 1$.

Несколько событий в рассматриваемом опыте называются *равновозможными*, если по условиям симметрии опыта нет оснований считать какое-либо из них более возможным, чем любое другое. Для равновозможных событий из данной группы событий $\{H_i : i = 1, \dots, n\}$

$$P(H_1) = \dots = P(H_n).$$

Если события: 1) образуют полную группу событий; 2) несовместны; 3) равновозможны, то они называются *случаями* (или *исходами*).

Случай называется *благоприятным событием*, если появление этого случая влечет за собой появление события.

Если результаты опыта можно свести к конечному набору случаев, то вероятность события A вычисляется по формуле *классической вероятности*

$$P(A) = \frac{m}{n},$$

где n – общее число случаев; m – число случаев, благоприятных событию A .

Пример. При бросании игральной кости вероятность выпадения любого из шести чисел равна

$$P(H_i) = \frac{1}{6}, \quad i = 1, \dots, 6,$$

так как в данном опыте всех исходов будет 6, а благоприятных для каждого из чисел – 1.

Геометрическая интерпретация вероятности

Говорят, что имеется задача на *геометрическую вероятность*, если множество всевозможных исходов образует область S , имеющую конечную меру $\text{mes}(S)$. В этом случае вероятность попадания в любую часть s этой области задается формулой

$$P(A) = \frac{\text{mes}(s)}{\text{mes}(S)},$$

где A – событие, состоящее в попадании в область s .

Задачи

1. Имеются две урны. В первой a белых шаров и b черных, а во второй c белых и d черных. Из каждой урны извлекают по одному шару. Найти вероятность того, что оба шара будут белыми.

Решение. Пусть A – событие, означающее, что оба шара белые. Тогда

$$P(A) = \frac{ac}{(a+b)(c+d)},$$

так как всех возможных случаев будет $(a+b)(c+d)$, а благоприятных – ac .

2. Из урны, содержащей a белых и b черных шаров, извлекают один за другим все шары, кроме одного. Найти вероятность того, что последний, оставшийся в урне шар, будет белым.

Решение. Всех случаев будет $a+b$, а благоприятных – a . Значит, искомая вероятность равна $\frac{a}{a+b}$.

3. Из урны, в которой a белых и b черных шаров, извлекают подряд все шары. Найти вероятность того, что вторым по порядку будет извлечен белый шар.

Решение. Вторым по порядку может оказаться любой из $a+b$ шаров. Значит, всех возможных случаев будет $a+b$. Благоприятных случаев будет столько, сколько имеется белых шаров. Значит, искомая вероятность будет равна $\frac{a}{a+b}$.

4. Игровая кость бросается один раз. Найти вероятность следующих событий:

A – появление нечетного числа очков;

B – появление не менее 5 очков;

C – появление не более 5 очков.

$$\text{Ответ: } P(A) = \frac{1}{2}, \quad P(B) = \frac{1}{3}, \quad P(C) = \frac{5}{6}.$$

5. Бросают два раза игровую кость. Найти вероятность того, что сумма выпавших очков будет: а) равна 4 (событие A); б) не более 4 (событие B).

Решение. Всевозможных случаев будет $6 \cdot 6 = 36$. Благоприятных для события A – 3, а для B – 6. Значит, $P(A) = \frac{3}{36} \cong 0,083$, $P(B) = \frac{6}{36} \cong 0,167$.

6. Два раза бросают монету. Найти вероятность того, что герб выпадет: а) только один раз (событие A); б) хотя бы один раз (событие B).

Решение. Пусть z – означает, что выпал герб, а p – что не выпал герб. Тогда всевозможных случаев будет $z \cap z$, $z \cap p$, $p \cap z$, $p \cap p$, т. е. 4. Отсюда видно, что благоприятных для A будет два случая, а для B – три. Значит,

$$P(A) = \frac{2}{4} = 0,5; \quad P(B) = \frac{3}{4} = 0,75.$$

7. В урне a и b черных шаров ($a \geq 2$). Из урны извлекают сразу два шара. Найти вероятность того, что оба шара будут белыми (событие A).

Решение. Общее число случаев $n = C_{a+b}^2$, а благоприятных $m = C_a^2$. Значит,

$$P(A) = \frac{a(a-1)}{(a+b)(a+b-1)}.$$

8. Пять шариков независимо друг от друга распределяются по пяти ячейкам. Найти вероятность того, что: а) в каждой ячейке окажется по одному шарику (событие A); б) в одной ячейке окажется три шарика, а в другой – два (событие B).

Решение. Всевозможных случаев для обоих событий будет 5^5 . Благоприятных исходов для события A будет столько, сколько можно составить перестановок из пяти элементов, т. е. $m = 5! = \frac{5!}{5^5} = \frac{24}{625} \cong 0,04$.

Число способов, которыми можно выбрать одну ячейку, где будут три шарика, $C_5^1 = 5$. Число способов, которыми можно выбрать ячейку, где будут два шарика, $C_4^1 = 4$. Число способов, которыми можно выбрать из пяти шариков три, чтобы

поместить их в первую ячейку. $C_5^3 = 10$. Общее число благоприятных случаев для события B будет $m = 5 \cdot 4 \cdot 10$. Значит,

$$P(B) = \frac{5 \cdot 4 \cdot 10}{5^5} \approx 0,06.$$

9. N частиц произвольным образом размещаются по N ячейкам по одной частице в каждой. Все ячейки расположены по окружности. Найти вероятность того, что две фиксированные частицы окажутся рядом.

Решение. Число всех случаев $n = N!$ Число благоприятных случаев $m = 2N$, так как всего пар соседних ячеек будет N , а две фиксированные частицы могут расположиться на каждой паре двумя способами. Следовательно, искомая вероятность будет равна $\frac{2N}{N!}$ для $N > 3$ и равна 1 для $N = 3$ и $N = 2$.

10. В партии некоторого вещества из 10 единиц имеется 7 стандартных. Найти вероятность того, что среди шести взятых наудачу единиц, ровно четыре стандартные.

Решение. Число всех случаев $n = C_{10}^6$. Число благоприятных исходов находится так: четыре стандартные единицы вещества из семи можно выбрать C_7^4 способами. Остальные две единицы из выбранных должны быть нестандартными. Выбрать же их можно из имеющихся трех нестандартных единиц C_3^2 способами. Следовательно, $m = C_7^4 \cdot C_3^2$. Отсюда искомая вероятность будет равна

$$\frac{C_7^4 \cdot C_3^2}{C_{10}^6} = \frac{7!3!6!4!}{4!3!2!10!} = 0,5.$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО ЯЧЕЙКАМ

- Имеем n частиц, каждая из которых может находиться в любой из N ячеек, причем будем считать, что $N > n$. В этом случае число всевозможных способов распределения ячеек и частиц по ячейкам будет равно $(n+N-1)!$. Действительно, расположим мысленно на прямой сначала ячейки, разделив их перегородками, и частицы, как это показано на рис. 11.1. Рассмотрим теперь всевозможные перестановки перегородок между ячейками и частицами. Это как раз эквивалентно всевозможным случаям распределения частиц по ячейкам. Так как частиц n , а перегородок $N-1$, то число перестановок будет равно $(n+N-1)!$.

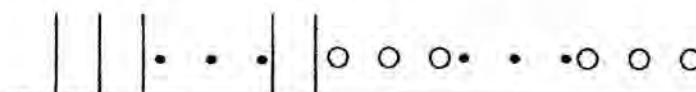


Рис. 11.1

Под пространством элементарных событий Ω в этой ситуации будем понимать множество любых распределений частиц по ячейкам. Среди этих распределений могут быть и тождественные (неразличимые) случаи. Например, частицы все одинаковые. Тогда любая перестановка среди них будет давать тождественный случай. В этой ситуации множество Ω будет уже другим. Поэтому в зависимости от того, как образуется множество элементарных событий Ω , приходят к различным статистикам. При этом среди всевозможных распределений выделим два: первое (событие A) – любое распределение n частиц по одной в заданных n ячейках и второе (событие B) – любое распределение n частиц по одной в каких-то n ячейках.

Задача 1 (статистика Маккавелла – Больцмана). В этой статистике все частицы обладают индивидуальными свойствами и поэтому различимы. Однако их распределение по ячейкам в этой статистике будет давать идентичные ситуации. Найти вероятности $P(A)$ и $P(B)$.

Решение. Так как в этой статистике расположение частиц в ячейке не имеет значения, то число всевозможных различимых случаев будет $N^n < (n+N-1)!$. Значит, множество элементарных событий Ω состоит из N^n элементов.

Пример. Пусть $n=2$, $N=3$. Тогда множество Ω состоит из 9 элементов, соответствующих 9 всевозможным случаям (рис. 11.2).

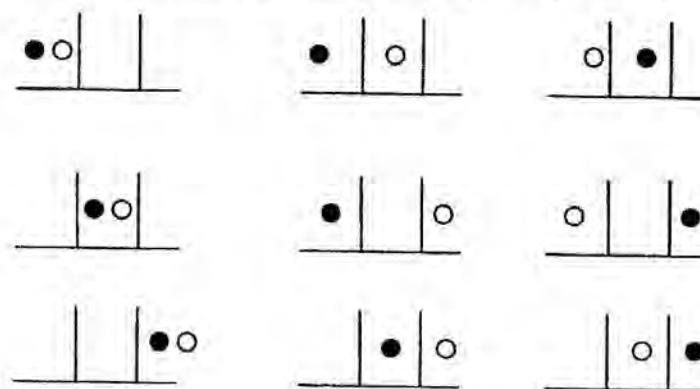


Рис. 11.2

Благоприятных случаев для события A будет $n!$, т. е. столько, сколько перестановок можно составить из n частиц, расположенных по одной в n фиксированных ячейках. Значит,

$$P(A) := \frac{n!}{N^n}.$$

Для события B благоприятных случаев будет в C_N^n раз больше, чем для события A , так как в этом случае выбирается n каких-то ячеек из N . Таких случаев будет столько, сколько можно составить сочетаний из N элементов по n . Отсюда

$$P(B) := \frac{C_N^n n!}{N^n} = \frac{N!n!}{n!(N-n)!N^n},$$

или

$$P(B) = \frac{N!}{(N-n)!N^n}.$$

Задача 2 (статистика Бозе – Эйнштейна). В этой статистике считаются тождественными случаи, когда частицы меняются местами между ячейками и в самих ячейках. Найти вероятности $P(A)$ и $P(B)$.

Решение. Чтобы построить множество элементарных событий Ω в этой статистике, необходимо из всех возможных распределений, которых $(n+N-1)!$, исключить тождественные. Для этого поступим следующим образом.

Допустим, что число всех различимых распределений равно M . Тогда, чтобы получить всевозможные распределения, достаточно в каждом из M распределений произвести все перестановки среди n частиц и $N-1$ перегородок. Следовательно, всех распределений будет с одной стороны $M \cdot n!(N-1)!$, а с другой – $(n+N-1)!$. Значит,

$$M \cdot n!(N-1)! = (n+N-1)!,$$

откуда

$$M = \frac{(n+N-1)!}{n!(N-1)!},$$

т. е. $M = C_{n+N-1}^n$.

Пример. Пусть $n=2$, $N=3$. Так как ячеек три, то перегородок будет две. Для различия одну из них будем считать двойной. Для различия частиц одну из них будем считать белой, а другую – черной.

Всевозможные распределения частиц по ячейкам изображены на рис. 11.3. Их количество равно 24. Однако по статистике Бозе–Эйнштейна распределения в последних трех колонках тождественны с распределениями в первой колонке, так как они получены из нее в результате перестановок частиц и перестановок перегородок. Значит, всех различных распределений будет

$$M = \frac{4!}{2! 2!} = 6.$$

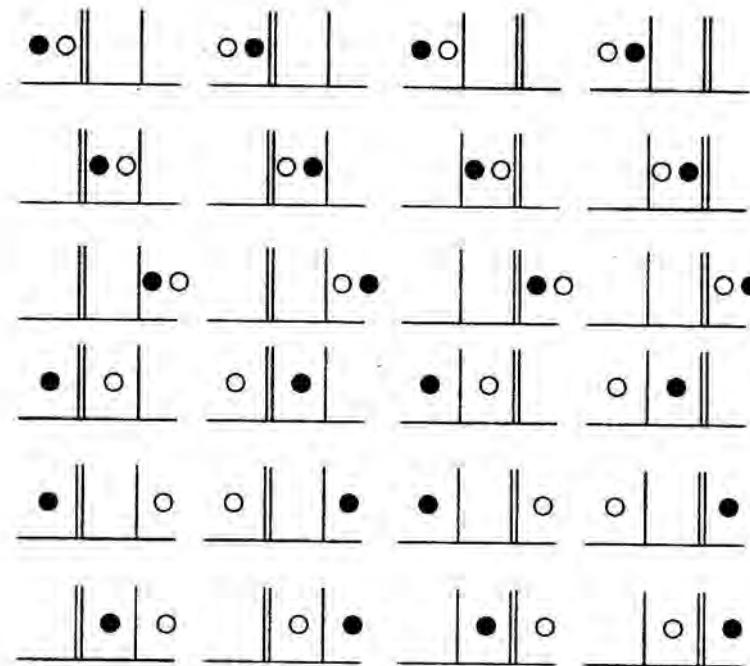


Рис. 11.3

Найдем теперь требуемые вероятности. Очевидно, для события A число благоприятных случаев равно 1, а для события B – в C_N^n раз больше, чем для A , так как здесь берется n каких-то ячеек из N . Поэтому

$$P(A) := \frac{1}{C_{n+N-1}^n} = \frac{n!(N-1)!}{(n+N-1)!}, \quad P(B) := \frac{C_N^n}{C_{n+N-1}^n} = \frac{N!(N-1)!}{(N-n)!(n+N-1)!}.$$

Задача 3 (статистика Ферми – Дирака). В этой статистике частицы индивидуально неразличимы и в одной ячейке может находиться либо 1, либо 0 частиц. Найти вероятности $P(A)$ и $P(B)$.

Решение. Число всевозможных распределений по одной частице в каждой ячейке равно числу сочетаний из N элементов по n . Число же распределений, благоприятных для события A , равно 1, а для события B – C_N^n . Поэтому

$$P(A) := \frac{1}{C_N^n} = \frac{n!(N-1)!}{N!}, \quad P(B) := \frac{C_N^n}{C_N^n} = 1.$$

Замечание. Более сложные случаи распределения частиц рассматриваются в курсах статистической физики и квантовой химии (см., например, книгу [3, с. 222–331, 333–337]).

Теоремы умножения и сложения вероятностей. Формула полной вероятности и формула Байеса

Суммой двух событий A и B называется событие C , состоящее в появлении хотя бы одного из событий A или B .

Произведением двух событий A и B называется событие C , состоящее в совместном появлении события A и события B .

Сумму двух событий A и B будем обозначать $A \cup B$, а произведение – $A \cap B$.

Условной вероятностью события A при наличии события B называется вероятность события A , вычисленная при условии, что событие B произошло. Эту вероятность будем обозначать $P(A|B)$.

Пример. В урне a белых и b черных шаров. Из урны извлекают один за другим два шара. Вероятность появления, например, белого шара (событие A) при втором извлечении будет зависеть от того, какой шар был первый (событие B), т. е.

$$P(A|B) = \frac{a-1}{a+b-1}, \text{ если первый шар был белым,}$$

и

$$P(A|B) = \frac{a}{a+b-1}, \text{ если первый шар был черным.}$$

События A и B называются независимыми, если появление одного из них не меняет вероятности появления другого. Для независимых событий

$$P(A|B) = P(A), P(B|A) = P(B).$$

Теорема умножения для зависимых событий. $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B|A)$ или $P(A \cap B) = P(B) \cdot P(A|B)$.

Пример. Пусть из урны, в которой пять белых шаров и три черных, извлекают, не возвращая, два шара. Тогда, если A – появление белого шара при первом извлечении, а B – черного шара при втором извлечении, то

$$P(A \cap B) = \frac{5}{8} \cdot \frac{3}{7} = \frac{15}{56} = 0,27.$$

Теорема умножения для независимых событий. $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$.

Пример. Пусть событие A означает выпадение герба в первом из двух бросаний монеты, а событие B – выпадение герба во втором бросании. Тогда $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$.

Теорема сложения для несовместных событий. Если $A \cap B = \emptyset$, то $P(A \cup B) = P(A) + P(B)$.

В частности, $A \cap \bar{A} = \emptyset$, а $A \cup \bar{A} = J$, поэтому

$$P(A \cup \bar{A}) = P(A) + P(\bar{A}) = P(J) = 1.$$

Значит,

$$P(\bar{A}) = 1 - P(A). \quad (11.1)$$

Пример. Пусть из урны, в которой a белых и b черных шаров, извлекают два шара. Тогда вероятность того, что это будут шары разных цветов (бч или чб) находят с помощью теоремы сложения для несовместных событий:

$$P(\text{бч} \cup \text{чб}) = P(\text{бч}) + P(\text{чб}),$$

так как $(\text{бч} \cap \text{чб}) = \emptyset$.

Применив теорему умножения для зависимых событий, найдем

$$P(\text{бч}) = \frac{a}{a+b} \cdot \frac{b}{a+b-1} \text{ и } P(\text{чб}) = \frac{b}{a+b} \cdot \frac{a}{a+b-1}.$$

Значит,

$$P(\text{чб} \cup \text{бч}) = \frac{2ab}{(a+b)(a+b-1)}.$$

Теорема сложения для совместных событий. Если $A \cap B \neq \emptyset$, то

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B).$$

Пример. Бросают две монеты. Вероятность того, что выпадет хотя бы один герб (событие C), можно найти, применив теорему сложения для совместных событий. Действительно, если A – выпадение герба на первой монете, B – выпадение герба на второй монете, то $C = A \cup B$, причем $A \cap B \neq \emptyset$. Значит,

$$P(C) = P(A) + P(B) - P(A \cap B) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = \frac{3}{4} = 0,75.$$

Если об условиях эксперимента можно сделать n исключающих друг друга предположений (гипотез)

$$H_1, H_2, \dots, H_n$$

и если событие A может произойти только в условиях реализации одной из этих гипотез, то вероятность события A вычисляется по *формуле полной вероятности*:

$$P(A) = \sum_{i=1}^n P(H_i) \cdot P(A|H_i),$$

где $P(H_i)$ – вероятность гипотезы H_i ; $P(A|H_i)$ – условная вероятность события A при гипотезе H_i .

Пример. Пусть частицы α и β прибор может регистрировать соответственно с вероятностями 0,2 и 0,7. Вероятность появления этих частиц за промежуток времени T равна $P(\alpha) = 0,6$; $P(\beta) = 0,4$. Тогда, если H_1 – появление частицы α , а H_2 – появление частицы β , то вероятность регистрации прибором какой-то частицы в течение времени T находится по формуле полной вероятности, т. е. $p = 0,2 \cdot 0,6 + 0,7 \cdot 0,4 = 0,40$.

Если до опыта вероятности гипотез были известны:

$P(H_1), P(H_2), \dots, P(H_n)$, а в результате опыта появилось событие A , то с учетом этого события условные вероятности гипотез вычисляются по формулам Байеса:

$$P(H_i|A) = \frac{P(H_i)P(A|H_i)}{\sum_{i=1}^n P(H_i)P(A|H_i)} \quad (i = 1, \dots, n).$$

Формулы Байеса дают возможность переоценивать априорные (выдвинутые до опыта) гипотезы с учетом наблюденного результата эксперимента.

Пример. Вероятность поражения цели первым стрелком 0,7, а вторым – 0,8. Стрелки делают по одному выстрелу, и цель оказывается пораженной одним попаданием. Найти вероятность того, что попал второй стрелок.

Решение. Пусть A – поражение цели;

H_1 – попадание в цель первого стрелка;

H_2 – попадание в цель второго стрелка.

Тогда $P(H_1) = P(H_2) = \frac{1}{2}$ и, согласно формуле Байеса,

$$P(H_2|A) = \frac{0,5 \cdot 0,8}{0,5 \cdot 0,7 + 0,5 \cdot 0,8} = 0,50.$$

Задачи

1. В урне a белых и b черных шаров. Из урны извлекают один шар, отмечают его цвет и возвращают в урну. После этого из урны извлекают еще один шар. Найти вероятность того, что оба извлеченных шара будут белыми.

Ответ: $\left(\frac{a}{a+b}\right)^2$.

2. Вероятность попадания в цель при одном выстреле равна 0,6. После первого попадания стрельба прекращается. Найти вероятность того, что будет произведено ровно три выстрела.

Решение. Три выстрела будет произведено в том случае, когда при первых двух были промахи. Если A – попадание в цель; \bar{A} – промах; B – произведено три выстрела, то $B = \bar{A} \cap \bar{A} \cap A$, и по теореме умножения для независимых событий $P(B) = 0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,6 = 0,096$, где вероятность для \bar{A} находят по формуле (11.1).

3. N пронумерованных частиц размещаются случайным образом по одной в N пронумерованных ячейках. Найти вероятность того, что каждая частица окажется в своей ячейке.

Решение. Пусть A_i – в i -ю ячейку попала i -я частица; A – все частицы заняли свои места.

Тогда $A = \bigcap_{i=1}^N A_i$. Применив теорему умножения вероятностей для зависимых событий, получим

$$\begin{aligned} P(A) &= P(A_1) \cdot P(A_2|A_1) \cdot P(A_3|A_1 \cap A_2) \cdots P(A_n|A_1 \cap \cdots \cap A_{n-1}) = \\ &= \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{N-1} \cdot \frac{1}{N-2} \cdots \frac{1}{1} = \frac{1}{N!}. \end{aligned}$$

4. Два шарика разбрасываются случайно и независимо друг от друга по четырем ячейкам, расположенным одна за другой по прямой линии. Каждый шарик с одинаковой вероятностью $\frac{1}{4}$ попадает в каждую ячейку. Найти вероятность того, что шарики попадут в соседние ячейки.

Решение. Так как из четырех, расположенных по прямой линии, можно образовать три пары соседних ячеек, то событие A – шарики попали в соседние ячейки – можно представить как объединение трех несовместных событий:

$$A = A_1 \cup A_2 \cup A_3,$$

где A_1 – шарики попали в первую и вторую ячейки;

A_2 – шарики попали во вторую и третью ячейки;

A_3 – шарики попали в третью и четвертую ячейки.

Поэтому

$$P(A) = P(A_1) + P(A_2) + P(A_3),$$

где $P(A_i) = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot 2$ (теорема умножения вероятностей для независимых событий и теорема сложения вероятностей для несовместных событий). Отсюда

$$P(A) = \frac{3}{8} = 0,375.$$

5. Два стрелка независимо друг от друга делают по одному выстрелу по одной цели. Вероятность попадания в цель первого стрелка равна 0,7, а второго – 0,8. Найти вероятность того, что цель будет поражена.

Решение. Пусть A – поражение цели первым стрелком; B – поражение цели вторым стрелком. Тогда $A \cup B$ – поражение цели при стрельбе обоих стрелков, причем $A \cap B = \emptyset$. Значит,

$$P(A \cup B) = 0,7 + 0,8 - 0,7 \cdot 0,8 = 0,94.$$

6. Вероятность попадания в цель первого стрелка (событие A) равна 0,6, второго стрелка (событие B) – 0,7 и третьего стрелка (событие C) – 0,8. Найти вероятность попадания в цель одного стрелка (событие D), если: а) каждый из стрелков производит по одному выстрелу; б) на огневой рубеж вызывается случайным образом только один стрелок.

Решение. а) Событие D можно представить как объединение трех несовместных событий:

$$D = A_1 \cup A_2 \cup A_3,$$

где $A_1 = A \cap \bar{B} \cap \bar{C}$; $A_2 = \bar{A} \cap B \cap \bar{C}$; $A_3 = \bar{A} \cap \bar{B} \cap C$; \bar{A} , \bar{B} , \bar{C} – противоположные события соответственно событиям A , B , C , вероятности которых находят по формуле (11.1).

Тогда

$$\begin{aligned} P(D) &= P(A_1) + P(A_2) + P(A_3) = [\text{применим теорему умножения вероятностей} \\ &\quad \text{для независимых событий к каждому слагаемому}] = \\ &= 0,6 \cdot 0,3 \cdot 0,2 + 0,4 \cdot 0,7 \cdot 0,2 + 0,4 \cdot 0,3 \cdot 0,8 = 0,188. \end{aligned}$$

б) Пусть H_1 – вызов на огневой рубеж первого стрелка;
 H_2 – вызов на огневой рубеж второго стрелка;
 H_3 – вызов на огневой рубеж третьего стрелка.

Тогда $P(H_i) = \frac{1}{3}$ ($i = 1, 2, 3$) и, применив формулу полной вероятности, получим, что

$$P(D) = \frac{1}{3}P(A) + \frac{1}{3}P(B) + \frac{1}{3}P(C) = \frac{0,6+0,7+0,8}{3} = 0,7.$$

7. Вещество хранится в трех контейнерах. Причем в первом контейнере 3 % бракованного вещества, во втором – 1 %, а в третьем – 5 %. Найти вероятность того, что наудачу взятое вещество из какого-то контейнера окажется бракованным.

Решение. Пусть A – бракованное вещество; H_i – гипотеза выбора i -го контейнера ($i = 1, 2, 3$).

Тогда $P(H_i) = \frac{1}{3}$ и, согласно формуле полной вероятности,

$$P(A) = \frac{0,03+0,01+0,05}{3} = 0,03.$$

8. Имеются две урны: в первой a белых и b черных шаров; во второй c белых и d черных. Из первой урны во вторую перекладывают, не глядя, один шар. После этого из второй урны берут один шар. Найти вероятность того, что этот шар будет белым.

Решение. Событие A – появление белого шара; гипотезы: H_1 – переложен белый шар; H_2 – переложен черный шар.

$$P(H_1) = \frac{a}{a+b}; P(H_2) = \frac{b}{a+b}; P(A/H_1) = \frac{c+1}{c+d+1}; P(A/H_2) = \frac{c}{c+d+1};$$

$$P(A) = \frac{a}{a+b} \cdot \frac{c+1}{c+d+1} + \frac{b}{a+b} \cdot \frac{c}{c+d+1}.$$

9. Счетчик регистрирует частицы трех типов: α , β и γ и может их улавливать с соответствующими вероятностями 0,8; 0,2 и 0,4. Вероятности появления этих частиц известны: $P(\alpha) = 0,2$; $P(\beta) = 0,5$ и $P(\gamma) = 0,3$. Счетчик зарегистрировал частицу. Найти вероятность того, что это была частица β .

Решение. Событие A – зарегистрирована частица; гипотезы: H_1 – появилась частица α ; H_2 – появилась частица β ; H_3 – появилась частица γ . Значит,

$$\begin{aligned} P(H_1) &= 0,2; P(H_2) = 0,5; P(H_3) = 0,4; \\ P(A/H_1) &= 0,8; P(A/H_2) = 0,2; P(A/H_3) = 0,4. \end{aligned}$$

Отсюда искомая вероятность, согласно формуле Байеса,

$$P(H_2/A) = \frac{0,5 \cdot 0,2}{0,2 \cdot 0,8 + 0,5 \cdot 0,2 + 0,3 \cdot 0,4} = \frac{5}{19} \approx 0,26.$$

10. На сегмент $[a; b]$, на котором находятся два не имеющих общих точек сегмента S_1 и S_2 , бросают шарик. Вероятности попадания шарика на сегменты S_1 и S_2 соответственно равны p_1 и p_2 . После очередного броска стало известно, что шарик на сегмент S_1 не попал. Найти вероятность того, что шарик попал на сегмент S_2 .

Решение. Гипотезы: H_1 – попадание на S_1 ; H_2 – попадание на S_2 ; H_3 – непопадание ни на один из сегментов S_1 и S_2 . Событие A – непопадание на S_1 .

Тогда

$$\begin{aligned} P(H_1) &= p_1; P(H_2) = p_2; P(H_3) = 1 - (p_1 + p_2); \\ P(A/H_1) &= 0; P(A/H_2) = 1; P(A/H_3) = 1. \end{aligned}$$

По формуле Байеса

$$P(H_2/A) = \frac{p_2}{p_2 + 1 - (p_1 + p_2)} = \frac{p_2}{1 - p_1}.$$

Законы распределения и числовые характеристики случайных величин

Случайной величиной (с. в.) называется функция, заданная на множестве полной группы событий и принимающая действительные значения. С. в. будем обозначать ξ .

Случайная величина называется дискретной, если она принимает конечное либо счетное множество значений.

Пример. По цели ведется стрельба стрелком, вероятность попадания в цель которого равна p . В качестве дискретной с. в. в данном случае можно взять количество выстрелов k до первого попадания включительно, т. е.

$$\xi = \min \left\{ k \geq 1 : \underbrace{\bar{A} \cap \dots \cap \bar{A}}_{k-1} \cap A \right\},$$

где событие A – попадание в цель; \bar{A} – промах.

Это значит, что с. в. ξ принимает значения $1, 2, \dots, k, \dots$

Законом распределения случайной величины называется всякое соотношение между возможными значениями с. в. и соответствующими им вероятностями.

Закон распределения может иметь разные формы выражения.

1. Ряд распределения.

Рядом распределения дискретной случайной величины ξ называется таблица, в которой перечислены возможные (различные) значения этой с. в. $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots$ и соответствующие им вероятности $p_1, p_2, \dots, p_k, \dots$:

$$\begin{pmatrix} \xi_1 & \xi_2 & \dots & \xi_k & \dots \\ p_1 & p_2 & \dots & p_k & \dots \end{pmatrix}$$

где $p_k = P(\xi = \xi_k)$; $\sum_k p_k = 1$.

Пример. Ряд распределения в последнем примере будет иметь вид

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & k & \dots \\ p & qp & q^2p & \dots & q^{k-1}p & \dots \end{pmatrix}$$

где $q = 1 - p$; $p_k = P(\xi = k) = P(\bar{A} \cap \dots \cap \bar{A} \cap A) =$ [по теореме умножения вероятностей для независимых событий] $= q^{k-1}p$;

$$\sum_k p_k = \sum_{k=1}^{+\infty} q^{k-1}p = p \sum_{k=1}^{+\infty} q^{k-1} = \frac{p}{1-q} = 1,$$

2. Функция распределения.

Функцией распределения $F(x)$ случайной величины ξ называется вероятность того, что ξ принимает значения меньше, чем x , т. е.

$$F(x) := P(\xi < x).$$

Функция $F(x)$ – неубывающая функция, $F(-\infty) = 0$, $F(+\infty) = 1$.

Для дискретных с. в. функция распределения есть разрывная ступенчатая функция, непрерывная слева.

Если функция распределения $F(x)$ везде непрерывна (и имеет производную), случайная величина называется *непрерывной* (абсолютно непрерывной).

Дискретная случайная величина ξ называется *распределенной по биномциальному закону*, если ее возможные значения $0, 1, 2, \dots, n$, а вероятность того, что $\xi = m$, определяется по формуле Бернулли:

$$P(\xi = m) = C_n^m p^m q^{n-m}, \quad (11.2)$$

где $q = 1 - p$.

Формула (11.2) выражает так называемый *закон биномального распределения* случайной величины ξ .

Модель совокупности *независимых* испытаний, при каждом из которых событие A происходит с *постоянной* вероятностью p , часто называют *схемой Бернулли*.

Если, в частности, при биномиальном распределении m велико, а p мало, то вероятность того, что $\xi = m$ вычисляется по формуле

$$P(\xi = m) = \frac{\lambda^m}{m!} e^{-\lambda},$$

где $\lambda = np$, а дискретная случайная величина ξ называется *распределенной по закону Пуассона*.

3. Плотность вероятности.

Плотностью вероятности (или *плотностью распределения*) случайной величины называется функция $p(x) = F'(x)$.

Плотность вероятности любой случайной величины неотрицательна, т. е. $p(x) \geq 0$, и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1.$$

График функции $p(x)$ называют *кривой распределения*.

Функция распределения $F(x)$ выражается через плотность вероятности формулой

$$F(x) = \int_{-\infty}^x p(t) dt.$$

Если с. в. непрерывна, то

$$P(\alpha \leq \xi \leq \beta) = P(\alpha < \xi \leq \beta) = P(\alpha \leq \xi < \beta) = P(\alpha < \xi < \beta) = \int_{\alpha}^{\beta} p(x) dx.$$

Математическим ожиданием $M\xi$ случайной величины ξ называют ее среднее значение, вычисленное по формуле

$$M\xi = \sum_k \xi_k p_k \text{ — для дискретной с. в.};$$

$$M\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x)dx \text{ — для непрерывной с. в.}$$

Разность $\xi - M\xi$ называется *отклонением случайной величины*.

Дисперсией случайной величины $D\xi$ называется математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины. Дисперсия вычисляется по формуле

$$D\xi = \sum_k (\xi_k - M\xi)^2 p_k \text{ — для дискретной с. в.};$$

$$D\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - M\xi)^2 p(x)dx \text{ — для непрерывной с. в.}$$

Средним квадратическим отклонением случайной величины называется корень квадратный из дисперсии:

$$\sigma_\xi = \sqrt{D\xi}.$$

Пример. Пусть с. в. ξ принимает два значения: 1 — с вероятностью p и 0 — с вероятностью $q = 1 - p$. Тогда

$$M\xi = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p; D\xi = (1 - p)^2 p + (0 - p)^2 q = q^2 p + p^2 q = pq.$$

Непрерывная случайная величина ξ называется *распределенной по нормальному закону*, если ее плотность вероятности равна

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}, x \in R.$$

Вероятность попадания с. в. ξ , распределенной по нормальному закону, в промежуток $[\alpha; \beta]$ выражается формулой

$$P(\alpha < \xi < \beta) = \Phi\left(\frac{\beta - a}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{\alpha - a}{\sigma}\right), \quad (11.3)$$

где

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x e^{-\frac{t^2}{2}} dt \text{ — функция Лапласа},$$

которая табулирована (см. приложение 5).

Задачи

1. Доказать, что

$$D\xi = M\xi^2 - M^2\xi. \quad (11.4)$$

Решение.

$$D\xi := M(\xi - M\xi)^2 = M(\xi^2 - 2\xi M\xi + M^2\xi) = M\xi^2 - 2M^2\xi + M^2\xi = M\xi^2 - M^2\xi.$$

2. Случайная величина ξ умножается на детерминированный множитель a . Как от этого изменяются ее числовые характеристики: 1) математическое ожидание; 2) дисперсия; 3) среднее квадратическое отклонение?

Ответ: 1) умножится на a ; 2) умножится на a^2 ; 3) умножится на $|a|$.

3. Случайная величина ξ обладает распределением Пуассона. Найти математическое ожидание и дисперсию.

$$\text{Решение. } M\xi := \sum_{k=0}^{+\infty} k \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} = \lambda = np.$$

Дисперсию найдем, воспользовавшись равенством (11.4):

$$\begin{aligned} D\xi &= M\xi^2 - M^2\xi = \sum_{k=0}^{+\infty} k^2 \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} - \lambda^2 = e^{-\lambda} \left(\sum_{k=0}^{+\infty} \frac{k(k-1)}{k!} \lambda^k + \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \right) - \lambda^2 = \\ &= e^{-\lambda} \left(\lambda^2 \sum_{k=2}^{+\infty} \frac{\lambda^{k-2}}{(k-2)!} + \lambda \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} \right) - \lambda^2 = \lambda^2 + \lambda - \lambda^2 = \lambda = np. \end{aligned}$$

Итак, для распределения Пуассона $M\xi = D\xi$.

4. Проводятся три независимых опыта, в каждом из которых событие A появляется с вероятностью 0,4. Рассматривается случайная величина ξ — число появления события A в трех опытах. Построить ряд распределения и функцию распределения с. в. Найти математическое ожидание $M\xi$, дисперсию $D\xi$ и среднее квадратическое отклонение σ_ξ .

Ответ: ряд распределения $(0, 0,216, 0,432, 0,288, 0,064)$; функция распределения показана на рис. 11.4; $M\xi = 1,2$; $D\xi = 0,72$; $\sigma_\xi = 0,85$.

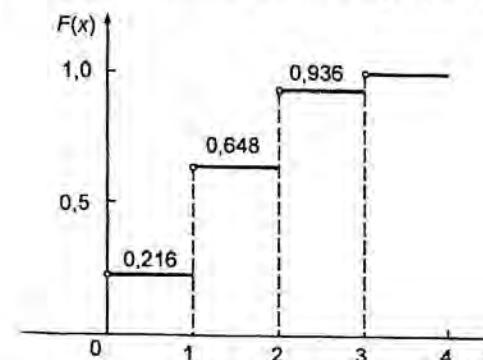


Рис. 11.4

5. Для случайной величины

$$\xi = \min \{k \geq 1 : \bar{A} \cap \dots \cap \bar{A} \cap A\},$$

где событие A происходит с вероятностью p , а событие \bar{A} – с вероятностью $q = 1 - p$ (см. пример на с. 297), найти $M\xi$ и $D\xi$.

Решение.

$$M\xi := \sum_{k=1}^{+\infty} k q^{k-1} p = p \sum_{k=1}^{+\infty} k q^{k-1} = p \sum_{k=1}^{+\infty} (q^k)' = p \left(\sum_{k=1}^{+\infty} q^k \right)' = p \left(\frac{q}{1-q} \right)' = \frac{p}{(1-q)^2} = \frac{1}{p}.$$

Дисперсию определим, воспользовавшись формулой (11.4). Для этого найдем

$$M\xi^2 = \sum_{k=1}^{+\infty} k^2 q^{k-1} p = p \sum_{k=1}^{+\infty} k^2 q^{k-1}.$$

Для вычисления суммы ряда $\sum_{k=1}^{+\infty} k^2 q^{k-1}$ умножим ряд $\sum_{k=1}^{+\infty} k q^{k-1} = \frac{1}{(1-q)^2}$ на q

и продифференцируем по q :

$$\sum_{k=1}^{+\infty} k^2 q^{k-1} = \left(\frac{q}{(1-q)^2} \right)' = \frac{1+q}{(1-q)^3}.$$

Умножая последнее равенство на $p = 1 - q$, находим

$$M\xi^2 = \frac{1+q}{(1-q)^2}. \text{ Отсюда } D\xi = \frac{1+q}{(1-q)^2} - \frac{1}{(1-q)^2} = \frac{q}{p^2}.$$

6. Задача о случайному блуждании частицы. Пусть частица случайным образом перемещается по целочисленным точкам действительной оси и пусть вероятность того, что она переместится на +1 (один шаг вправо), равна p , а на -1 (один шаг влево) равна $q = 1 - p$. Найти вероятность того, что частица, сделав n шагов, попадет из первоначального положения i в положение j за k шагов, сделанных в положительном (слева направо) направлении.

Решение. Заметим, что эта задача укладывается в схему биноминального распределения, или схему Бернулли. Поэтому вероятность того, что с. в. $\xi = k$ (частица сделала k шагов в положительном направлении) будет вычисляться по формуле (11.2).

7. Задача о радиоактивном распаде. Пусть каждое из ядер радиоактивного вещества за время t распадается с вероятностью $p(t)$, причем распад ядра каждого атома протекает независимо от других. Найти вероятность того, что за время t распадется ровно k атомов из n ($k \leq n$).

Решение. Так как распад ядер происходит независимо друг от друга и с постоянной вероятностью $p(t)$ для данного промежутка времени, то можно предположить, что этот процесс укладывается в схему Бернулли.

Если при этом учесть, что число атомов n велико, а вероятность $p(t)$ – мала (например, один грамм радия, распадающегося по реакции $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} + \alpha$, содержит $\sim 10^{22}$ атомов и среднее число α -частиц, испускаемых за 1 с, равно 10^{10} , откуда $p(t) = 10^{-12}$), то можно предположить, что процесс распада как случайное явление подчиняется распределению Пуассона. Это значит, что вероятность того, что за время t распадется ровно k атомов из n , будет равна

$$P(\xi = k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda},$$

где $\lambda = np(t)$, $k = 0, 1, 2, \dots$

8. Найти математическое ожидание и дисперсию для нормально распределенной случайной величины ξ .

Решение.

$$\begin{aligned} M\xi &:= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} xe^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} dx = \left[z = \frac{x-a}{\sigma}, dx = \sigma dz \right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\sigma z + a)e^{-\frac{z^2}{2}} dz = \\ &= \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} ze^{-\frac{z^2}{2}} dz + \frac{a}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{z^2}{2}} dz = 0 + \frac{a\sqrt{\pi}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{z^2}{2}} d\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\pi} = a, \end{aligned}$$

так как интеграл Эйлера – Пуассона

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

$$\begin{aligned} D\xi &:= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (x-a)^2 e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} dx = \left[z = \frac{x-a}{\sigma}, dx = \sigma dz \right] = \frac{\sigma^2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 e^{-\frac{z^2}{2}} dz = \\ &= [\text{применим метод интегрирования по частям: } u = z, du = dz, \end{aligned}$$

$$dv = ze^{-\frac{z^2}{2}} dz, v = -e^{-\frac{z^2}{2}}] = \frac{\sigma^2}{\sqrt{2\pi}} \left(-ze^{-\frac{z^2}{2}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{z^2}{2}} dz \right) = \frac{\sigma^2}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{\pi} = \sigma^2.$$

Итак, для случайной величины, обладающей нормальным распределением, математическое ожидание равно a , дисперсия равна σ^2 , а среднее квадратическое отклонение – σ .

9. Правило трех сигм.

Пусть ξ обладает нормальным распределением. Тогда

$$P(|\xi - a| < \delta) = P(a - \delta < \xi < a + \delta) = \Phi\left(\frac{\delta}{\sigma}\right) - \Phi\left(-\frac{\delta}{\sigma}\right) = 2\Phi\left(\frac{\delta}{\sigma}\right). \quad (11.3)$$

Так как δ – произвольно, то, полагая, что $\delta = \sigma t$, получаем

$$P(|\xi - a| < \sigma t) = 2\Phi(t).$$

Если $t = 3$ и, следовательно, $\sigma t = 3\sigma$, то

$$P(|\xi - a| < 3\sigma) = 2\Phi(3) = 2 \cdot 0,49865 = 0,9973$$

(см. приложение 5), что вполне достаточно для многих практических задач.

Правило. Если случайная величина ξ обладает нормальным распределением, то модуль ее отклонения от математического ожидания не превосходит утроенного среднего квадратического отклонения.

10. Две случайные величины ξ_1 и ξ_2 обладают нормальным распределением с соответствующими параметрами: $a_1 = 1$; $a_2 = 2$; $\sigma_1 = \sigma_2 = 2$. Найти вероятность того, что в промежуток $[-1; 3]$ попадут: а) оба значения этих величин; б) только одно значение; в) хотя бы одно из значений этих величин; г) какое-то значение, взятое наудачу.

Решение. $P(-1 < \xi_1 < 3) = \Phi\left(\frac{3-1}{2}\right) - \Phi\left(\frac{-1-1}{2}\right) = 0,68$;

$$P(-1 < \xi_2 < 3) = \Phi\left(\frac{3-2}{2}\right) - \Phi\left(\frac{-1-2}{2}\right) = 0,19 + 0,43 = 0,62$$

(см. приложение 5).

$$P_a = 0,68 \cdot 0,62 = 0,422; P_b = 0,68(1 - 0,62) + 0,62(1 - 0,68) = 0,45;$$

$$P_c = P_a + P_b = 0,42 + 0,45 = 0,87; P_d = 0,68 \cdot 0,5 + 0,62 \cdot 0,5 = 0,65.$$

ВЕРОЯТНОСТНАЯ МОДЕЛЬ ЗАДАЧИ О ПРИМЕСИ

• Пусть в объеме V среди основного вещества находится n частиц примеси. При этом количество позиций, которые молекула примеси может занимать в рассматриваемом объеме V , настолько больше n , что положение любой частицы примеси не зависит от положения других молекул. Требуется: 1) найти вероятность того, что в объеме v , полученным при делении всего объема V на N частей, окажется частица примеси, т. е.

$$v := \frac{V}{N}.$$

2) установить закон распределения для случайной величины ξ , принимающей значения $0, 1, 2, \dots$, которые указывают, что в объем v попало $0, 1, 2, \dots$ частиц.

1) Из геометрической интерпретации понятия вероятности следует, что вероятность попадания частицы в объем v равна $\frac{v}{V}$, т. е.

$$p = \frac{v}{V} = \frac{1}{N}.$$

Итак, вероятность попадания частицы примеси в объем v найдена:

$$p = \frac{1}{N}.$$

2) Для получения закона распределения случайной величины ξ найдем вероятность того, что в объеме v находится k частиц примеси, т. е. $P(\xi = k)$. Для этого отождествим попадание одной частицы в объем v с одним испытанием. Так как вероятность попадания одной частицы в объем v одна и та же и попадание каждой частицы в этот объем не зависит от других молекул, то можно предположить, что в этой ситуации имеет место схема Бернулли.

Учитывая, что $p = \frac{1}{N}$, где N выбирается произвольно и поэтому может быть достаточно большим, можно считать, что p мало.

Следовательно, имеет место случай «редкого» события, и поэтому воспользуемся распределением Пуассона:

$$P(\xi = k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda},$$

$$\text{где } \lambda = \frac{n}{N}.$$

Задача. В объеме V некоторого вещества имеется n частиц примеси. Найти вероятность того, что в выборке объемом v , взятой для анализа, окажется: 1) не более k частиц примеси; 2) хотя бы одна частица примеси.

Решение. Прежде всего отождествим объем выборки v с объемом, полученным при делении V на N частей, о котором шла речь при построении модели.

1) Обозначим через A_m – событие, в результате которого в объем v попадет m частиц примеси. Это значит, что с. в. $\xi = m$. Тогда $A := A_0 \cup A_1 \cup \dots \cup A_k$ означает событие, в результате которого в объем v попало не более k частиц. Отсюда следует, что с. в. $\xi \leq k$.

Так как события A_m ($m = 0, 1, \dots, k$) несовместны, что следует из смысла задачи, то можно воспользоваться теоремой сложения вероятностей для несовместных событий, т. е.

$$P(\xi \leq k) = \sum_{m=0}^k P(A_m),$$

где

$$P(A_m) = P(\xi = m) = \frac{\lambda^m}{m!} e^{-\lambda}.$$

Значит, вероятность того, что в объеме v при выборке окажется не более k частиц, равна

$$P(\xi \leq k) = \sum_{m=0}^k \frac{\lambda^m}{m!} e^{-\lambda},$$

$$\text{где } \lambda = \frac{n}{N}.$$

2) Обозначим A_0 событие, соответствующее отсутствию каких-либо частиц примеси в объеме v . Следовательно, $\xi = 0$. Тогда \bar{A}_0 – противоположное событие и означает, что в v попала хотя бы одна частица, откуда с. в. $\xi \geq 1$.

Так как вероятности событий B и \bar{B} связаны равенством $P(\bar{B}) = 1 - P(B)$, то

$$P(\xi \geq 1) = 1 - P(\xi = 0) = 1 - e^{-\lambda},$$

где $\lambda = \frac{n}{N}$.

ЧИСЛО ЧАСТИЦ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА

• Пусть в смеси находится N шарообразных частиц с разными диаметрами d_i ($i = 1, \dots, N$) и пусть для всех частиц установлен условный диаметр d (в качестве d можно взять, например, величину

$$d := \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i, \quad n \leq N,$$

или d – такая величина, что половина всех частиц имеет диаметр $d_i \leq d$ ($i = 1, \dots, N/2$), а другая половина $d_j \geq d$ ($j = 1, \dots, N/2$). Тогда отклонение от d диаметра взятой наудачу частицы можно рассматривать как с. в. ξ , обладающую нормальным распределением с плотностью вероятности

$$p(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}},$$

где $a = d$, $\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (d - d_i)^2$, $n \leq N$.

Задача. Имея смесь, содержащую N шарообразных частиц разного диаметра d_i ($i = 1, \dots, N$), найти количество частиц, отклонение диаметра которых: а) было бы не больше β и не меньше α ; б) не превышало некоторого числа ζ_0 .

Решение. а) По формуле (11.3) найдем вероятность P того, что с. в. ξ попадет в сегмент $[\alpha; \beta]$:

$$P = P(\alpha \leq \xi \leq \beta) = \Phi\left(\frac{\beta - d}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{\alpha - d}{\sigma}\right).$$

Откуда число частиц, отклонение радиуса которых принадлежит сегменту $[\alpha; \beta]$,

$$N_{\alpha \leq \xi \leq \beta} = NP.$$

б) Аналогично

$$P(\xi \leq \zeta_0) = \Phi\left(\frac{\zeta_0 - d}{\sigma}\right) - \Phi(-\infty).$$

Откуда

$$N_{\zeta_0} = N \left(\Phi\left(\frac{\zeta_0 - d}{\sigma}\right) + \frac{1}{2} \right).$$

КИНЕТИКА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ (вероятностная модель)

♦ Пусть в смесителе требуется перемешивать два вещества A и B . Обозначим через S_0 первоначальную поверхность раздела этих веществ (рис. 11.5). В процессе перемешивания поверхность раздела увеличивается и стремится к максимально возможной S_m .

Обозначим через ΔS изменение поверхности раздела за время Δt и предположим, что это изменение пропорционально произведению разности между максимальным значением S_m поверхности раздела и ее значением S в момент времени t и промежутку времени Δt , т. е.

$$\Delta S = k(S_m - S)\Delta t,$$

где $k > 0$ – коэффициент пропорциональности, или в дифференциальной форме

$$dS = k(S_m - S)dt.$$

Таким образом, имеем ОДУ с разделяющимися переменными и начальным условием $S(0) = S_0$.

Решая его при заданном начальном условии, находим

$$\ln(S_m - z)|_{S_0}^S = -kt|_0^t,$$

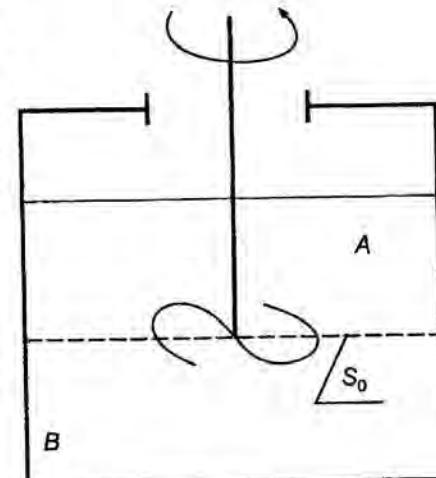


Рис. 11.5

или

$$\frac{S_m - S}{S_m - S_0} = e^{-kt}.$$

Так как $S_m \gg S_0$, то последнее равенство с некоторой погрешностью можно переписать так:

$$\frac{S_m - S_0 - S}{S_m - S_0} = e^{-kt},$$

откуда

$$S = (S_m - S_0)(1 - e^{-kt}). \quad (11.5)$$

Разделим весь объем загрузки смесителя на элементарные объемы ΔV , в каждом из которых при качественном перемешивании будут находиться элементарные объемы $\Delta_A v$ и $\Delta_B v$ соответственно вещества A и B . Под поверхностью раздела в этом случае будем понимать совокупность элементов ΔV , в каждом из которых находится по крайней мере одна единица минимально определяемого количества другого вещества.

Будем считать, что расположение любой частицы одного вещества среди частиц другого является случайной величиной. Поэтому через $p(t)$ обозначим вероятность того, что в наудачу взятом элементарном объеме ΔV окажется один элемент поверхности раздела этих веществ. Тогда, исходя из геометрической интерпретации вероятности, имеем, что

$$p(t) = \frac{S}{S_m} = \frac{S_m - S_0}{S_m}(1 - e^{-kt}),$$

или

$$p(t) = \bar{S}(1 - e^{-kt}), \quad (11.6)$$

где коэффициент

$$\bar{S} := \frac{S_m - S_0}{S_m} > 0$$

и в силу малости S_0 близок к единице.

Пусть событие H_k означает, что в элементарном объеме ΔV окажется k элементов поверхности раздела. Тогда событие $W := \bigcup_{k=1}^{\infty} H_k$ означает, что в элементарный объем ΔV попадает по крайней мере один элемент поверхности раздела вещества A и B .

В силу независимости попадания любого элемента поверхности раздела в объем ΔV с одной и той же вероятностью $p(t)$, вычисленной по формуле (11.6), можно предположить, что в рассматриваемом здесь процессе имеет место схема Бернулли. Поэтому

$$P(H_k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda},$$

$$\text{где } \lambda = nP(t) = n\bar{S}(1 - e^{-kt}), \quad (11.6)$$

$$P(W) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} = e^{-\lambda}(e^{\lambda} - 1) = 1 - e^{-\lambda}.$$

Отсюда вероятность того, что в случайно взятую часть объема ΔV загрузки смесителя попадет по крайней мере один элемент поверхности раздела, полученный при перемешивании смеси в течение времени t , равна

$$P(W) = 1 - e^{-\alpha(1 - e^{-kt})}, \quad (11.7)$$

$$\text{где } \alpha := n\bar{S}, \text{ а}$$

$$P(\bar{W}) = e^{-\alpha(1 - e^{-kt})}.$$

Качество перемешивания веществ A и B можно определить следующим образом. Пусть v – часть общего объема V веществ A и B , которая соответствует единице массы M одного из веществ, например вещества B :

$$v = \frac{V}{M},$$

а Δv – часть объема пробы ΔV , которая соответствует единице массы ΔM вещества B , оказавшегося в ΔV :

$$\Delta v = \frac{\Delta V}{\Delta M}.$$

Тогда, согласно теореме умножения вероятностей независимых событий, вероятность того, что в смеси, взятой для анализа, отсутствует поверхность раздела, равна

$$e^{-n\bar{S}(1 - e^{-kt})\frac{v}{\Delta v}},$$

а вероятность того, что в объеме взятых проб окажется вещество B , будет равна

$$P_B = 1 - \exp\left(-\alpha(1 - e^{-kt})\frac{v}{\Delta v}\right). \quad (11.8)$$

Замечание. При получении формулы (11.8) предполагалось, что входящий в нее параметр t – это время. Однако в качестве t могут быть выбраны и другие величины (например, число оборотов вращающегося механизма, частота колебательного движения, скорость вращения и т. п.). Этот выбор зависит от решения конкретной задачи, в которой параметр t принимает определенное физическое значение.

Входящие в формулу (11.8) параметры k и α неизвестны и определяются экспериментально, т. е. путем взятия из смеси проб объемом ΔV в разные моменты времени t_1 и t_2 .

Рассмотрим это более подробно.

Пусть в момент времени t_1 отобрано из смеси некоторое количество проб объемом ΔV каждая и найдено, что доля этих проб, содержащая не менее ΔM вещества B , равна P_1 , а в момент времени t_2 доля таких же проб оказалась равной P_2 .

Подставим эти значения в равенство (11.7):

$$\begin{aligned} P_1 &= 1 - \exp(-\alpha(1 - e^{-kt_1})); \\ P_2 &= 1 - \exp(-\alpha(1 - e^{-kt_2})). \end{aligned}$$

Отсюда после логарифмирования

$$\begin{aligned} -n(1 - e^{-kt_1}) &= \ln(1 - P_1); \\ -n(1 - e^{-kt_2}) &= \ln(1 - P_2). \end{aligned} \quad (11.9)$$

Разделим первое уравнение на второе:

$$\frac{1 - e^{-kt_1}}{1 - e^{-kt_2}} = \frac{\ln(1 - P_1)}{\ln(1 - P_2)},$$

или

$$1 - e^{-kt_1} = L(1 - e^{-kt_2}),$$

$$\text{где } L := \frac{\ln(1 - P_1)}{\ln(1 - P_2)}.$$

Если положить, что $z := e^{-kt_1}$, $I := \frac{t_1}{t_2}$, то последнее уравнение примет вид

$$Lz^I - z + 1 - L = 0. \quad (11.10)$$

Легко заметить, что $z = 1$ – корень этого уравнения. Однако при таком значении z либо $k = 0$, либо $t_1 = 0$. Но оба эти случая являются тривиальными.

Поэтому находят корень уравнения (11.10) $z_1 \neq 1$ и из уравнения $z_1 = e^{-kt_1}$ определяют k . Подставив это значение в одно из уравнений системы (11.9), вычисляют значение параметра α .

Задача. Перемешиваются два вещества A и B объемом соответственно a и b каждое и массой M вещества B . При этом условием удовлетворительного перемешивания смеси является наличие в 90 % взятых проб вещества B в количестве (по массе) не меньше Δm . Определить время, которое необходимо для работы смесителя, чтобы получить удовлетворительное условие перемешивания смеси.

Решение. Согласно условию задачи, $P_B = 0,9$. Отношение

$$\frac{v}{\Delta v} = \frac{a+b}{M}; \frac{\Delta V}{\Delta M} = \frac{(a+b)\Delta M}{M\Delta V}.$$

Подставляя это значение в уравнение (11.8), находим

$$\exp(-\alpha(1 - e^{-kt})) \frac{v}{\Delta v} = 0,1.$$

Логарифмируя это равенство, получаем

$$1 - e^{-kt} = \frac{\Delta v \ln 10}{\alpha v},$$

или

$$e^{-kt} = 1 - \frac{\Delta v \ln 10}{\alpha v},$$

Отсюда находим

$$t = \frac{1}{k} \ln \left(1 - \frac{\Delta v \ln 10}{\alpha v} \right) \quad (11.11)$$

Пример 1. Для удаления из масла при его рафинировании растворимых в воде примесей применяют водный раствор поваренной соли. Найти время, которое требуется для того, чтобы при промывке 2 м³ масла водным раствором соли, объем которого 0,3 м³ и масса соли в нем равна 10 кг, получить удовлетворительное условие перемешивания, состоящее в том, что 9 % взятых проб содержат не менее 4 мг соли, если объем каждой пробы равен 10 см³.

Решение. Для определения параметров k и α возьмем пробы через 2 и 4 мин перемешивания. Пусть при этом окажется, что через 2 мин 30 %, а через 4 мин – уже 70 % отобранных проб содержат не менее 4 мг NaCl.

Параметр I в этом случае будет равен 2. Это значит, что уравнение (11.10) окажется квадратным. Найдем это уравнение, вычислив

$$L = \frac{\ln(1 - 0,3)}{\ln(1 - 0,7)} = \frac{\ln 0,7}{\ln 0,3} = \frac{\ln 7 - \ln 10}{\ln 3 - \ln 10} = \frac{1,9 - 2,3}{1,1 - 2,3} = \frac{0,4}{1,2} = 0,3.$$

Значит,

$$0,3z^2 - z + 0,7 = 0,$$

или

$$3z^2 - 10z + 7 = 0.$$

Отсюда $z_1 = 1$, $z_2 = \frac{7}{3}$. Взяв $z = \frac{7}{3}$, найдем $k = \frac{\ln 7/3}{2} \approx -0,4$.

Подставляя это значение в первое уравнение системы (11.9), получим $-n(1 - 7/3) = \ln 0,7$, откуда $n = -0,3$.

Для нахождения времени t воспользуемся формулой (11.11), где $v = \frac{2,3}{10}$ и $\Delta v = \frac{10}{4}$:

$$t = \frac{1}{0,4} \ln \left(1 - \frac{10/4 \cdot \ln 10}{-0,3 \cdot 2,3/10} \right) = \frac{1}{0,4} \ln \left(1 + \frac{100}{1,2} \right) = \frac{1}{0,4} \cdot 4,435 \approx 11,09 \text{ (мин).}$$

Пример 2. В смесительном барабане, вращающемся с постоянной скоростью, перемешивается $0,60 \text{ м}^3$ порошкообразного вещества A и $0,10 \text{ м}^3$ вещества B , масса которого 334 кг . Для нахождения параметров k и α произведены два опробования: после 10 оборотов барабана и после 30 оборотов. Первое опробование показало, что не менее 20% проб, объемом 1 см^3 каждая, содержали менее 2 мг вещества B , а второе, — что количество таких проб достигает 80% . Требуется определить необходимое число оборотов барабана, при которых 95% указанных проб будут содержать не менее 2 мг вещества B .

Решение. Найдем сначала

$$L = \frac{\ln(1 - 0,2)}{\ln(1 - 0,8)} = \frac{\ln 8 - \ln 10}{\ln 2 - \ln 10} = \frac{2,08 - 2,3}{0,69 - 2,3} \approx 0,14 \text{ и } l = \frac{30}{10} = 3$$

и составим уравнение (11.10):

$$0,14z^3 - z + 0,86 = 0,$$

или

$$7z^3 - 50z + 43 = 0,$$

которое можно представить так:

$$(z - 1)(7z^2 + z - 50) = 0.$$

Отсюда

$$z_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 50 \cdot 7 \cdot 4}}{14}.$$

Так как отрицательный корень в контексте данной задачи смысла не имеет, то возьмем только одно значение $z_1 \approx 2,6$.

Найдем теперь k из уравнения

$$2,6 = e^{-10k}$$

(вместо параметра t здесь для простоты взято число оборотов барабана):

$$k = \frac{1}{10} \ln 2,6 = \frac{0,95}{10} = -0,095.$$

Воспользовавшись первым уравнением системы (11.9), найдем α :

$$-\alpha(1 - 2,6) = \ln 0,8; \alpha = \frac{0,22}{1,6} \approx -0,14.$$

Вычислим теперь $v = \frac{0,7}{34}$ и $\Delta v = \frac{1}{2} = 0,5$. Зная значения k , α , v и Δv , подставим их в формулу (11.11) и найдем число оборотов барабана:

$$\begin{aligned} t &= \frac{-1}{-0,1} \ln \left(1 - \frac{0,5 \cdot \ln 10}{-0,14 \cdot \frac{0,7}{34}} \right) = 10 \ln \left(1 + \frac{0,5 \cdot 2,30}{0,003} \right) = \\ &= 10 \ln 384,3 \approx 59,51 \approx 60 \text{ оборотов.} \end{aligned}$$

Эмпирическая функция распределения

Выборочным методом в математической статистике называют метод исследования свойств совокупности (множества) каких-то элементов (объектов) на основе изучения этих свойств лишь на части элементов, взятых случайным образом из совокупности.

Отобранные для исследования элементы называют выборкой (в частности, результаты эксперимента часто называют выборкой).

Генеральной совокупностью называется множество однородных элементов, из которого и выделяется некоторое подмножество, называемое выборкой или выборочной совокупностью. Во многих прикладных задачах генеральная совокупность может существовать лишь теоретически. Объемом совокупности (генеральной или выборочной) называют число ее элементов.

Числовые значения x_i ($i = 1, \dots, k$) выборки, расположенные в порядке их возрастания:

$$x_1, x_2, \dots, x_k,$$

где $x_i \leq x_{i+1}$ ($i = 1, \dots, k$), называют вариационным рядом, а сами значения x_i — вариантами.

Если вариационный ряд записан в виде

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_k \\ n_1 & n_2 & \dots & n_k \end{pmatrix}, \quad (11.12)$$

где n_i – частота появления значения x_i и $\sum_{i=1}^k n_i = n$, или

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_k \\ w_1 & w_2 & \dots & w_k \end{pmatrix},$$

где $w_i := \frac{n_i}{n}$ – относительная частота появления значения x_i , то говорят, что задано статистическое распределение.

Эмпирической функцией распределения называется функция

$$F^*(x) := \frac{n_x}{n},$$

где n_x – число вариантов, меньших x ; n – объем выборки.

Эта функция обладает следующими свойствами:

- 1) $0 \leq F^*(x) \leq 1$;
- 2) $F^*(x)$ – неубывающая функция;
- 3) если a – наименьшее, а b – наибольшее значение варианты, то $F^*(x) = 0$ при $x \leq a$, $F^*(x) = 1$ при $x \geq b$;
- 4) $F^*(x)$ – функция, непрерывная слева в точках x_i ($i = 1, \dots, k$).

Пример. По статистическому распределению выборки

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 4 \\ 12 & 18 & 30 \end{pmatrix}$$

построить эмпирическую функцию распределения.

Решение. Найдем объем выборки: $12 + 18 + 30 = 60$. Наименьшее значение варианты равно 1, следовательно, $F^*(x) = 0$ при $x \leq 1$.

Значения $x < 2$, а именно $x_1 = 1$, наблюдались 12 раз. Поэтому

$$F^*(x) = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ при } x \in (1; 2].$$

Значения $x < 4$, а именно $x_1 = 1$, $x_2 = 2$, наблюдались $12 + 18 = 30$ раз.

Поэтому

$$F^*(x) = \frac{30}{60} = 0,5 \text{ при } x \in (2; 4]$$

Так как $x = 4$ – наибольшее значение варианты, то

$$F^*(x) = 1 \text{ при } x > 4.$$

Значит,

$$F^*(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \in (-\infty; 1]; \\ 0,2 & \text{при } x \in (1; 2]; \\ 0,5 & \text{при } x \in (2; 4]; \\ 1 & \text{при } x \in (4; +\infty]. \end{cases}$$

График $F^*(x)$ см. на рис. 11.6.

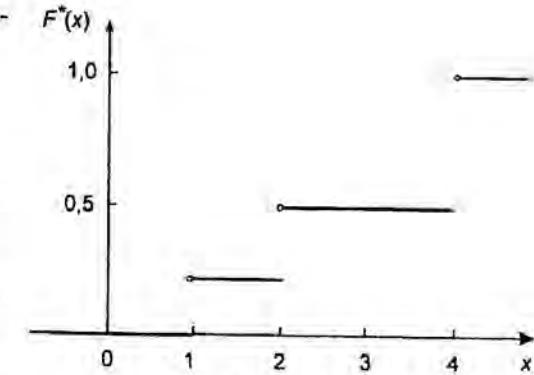


Рис. 11.6

Выборочное среднее

Выборочным средним выборки x_1, x_2, \dots, x_n объемом n (с. в. x) называется величина:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

или

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n n_i x_i,$$

если выборка имеет вид (11.12).

Выборочная дисперсия

(смещенная, состоятельная оценка дисперсии)

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\bar{x})^2.$$

Исправленная выборочная дисперсия

(несмещенная, состоятельная оценка дисперсии)

$$(s^*)^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2.$$

Пример. По статистическому распределению выборки

$$\begin{pmatrix} 3,26 & 3,28 & 3,30 & 3,32 \\ 1 & 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

(первая строка матрицы содержит значения x_i – варианты, а вторая – частоты появления значения x_i) найти выборочное среднее \bar{x} , выборочную дисперсию s^2 , исправленную выборочную дисперсию $(s^*)^2$ и выборочное среднее квадратическое отклонение s .

Решение.

$$\bar{x} = \frac{1}{6}(3,26 + 2 \cdot 3,28 + 2 \cdot 3,30 + 3,32) = 3,29;$$

$$s^2 = \frac{1}{6}(3,26^2 + 3,28^2 + 3,30^2 + 3,32^2) - (3,29)^2 = 2,3 \cdot 10^{-4};$$

$$(s^*)^2 = \frac{1}{5}(3 \cdot 0,03^2 + 3 \cdot 0,01^2) = 4,4 \cdot 10^{-4}; s = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-4}} = 1,5 \cdot 10^{-2}.$$

Распределения Пирсона и Стьюдента

Распределением Пирсона (или распределением χ^2) с n степенями свободы называется распределение, которым обладает с. в.

$$\chi^2 := \xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots + \xi_n^2,$$

где $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ – независимые с. в., обладающие нормальным распределением с параметрами $a=0$ и $\sigma=1$.

Пусть из генеральной совокупности, обладающей нормальным распределением с параметрами a и σ , сделана выборка объемом n , то статистическая оценка $\frac{(n-1)D_n^*}{\sigma^2}$, как с. в., обладает, согласно определению, распределением Пирсона с $n-1$ степенями свободы, так как

$$\frac{(n-1)D_n^*}{\sigma^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^2,$$

где каждое слагаемое в последней сумме обладает нормальным распределением с параметрами $a=0$ и $\sigma=1$.

Распределением Стьюдента (или *t-распределением*)* с n степенями свободы называется распределение, которым обладает с. в.

$$t := \frac{\xi}{\sqrt{\frac{1}{n}\chi_n^2}}, \quad (11.13)$$

где ξ – нормально распределенная с. в. с параметрами $a=0$ и $\sigma=1$.

*Стьюдент – псевдоним английского статистика Госсета, предложившего *t*-распределение в 1908 г.

Пусть из генеральной совокупности, обладающей нормальным распределением с параметрами a и σ , произведена выборка объемом n . Тогда статистическая оценка $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ будет также обладать нормальным рас-

пределением с параметрами a и $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, а статистическая оценка $\frac{(\bar{x}-a)\sqrt{n}}{\sigma}$ – с параметрами $a=0$ и $\sigma=1$. Если теперь по результатам выборки объемом n построить, согласно формуле (11.13), статистическую оценку

$$T^* = \frac{(\bar{x}-a)\sqrt{n}}{\sigma \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{(\bar{x}-a)\sqrt{n}}{\sqrt{D_n^*}},$$

то она, как с. в., обладает распределением Стьюдента с $n-1$ степенями свободы. Принципиально, что эта с. в. не содержит неизвестного параметра генеральной совокупности σ .

Доверительный интервал. Доверительная вероятность

Оценка α^* неизвестного параметра α , определяемая одним числом, называется *точечной*. Такая оценка может приводить к грубым ошибкам. Поэтому применяют интервальные оценки.

Оценка, определяемая двумя числами – концами интервала, называется *интервальной*.

Доверительной вероятностью (или *надежностью*, или *коэффициентом доверия*) оценки α^* неизвестного параметра α называется вероятность γ , с которой осуществляется неравенство $|\alpha^* - \alpha| < \delta$, где δ – *точность оценки*, т. е.

$$P(|\alpha^* - \alpha| < \delta) = \gamma, \text{ или } P(\alpha^* - \delta < \alpha < \alpha^* + \delta) = \gamma.$$

Эта формула означает следующее: вероятность того, что интервал $(\alpha^* - \delta; \alpha^* + \delta)$ покрывает неизвестный параметр α , равна γ .

Интервал $(\alpha^* - \delta; \alpha^* + \delta)$, который заключает в себе неизвестный параметр α с заданной надежностью γ , называется *доверительным интервалом*.

1. Если генеральная совокупность обладает нормальным распределением с известным средним квадратическим отклонением σ и неизвестным математическим ожиданием a , то

$$P\left(\bar{x} - \frac{\sigma t}{\sqrt{n}} < a < \bar{x} + \frac{\sigma t}{\sqrt{n}}\right) = \gamma,$$

где $\delta = \frac{\sigma t}{\sqrt{n}}$, и

$$2\Phi(t) = \gamma, \quad (11.14)$$

где $\Phi(t)$ – функция Лапласа (см. с. 301).

Значение γ выбирается исходя из смысла задачи, а число t находится по формуле (11.14) при помощи значений функции Лапласа.

Пример. Пусть генеральная совокупность обладает нормальным распределением с известным средним квадратическим отклонением $\sigma = 3$. Найти доверительный интервал для оценки неизвестного математического ожидания a по выборочному среднему $\bar{x} = 4,0$, если объем выборки $n = 36$ и задана надежность $\gamma = 0,95$.

Решение. Из уравнения $2\Phi(t) = 0,95$ найдем t , использовав таблицы значений функции Лапласа: $t = 1,96$ (см. приложение 5). Зная t , находим точность оценки: $\delta = \frac{t\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{1,96 \cdot 3}{\sqrt{36}} = 0,98$.

Значит, доверительный интервал имеет вид

$$(\bar{x} - 0,98; \bar{x} + 0,98), \text{ или } (3,02; 4,98).$$

Итак, с надежностью 0,95 неизвестный параметр a покрывается доверительным интервалом $(3,02; 4,98)$.

2. Пусть генеральная совокупность обладает нормальным распределением с *неизвестным* средним квадратическим отклонением. Тогда для построения доверительного интервала для неизвестного математического ожидания a следует использовать такую с. в., распределение которой не содержало бы неизвестного параметра σ . Такой является с. в., распределенная по закону Стьюдента с $n-1$ степенью свободы. В этом случае доверительный интервал для математического ожидания имеет вид

$$\left(\bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n-1}}; \bar{x} + t \frac{s}{\sqrt{n-1}}\right),$$

где s^2 – выборочная дисперсия; t удовлетворяет условию $P(|t_{n-1}| < t) = \gamma$; t_{n-1} – с. в., распределенная по закону Стьюдента с $n-1$ степенью свободы, или

$$\left(\bar{x} - t \frac{s^*}{\sqrt{n}}; \bar{x} + t \frac{s^*}{\sqrt{n}}\right) \quad (11.15)$$

где $(s^*)^2$ – исправленная выборочная дисперсия; n – объем выборки.

Пример. Из генеральной совокупности, распределенной по нормальному закону, сделана выборка объемом $n = 10$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 3 & 5 & 6 & 7 \\ 1 & 2 & 1 & 3 & 3 \end{pmatrix}$$

Оценить неизвестное математическое ожидание a при помощи доверительного интервала с надежностью $\gamma = 0,95$.

Решение. Найдем сначала

$$\bar{x} = \frac{0 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 5 \cdot 1 + 6 \cdot 3 + 7 \cdot 3}{10} = \frac{50}{10} = 5;$$

$$s^2 = \frac{1}{10}(2 \cdot 9 + 1 \cdot 25 + 3 \cdot 36 + 3 \cdot 49) - 25 = 4,8; s = \sqrt{4,8} \cong 2,19.$$

Пользуясь таблицей значений t для распределения Стьюдента (см. приложение 6), находим $t = 2,26$. Значит,

$$t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 2,26 \frac{2,19}{\sqrt{9}} \cong 1,65.$$

Найдем теперь границы доверительного интервала

$$\bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 5 - 1,65 = 3,35; \bar{x} + t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 5 + 1,65 = 6,65.$$

Итак, неизвестный параметр a с надежностью $\gamma = 0,95$ покрывается интервалом $(3,35; 6,65)$.

Распределение F Фишера – Сnedекора

Пусть ξ и η – неизвестные с. в., распределенные по закону χ^2 с соответствующими степенями свободы k_1 и k_2 . Тогда с. в.

$$F := \frac{\frac{\xi}{k_1}}{\frac{\eta}{k_2}}$$

имеет распределение, которое называется распределением F Фишера – Сnedекора со степенями свободы k_1 и k_2 .

Этим распределением пользуются в том случае, когда необходимо сравнить две с. в., обладающие распределением χ^2 . Например, при сравнении двух несмешанных дисперсий s_X^2 и s_Y^2 .

Задачи

1. При многократном анализе на содержание SiO_2 в образце силиката установлено, что случайная величина (содержание SiO_2) подчинена нормальному закону с параметрами $\sigma = 0,7$ и $a = 68,4$

Найти вероятность того, что результат единичного анализа не выпадет за пределы интервала $(67,1; 69,7)$.

Решение. Так как с. в. подчиненациальному закону, то воспользуемся формулой

$$P(a < x < \beta) = \Phi\left(\frac{\beta - a}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a - a}{\sigma}\right),$$

т. е.

$$\begin{aligned} P(67,1 < [\text{SiO}_2] < 69,7) &= \Phi\left(\frac{69,7 - 68,4}{0,7}\right) - \Phi\left(\frac{67,1 - 68,4}{0,7}\right) = \\ &= 2\Phi\left(\frac{1,3}{0,7}\right) = 2\Phi(1,9) = 2 \cdot 0,4713 = 0,9426. \end{aligned}$$

2. Среднее значение из ряда многократных анализов на содержание вещества A в смеси равно 58,4. Среднее квадратическое отклонение генеральной совокупности равно 0,6 %. Найти вероятность того, что результат единичного анализа не превысит 60 %.

Решение. Поскольку нижний предел возможных значений результатов анализа не ограничен, то в их число попадают все значения, меньше среднего. Вероятность попадания результатов в этот интервал равна значению функции Лапласа $\Phi(+\infty) = 0,5$. Кроме того, к этой величине следует прибавить вероятность попадания результатов анализа в интервал $(58,4; 60)$ %, т. е.

$$P(58,4 < [A] < 60) = \Phi\left(\frac{60 - 58,4}{0,6}\right) = \Phi(2,66) = 0,495.$$

Значит, $P([A] < 60\%) = 0,5 + 0,495 = 0,995$.

3. Генеральный стандарт (среднее квадратическое отклонение) определения марганца в стали равен 0,08 %. Десять измерений на содержание марганца в стали дали следующие результаты: 0,87; 1,70; 0,90; 2,10; 1,60; 1,90; 1,72; 1,50; 1,08; 1,81 (%). Построить доверительный интервал для среднего значения на уровне значимости в 95 %.

Решение. Из условия задачи следует, что

$$P(|x - a| < \delta) = 2\Phi\left(\frac{\delta}{\sigma}\right) = 0,95.$$

Отсюда $\Phi\left(\frac{\delta}{\sigma}\right) = 0,475$ и по таблице (см. приложение 5) значений функции Лапласа находим $\delta/\sigma = 1,97$ или $\delta = 1,97 \cdot 0,08 \cong 0,16$.

Найдем теперь

$$\bar{x} = \frac{1}{10}(0,87 + 1,70 + 0,90 + 2,10 + 1,60 + 1,90 + 1,72 + 1,50 + 1,08 + 1,81) = 1,52$$

и вычислим $\bar{x} - \delta = 1,52 - 0,16$ и $\bar{x} + \delta = 1,52 + 0,16$. Следовательно, искомый интервал имеет вид $(1,68; 1,36)$ %.

4. Среднее содержание примеси x в основном веществе по данным 6 анализов равно 0,41%; среднее генеральной совокупности равно 0,03 %. Найти вероятность того, что среднее значение 6 анализов не выпадет из заданного интервала 0,38–0,43 %.

Решение. Рабочая формула задачи:

$$P(a < \bar{x} < \beta) = \Phi\left(\frac{\beta - a}{\sigma(\bar{x})}\right) - \Phi\left(\frac{a - a}{\sigma(\bar{x})}\right),$$

$$\text{где } a = 0,41, \sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,03}{\sqrt{6}} \cong 0,012.$$

Искомая вероятность

$$P(0,38 < \bar{x} < 0,43) = \Phi(1,7) + \Phi(2,5) = 0,4554 + 0,4938 \cong 0,95.$$

5. Жесткость воды определяется комплексометрическим методом. Стандарт единичного определения равен 0,075. Рассчитать, какое количество параллельных анализов следует провести, чтобы при определении жесткости воды на уровнях 5–10 единиц жесткости коэффициент вариации $K(\bar{x}) := \frac{\sigma(\bar{x})}{\bar{x}} \cdot 100\%$ не превышал 0,5 %.

Решение. Средние квадратические генеральной совокупности и выборки связаны соотношением $\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, где n – объем выборки. Отсюда

$$n = \left(\frac{\sigma}{\sigma(\bar{x})}\right)^2, \quad (11.16)$$

где $\sigma = 0,075$.

Среднее квадратическое выборки выражим через коэффициент вариации $K(\bar{x})$:

$$\sigma(\bar{x}) = \frac{K(\bar{x}) \cdot \bar{x}}{100\%}, \text{ где по условию задачи } K(\bar{x}) \leq 0,5\% \text{ и } \bar{x} \in [5; 10]. \text{ Поэтому для}$$

уровня в 5 единиц жесткости $\sigma(\bar{x}_1) \leq \frac{0,5 \cdot 5}{100} = 0,025$, а для уровня в 10 единиц жесткости $\sigma(\bar{x}_2) \leq \frac{0,5 \cdot 10}{100} = 0,05$. По формуле (11.16) находим

$$n_1 \geq \left(\frac{0,075}{0,025}\right)^2 = 9; n_2 \geq \left(\frac{0,075}{0,05}\right)^2 = (1,5)^2 = 2,25.$$

Следовательно, для достижения заданного уровня воспроизводимости следует производить 9 параллельных анализов (для уровня жесткости 5 единиц) или 3 параллельных анализа (для уровня жесткости 10 единиц).

6. Среднее содержание примеси в веществе A при 6 анализах равно 3,11 %, а выборочный стандарт составляет 0,09 %. Построить доверительный интервал для среднего и единичного результатов анализа, отвечающий 95 % доверительной вероятности.

Решение. Поскольку σ генеральной совокупности неизвестно, воспользуемся формулой (11.15) для нахождения доверительного интервала. По таблице (см. приложение 6) находим коэффициент Стьюдента t , соответствующий 5 степеням свободы и вероятности 0,95, т. е. $t = 2,57$, и подставляем его в формулу (11.15):

$$\left(3,11 - 2,57 \frac{0,09}{\sqrt{2,24}}, 3,11 + 2,57 \frac{0,09}{\sqrt{2,24}} \right),$$

или окончательно

$$(3,07; 3,15).$$

Чтобы построить доверительный интервал для единичного анализа, воспользуемся формулой

$$\left(\bar{x} - t \frac{s^*}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t \frac{s^*}{\sqrt{n}} \right),$$

где $n = 1$, а $s^* = \frac{n}{n-1}s = \frac{6}{5}0,09 \cong 0,11$.

Значит, доверительный интервал составит $(3,11 - 2,57 \cdot 0,11; 3,11 + 2,57 \cdot 0,11)$, или $(2,83; 3,39)$.

7. При определении содержания углерода в органическом веществе измерения повторялись 6 раз и при этом получены следующие результаты (%): 45,40; 45,0; 45,10; 45,30; 45,29; 45,71. Определить вероятность того, что отклонение среднего значения не превышает 0,25 %.

Решение. Найдем

$$\bar{x} = \frac{1}{6}(45,40 + 45,0 + 45,10 + 45,30 + 45,29 + 45,71) = 45,30;$$

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}^2 = \frac{12312,84}{6} - (45,30)^2 = 0,05; s = \sqrt{0,05} \cong 0,22.$$

Учитывая, что объем выборки мал для нахождения требуемой величины с помощью нормального распределения, воспользуемся распределением Стьюдента:

$$P\left(\frac{|\bar{x} - a| \sqrt{n-1}}{s} \leq t\right) = \gamma,$$

или

$$P\left(|\bar{x} - a| \leq t \frac{s}{\sqrt{n-1}}\right) = \gamma,$$

где

$$t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 0,25, \text{ или } t = \frac{\sqrt{5} \cdot 0,25}{0,22} \cong \frac{2,24 \cdot 0,25}{0,22} \cong 2,54.$$

В таблице для распределения Стьюдента (см. приложение 6) для степеней свободы 5 величины $t = 2,54$ не значится. Поэтому применим метод линейной интерполяции, в основе которого лежит построение прямой линии, проходящей через две точки $(2,02; 0,90)$ и $(2,57; 0,95)$:

$$\frac{2,54 - 2,02}{2,57 - 2,02} = \frac{y - 0,90}{0,95 - 0,90},$$

откуда $y = 0,047 + 0,90 = 0,947$, т. е. искомая вероятность равна 0,947.

8. Семикратное измерение концентрации раствора дало следующие результаты: 2,86; 2,85; 2,90; 2,85; 2,90; 2,86; 2,84. Найти вероятность того, что отклонение от среднего по указанным значениям будет не менее 0,03.

Решение. Результаты семикратного измерения будем рассматривать как выборку объемом $n = 7$ из генеральной совокупности, распределенной нормально. Поскольку объем выборки мал, для нахождения требуемой вероятности воспользуемся распределением Стьюдента:

$$P\left(\frac{|\bar{x} - a| \sqrt{n-1}}{s} < t\right) = \gamma,$$

откуда

$$P\left(\frac{|\bar{x} - a| \sqrt{n-1}}{s} \geq t\right) = 1 - \gamma$$

(как вероятность противоположного события), или

$$P\left(|\bar{x} - a| \geq t \frac{s}{\sqrt{n-1}}\right) = 1 - \gamma.$$

$$\text{По условию задачи } t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 0,03, \text{ или } t = \frac{0,03 \sqrt{6}}{s}.$$

По выборке найдем $s^2 = \frac{1}{7} \cdot 57,49 - 8,21 = 5,1 \cdot 10^{-4}$ и $s = 2,26 \cdot 10^{-2}$. Затем вычислим

$$t = \frac{0,03 \cdot 2,45}{2,26 \cdot 10^{-2}} \cong 3,25.$$

По таблице значений t для распределения Стьюдента (см. приложение 6) находим, что $0,98 < \gamma < 0,99$. Отсюда следует, что искомая вероятность не превышает 0,02.

9. Пусть шестикратное измерение величины pH раствора дало следующие значения: 3,26; 3,28; 3,30; 3,28; 3,32; 3,30. Найти доверительный интервал для оценки математического ожидания с заданной надежностью $\gamma = 0,99$.

Решение. В силу малого объема выборки $n = 6$ воспользуемся распределением Стьюдента:

$$P\left(\frac{(|\bar{x} - a| \sqrt{n-1})}{s} < t\right) = 0,99,$$

или

$$P\left(\bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n-1}} < a < \bar{x} + t \frac{s}{\sqrt{n-1}}\right) = 0,99.$$

По таблице значений t для распределения Стьюдента (см. приложение 6) находим $t = 4,03$.

По результатам выборки находим \bar{x} и s :

$$\bar{x} = \frac{1}{6}(3,26 + 2 \cdot 3,28 + 2 \cdot 3,30 + 3,32) = 3,29;$$

$$s^2 = \frac{1}{6}(0,03^2 + 2 \cdot 0,01^2 + 2 \cdot 0,01^2 + 0,03^2) = 3,7 \cdot 10^{-4}, s = 1,92 \cdot 10^{-2}.$$

Значит,

$$t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 4,03 \cdot \frac{1,92 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} \approx 0,03$$

и

$$\bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 3,29 - 0,03 = 3,26, \bar{x} + t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 3,29 + 0,03 = 3,32.$$

Поэтому $3,26 < a < 3,32$.

10. По данным предыдущей задачи найти вероятность того, что отклонение среднего и единичного значений pH от математического ожидания составляет не менее 0,02.

Решение. Так как

$$P\left(|\bar{x} - a| < t \frac{s}{\sqrt{n-1}}\right) = \gamma,$$

то для данной задачи

$$P\left(|\bar{x} - a| \geq t \frac{s}{\sqrt{n-1}}\right) = 1 - \gamma,$$

$$\text{где } t \frac{s}{\sqrt{n-1}} = 0,02. \text{ Отсюда } t = \frac{0,02 \cdot \sqrt{5}}{1,92 \cdot 10^{-2}} \approx 2,33.$$

По таблице значений t для распределения Стьюдента (см. приложение 6) нет значения вероятности для $t = 2,33$ при степени свободы $n-1 = 5$. Поэтому, применив метод линейной интерполяции, найдем неизвестную вероятность из уравнения прямой линии, проходящей через две точки $(0,90; 2,02)$ и $(0,95; 2,57)$:

$$\frac{x - 0,90}{0,95 - 0,90} = \frac{y - 2,02}{2,57 - 2,02},$$

где $y = 2,33$; $x = \gamma$.

$$\text{Отсюда } \gamma - 0,90 = \frac{0,05 \cdot 0,31}{0,55} \approx 0,03 \text{ и } \gamma = 0,93.$$

Значит, искомая вероятность $P(|\bar{x} - a| \geq 0,02) = 1 - 0,93 = 0,07$.

Найдем теперь

$$P(|x_i - a| \geq 0,02).$$

Для этого воспользуемся формулой (11.15), где $n = 1$. Поэтому $ts^* = 0,02$, где

$$(s^*)^2 = \frac{1}{5}(0,03^2 + 4 \cdot 0,01^2 + 0,03^2) \approx 4,4 \cdot 10^{-4}; s^* \approx 2,1 \cdot 10^{-2}.$$

$$\text{Значит, } t = \frac{0,02}{2,1 \cdot 10^{-2}} = \frac{2}{2,1} \approx 0,95.$$

В таблице значений t для распределения Стьюдента (см. приложение 6) нет значения вероятности для $t = 0,95$ при степени свободы $n-1 = 5$. Поэтому, применив метод линейной интерполяции, найдем неизвестную вероятность из уравнения прямой линии, проходящей через две точки с координатами $(0,5; 0,56)$ и $(0,8; 1,48)$:

$$\frac{x - 0,5}{0,8 - 0,5} = \frac{y - 0,56}{1,48 - 0,56},$$

где $y = 0,95$, $x = \gamma$.

Отсюда

$$\gamma - 0,5 = \frac{0,39 \cdot 0,3}{0,92} \approx \frac{0,1}{8} \approx 0,01 \text{ и } \gamma = 0,62.$$

Значит,

$$P(|x_i - a| \geq 0,02) = 1 - 0,62 = 0,38.$$

ВЫБРАКОВКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

◆ Процесс химического анализа, как правило, подвержен воздействию случайных факторов и поэтому результат его должен носить вероятностный характер. Следовательно, должна быть указана некоторая минимальная величина вероятности α , означающая, что ошибка определения $\pm \Delta x$ не превзойдет некоторое предельное (критическое) значение x_{kp} . Этую величину α называют *уровнем значимости*.

Основанием для выбора того или иного значения α чаще всего служат соображения практического характера, с учетом которых значение α выбирают из интервала $[0,001; 0,01]$.

• Пусть среди значений концентрации $\{x_1, \dots, x_n\}$, определенных по данным химического анализа, имеется одно или несколько значений x_k, x_l, x_r, \dots ($k, l, r \leq n$), сильно отличающихся от среднего значения \bar{x} .

В этом случае возникает вопрос, не являются ли эти результаты следствием ошибок при проведении анализа. Иными словами, закономерна постановка статистической задачи: в какой мере появление отдельных результатов в выборке оправдано случайным характером распределения ошибок?

Ответ на этот вопрос зависит от двух факторов: от характера распределения значений выборки как случайных величин (нормальное распределение, распределение Стьюдента и т. п.) и от выбора уровня значимости α . Выбор этих факторов зависит от некоторого произвола исследователя-аналитика. В целом узаконено, что при малых выборках ($n < 30$) и при недостаточной информации о генеральной совокупности значения выборки как с. в. считаются распределенными по закону Стьюдента. Выбор же уровня значимости α зависит в большей мере от характера решаемой задачи.

Задача 1. Пусть из генеральной совокупности, обладающей нормальным распределением и известным средним квадратическим отклонением $\sigma = 0,07$, произведена выборка объемом $n = 6$:

$$\{1,73; 1,80; 1,99; 1,70; 1,85; 1,37\}.$$

Найти среднее значение \bar{x} этой выборки и, выбрав уровень значимости $\alpha = 0,003$, определить, какие из значений выборки подлежат выбраковке.

$$\text{Решение. } \bar{x} = \frac{1}{6}(1,73 + 1,80 + 1,99 + 1,70 + 1,85 + 1,37) = 1,74.$$

Так как уровень значимости равен 0,003, то доверительная вероятность P будет равна $1 - 0,003 = 0,997$. При такой доверительной вероятности можно воспользоваться правилом трех сигм и в качестве точности оценки взять $3\sigma = 3 \cdot 0,07 = 0,21$. Это значит, что для любого значения выборки должно выполняться

$$P(|\bar{x} - x_i| < 3\sigma) = 0,997,$$

т. е.

$$|\bar{x} - x_i| < 0,21.$$

Следовательно, выбросами можно считать те значения выборки, для которых нарушается последнее неравенство.

Таким образом, должны быть выбракованы два значения: $x_3 = 1,99$ и $x_6 = 1,37$. В этом случае первоначальное среднее значение $\bar{x}_6 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 x_i$ следует заменить на $\bar{x}_4 = \frac{1}{4}(1,73 + 1,80 + 1,70 + 1,85) = 1,77$.

Задача 2. При определении концентрации вещества получены следующие результаты x_i для 10 параллельных проб (табл. 11.1).

Таблица 11.1

i	x_i	$\Delta x_i = \bar{x} - x_i$	i	x_i	$\Delta x_i = \bar{x} - x_i$
1	5,53	-0,04	6	5,48	+0,01
2	5,50	-0,01	7	5,43	+0,06
3	5,43	+0,06	8	5,75	-0,26
4	5,38	+0,11	9	5,53	-0,04
5	5,49	0,00	10	5,38	+0,11

Провести выбраковку результатов анализа, задав уровень значимости $\alpha = 0,05$.

Решение. Найдем сначала $\bar{x}_{10} = 5,49$ и вычислим Δx_i (см. табл. 11.1). Затем вычислим исправленную выборочную дисперсию

$$(s^*)^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2 \cong 1,13 \cdot 10^{-2}$$

и среднее квадратическое отклонение $s^* = 1,06 \cdot 10^{-1}$. Задавшись уровнем значимости $\alpha = 0,05$ при объеме выборки $n = 10$, найдем (см. приложение

$$4) t_{kp} = 2,26. \text{ Тогда } \Delta x_i = t_{kp} \cdot s^* = 2,26 \cdot 1,06 \cdot 10^{-1} \cong 0,24.$$

Следовательно, все значения x_i , лежащие за пределами интервала

$$\bar{x} \pm \Delta x_i = 5,49 \pm 0,24, \text{ или } (5,25; 5,73),$$

подлежат выбраковке. К числу таких значений принадлежит результат $x_8 = 5,75$.

Значит, этот результат не следует принимать во внимание при вычислении \bar{x} и дисперсии $(s^*)^2$.

Поэтому оценки для среднего, выборочной дисперсии и среднего квадратического отклонения изменятся:

$$\bar{x}_9 = 5,46; (s_9^*)^2 = 0,435 \cdot 10^{-2} = 4,35 \cdot 10^{-3}; s_9^* = 0,66 \cdot 10^{-1} = 0,066.$$

Статистическая проверка статистических гипотез

В ряде задач, возникающих при обработке результатов эксперимента, необходимо на основе известных реализаций (результатов выборки, наблюдаемого значения x_0 и т. п.) получить ответ на вопрос, обладает ли та или иная с. в. определенным свойством. Поскольку число реализаций почти всегда ограничено (или мало) и сам результат реализации подвержен влиянию случайных факторов, ответ на этот вопрос неизбежно содержит случайности и должен носить вероятностный характер. Поэтому предположение о том, что рассматриваемая с. в. обладает некоторым свойством, будем называть *статистической гипотезой*.

Гипотез может быть несколько, среди них выделяют: H_0 – основную (или нулевую) и H_λ , где $\lambda = 1, 2, \dots$ – альтернативные (или конкурирующие).

Выдвинутая гипотеза может быть верной или неверной и поэтому возникает необходимость ее проверки статистическими методами. В итоге этой проверки в двух случаях может быть принято неверное решение. Эти случаи называют ошибками первого и второго рода.

Ошибка первого рода: отвергнута верная гипотеза.

Ошибка второго рода: принята неверная гипотеза.

Вероятность совершить ошибку первого рода обозначают через α и называют *уровнем значимости*. Наиболее часто уровень значимости принимают равным 0,05; 0,01; 0,001. Основанием для выбора того или иного значения α могут служить соображения практического характера (прежде всего, уровень ответственности анализа).

Пусть для данной с. в. известна плотность вероятности $p(x)$, график которой представлен на рис. 11.7, и пусть

$$\alpha = \int_{x_{kp}}^{+\infty} p(x)dx,$$

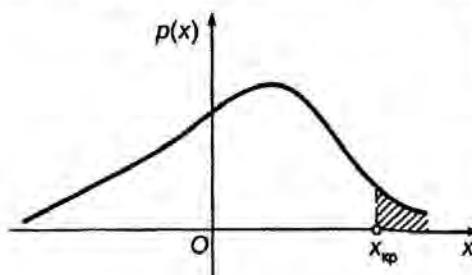


Рис. 11.7

где x_{kp} означает точку, которая отделяет *критическую область* от *области принятия гипотезы*.

Тогда интервал $S = (x_{kp}; +\infty)$ называют *правосторонней критической областью*, а интервал $(-\infty; x_{kp})$ – *областью принятия гипотезы*. Если

$$\alpha = \int_{-\infty}^{x_{kp}} p(x)dx$$

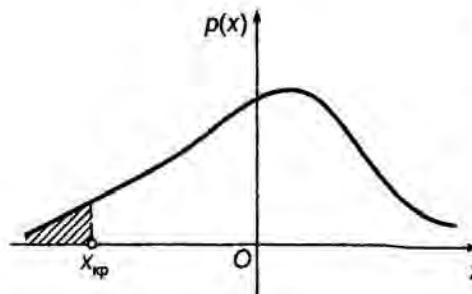


Рис. 11.8

(рис. 11.8), то интервал $S = (-\infty; x_{kp})$ называют *левосторонней критической областью*, а интервал $(x_{kp}; +\infty)$ – *областью принятия гипотезы*.

Таким образом, критическая область – это множество реализаций случайных величин, при которых гипотеза H_0 отвергается. Точка x_{kp} , которая разделяет критическую область S и область принятия гипотезы, называется *критической точкой*.

Одностороннюю критическую область следует использовать в том случае, если имеются веские основания для утверждения о том, что независимо от конкретного значения реализации с. в. попадание ее в противоположную область или невозможно, или не имеет практического значения. В противном случае уровень значимости α численно равен сумме заштрихованных площадей на рис. 11.9, а соответствующая критическая область называется *двухсторонней*.

Для построения критической области следует найти критическую точку x_{kp} , задавшись предварительно уровнем значимости α . Это значит, что следует:

а) решить уравнение

$$\int_{x_{kp}}^{+\infty} p(x)dx = \alpha$$

и найти x_{kp} , если требуется построить правостороннюю критическую область;

б) решить уравнение

$$\int_{-\infty}^{x_{kp}} p(x)dx = \alpha$$

и найти x_{kp} , если требуется построить левостороннюю критическую область.

СРАВНЕНИЕ ДВУХ ДИСПЕРСИЙ НОРМАЛЬНОЙ ГЕНЕРАЛЬНОЙ СОВОКУПНОСТИ

- На практике задача сравнения дисперсий возникает, когда требуется сравнить два объекта, например, сопоставить точность приборов, оценить равносильность методов и т. п. Предпочтение отдается тому объекту, который обеспечивает наименьшее рассеяние результатов исследования, т. е. наименьшую дисперсию.

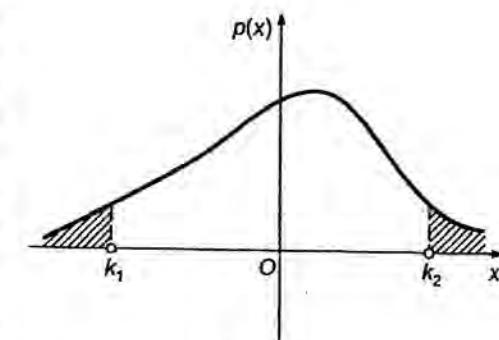


Рис. 11.9

• Пусть генеральные совокупности X и Y распределены нормально. По независимым выборкам n_1 и n_2 , извлеченным соответственно из этих совокупностей, найдем исправленные выборочные дисперсии s_X^2 и s_Y^2 . По исправленным дисперсиям при заданном уровне значимости α проверить основную (или нулевую) гипотезу H_0 , состоящую в том, что генеральные дисперсии рассматриваемых совокупностей X и Y равны между собой:

$$H_0: D(X) = D(Y).$$

В качестве критерия проверки основной гипотезы о равенстве генеральных дисперсий примем отношение большей исправленной дисперсии к меньшей, т. е. случайную величину

$$F := \frac{s_6^2}{s_m^2},$$

которая обладает распределением Фишера-Сnedекора с соответствующими степенями свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$.

Критическая область строится в зависимости от конкурирующей гипотезы.

Рассмотрим случай, когда основная гипотеза $H_0: D(X) = D(Y)$, а конкурирующая гипотеза $H_1: D(X) > D(Y)$.

В этом случае строят правостороннюю критическую область исходя из требования, чтобы вероятность попадания критерия F в эту область, в предположении справедливости основной гипотезы, была равна принятому уровню значимости:

$$P(F > F_{kp}(\alpha; f_1; f_2)) = \alpha.$$

Критическую точку $F_{kp}(\alpha; f_1; f_2)$ находят по таблице критических точек распределения Фишера-Сnedекора (см. приложение 7), и тогда правосторонняя критическая область определяется неравенством $F > F_{kp}$, а область принятия основной гипотезы – неравенством $F < F_{kp}$.

Обозначим вычисленное по данным выборки отношение большей исправленной дисперсии к меньшей через $F_{набл}$ и сформулируем правило проверки основной гипотезы.

Правило. Для того чтобы при заданном уровне значимости α проверить основную гипотезу $H_0: D(X) = D(Y)$ о равенстве генеральных дисперсий нормальных совокупностей при конкурирующей гипотезе $H_1: D(X) > D(Y)$, надо вычислить отношение большей исправленной дисперсии к меньшей, т. е.

$$F_{набл} = \frac{s_6^2}{s_m^2},$$

и по таблице критических точек распределения Фишера – Сnedекора с учетом заданного уровня значимости α и числом степеней свободы f_1 и f_2 (f_1 – число степеней свободы большей исправленной дисперсии) найти критическую точку F_{kp} .

Если $F_{набл} < F_{kp}$ – нет оснований отвергать основную гипотезу.

Если $F_{набл} > F_{kp}$ – основную гипотезу отвергают.

Задача. Содержание йода в растворе определялось двумя различными методами: титрованием и фотометрически. Результаты анализа сведены в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Метод	Концентрация йода (мM) по результатам параллельных измерений			
	15,2	16,3	16,9	–
Титрование	15,2	16,3	16,9	–
Фотометрия	16,5	15,9	16,6	15,8

Сравнить указанные методы с точки зрения точности результатов.

Решение. Вначале на основании приведенной таблицы определим дисперсии воспроизводимости для параллельных измерений:

$$s_6^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 (x_i - \bar{x})^2}{3-1} = 0,75 \text{ (для первого метода при } f_1 = 2\text{);}$$

$$s_m^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (x_i - \bar{x})^2}{4-1} = 0,16 \text{ (для второго метода при } f_2 = 3\text{).}$$

Для оценки значимости различия между дисперсиями найдем дисперсионное отношение

$$F_{набл} = \frac{s_6^2}{s_m^2} = 4,7$$

и сравним его с табличным значением F_{kp} для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f_1 = 2$ и $f_2 = 3$: $F_{kp} = 9,6$ (см. приложение 7).

Поскольку $F_{набл} < F_{kp}$, то можно сделать вывод, что полученные экспериментальные данные не позволяют считать точность использованных методов значимо различной.

СРАВНЕНИЕ ДВУХ СРЕДНИХ НОРМАЛЬНОЙ ГЕНЕРАЛЬНОЙ СОВОКУПНОСТИ

• Пусть генеральные совокупности X и Y распределены нормально, причем их дисперсии неизвестны, но равны между собой. Тогда можно выдвинуть основную гипотезу $H_0: M(X) = M(Y)$. Другими словами, требуется установить, значимо или незначимо различаются выборочные средние \bar{x} и \bar{y} , найденные по независимым малым выборкам соответственно объемом n и m .

В качестве критерия проверки основной гипотезы в этом случае принимают с. в.

$$T := \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{(n-1)s_X^2 + (m-1)s_Y^2}} \sqrt{\frac{nm(n+m-2)}{n+m}}, \quad (11.17)$$

которая, как доказано, при справедливости основной гипотезы обладает распределением Стьюдента со степенями свободы $f = n+m-2$.

Если заранее неизвестно, что дисперсии генеральных совокупностей равны между собой, то прежде чем сравнивать средние, следует, пользуясь критерием Фишера-Сnedекора, предварительно проверить гипотезу о равенстве генеральных дисперсий.

Критическая область в этом случае строится в зависимости от вида конкурирующей гипотезы. Поэтому рассмотрим следующий случай.

Основная гипотеза $H_0: M(X) = M(Y)$.

Конкурирующая гипотеза $H_1: M(X) > M(Y)$.

В этом случае строят правостороннюю критическую область исходя из требования, что вероятность попадания с. в. T в эту область, в предположении справедливости основной гипотезы, была равна принятому уровню значимости:

$$P(T > t_{kp}) = \alpha.$$

Критическую точку t_{kp} находят по таблице значений распределения Стьюдента (см. приложение 6) с учетом уровня значимости α и числа степеней свободы $f = n+m-2$.

Если $T_{\text{набл}} < t_{kp}$ – нет оснований отвергать основную гипотезу.

Если $T_{\text{набл}} > t_{kp}$ – основную гипотезу отвергают.

Задача. Содержание азота в образце (x %) определялось двумя различными методами. Результаты измерений сведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Методы	Результаты параллельных измерений					\bar{x}
1	9,29	9,38	9,35	9,43	9,36	9,36
2	9,53	9,48	9,61	9,68	9,57	9,57

Проверить, обусловлено ли различие между полученными средними значениями x только случайными ошибками.

Решение. Так как дисперсии генеральных совокупностей неизвестны, то вычислим их по выборке

$$s_m^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (\bar{x} - x_i)^2}{4-1} = 0,0034; \quad s_6^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (\bar{x} - x_i)^2}{5-1} = 0,0078$$

и выдвинем гипотезу о их равенстве.

Для этого вычислим $F_{\text{набл}} = \frac{s_6^2}{s_m^2} = \frac{0,0078}{0,0034} \cong 2,29$ и сравним его с табличным значением F_{kp} для уровня значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $f_1 = f_2 = 3$: $F_{kp} = 9,28$ (см. приложение 7).

Неравенство $F_{\text{набл}} = 2,29 < F_{kp} = 9,28$ свидетельствует об отсутствии значимого различия между дисперсиями обоих методов.

Поэтому средняя квадратическая ошибка измерений может быть оценена следующим образом:

$$s = \sqrt{\frac{s_6^2(n_1-1) + s_m^2(n_2-1)}{(n_1-1)+(n_2-1)}} \cong 0,075,$$

где n_1 и n_2 – число параллельных измерений в каждой серии.

Отсюда можно рассчитать с. в. T по формуле (11.17):

$$T := \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = 3,95$$

и сравнить ее с табличным значением распределения Стьюдента $t(P = 0,95; f = 6) = 2,45$ (см. приложение 6). Поскольку $T = 3,95 > t = 2,45$, то различия между обоями средними значениями оказываются значимыми.

Таким образом, средние значения x различаются сильнее, чем это допустимо с точки зрения возможной случайной ошибки внутри обеих серий выполненных измерений, и по крайней мере одному из использованных методов присуща систематическая погрешность.

ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ О ЗНАЧИМОСТИ ВЫБОРОЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ

• Пусть двухмерная генеральная совокупность $(X; Y)$ распределена нормально. Из этой совокупности извлечена выборка объемом n и по ней вычислен выборочный коэффициент линейной корреляции r_b по формуле

$$r_b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (11.18)$$

который оказался отличным от нуля. Так как выборка отобрана случайно, то нельзя еще заключить, что коэффициент корреляции генеральной совокупности r_f также отличен от нуля. Поэтому возникает необходимость при заданном уровне значимости α проверить основную гипотезу о равенстве нулю генерального коэффициента корреляции $H_0 : r_f = 0$ при конкурирующей гипотезе $H_1 : r_f \neq 0$.

Если основная гипотеза будет отвергнута, то это означает, что выборочный коэффициент корреляции значимо отличается от нуля (иначе говоря, значим), а случайные величины X и Y коррелированы, т. е. связаны линейной зависимостью.

Если основная гипотеза будет принята, то выборочный коэффициент корреляции незначим, а X и Y некоррелированы, т. е. не связаны линейной зависимостью.

• В качестве критерия проверки основной гипотезы в данной задаче можно взять следующую с. в.:

$$T := \frac{r_b \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_b^2}}, \quad (11.19)$$

которая обладает распределением Стьюдента с $f = n - 2$ степенями свободы.

Так как конкурирующая гипотеза имеет вид $r_f \neq 0$, то критическая область – двухсторонняя.

Обозначим значение критерия, вычисленное по данной выборке, через $T_{\text{набл}}$ и сформулируем правило проверки основной гипотезы.

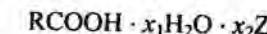
Правило. Для того чтобы при заданном уровне значимости α проверить основную гипотезу $H_0 : r_f = 0$ о равенстве нулю генерального коэффициента корреляции нормальной двухмерной с. в. при конкурирующей гипотезе $H_1 : r_f \neq 0$, необходимо вычислить наблюдаемое значение критерия $T_{\text{набл}}$

по формуле (11.19) и по таблице значений распределения Стьюдента при заданном уровне значимости и числу степеней свободы $f = n - 2$ найти критическую точку $t_{\text{кр}}$ для двухсторонней критической области.

Если $|T_{\text{набл}}| < t_{\text{кр}}$ – нет оснований отвергать основную гипотезу.

Если $|T_{\text{набл}}| > t_{\text{кр}}$ – основную гипотезу отвергают.

Задача. При изучении экстракции карбоновой кислоты RCOOH из водного раствора с использованием неводного экстрагента Z обнаружилось, что этот процесс сопровождается одновременной экстракцией воды (см. табл. 6.3, с. 120). Выяснить, можно ли наблюдающийся транспорт воды рассматривать как следствие образования гидросольватов



Решение. Образование гидросольватов предполагает, что имеет место прямо пропорциональная зависимость между концентрацией карбоновой кислоты и воды, извлекаемых неводной фазой, т. е.

$$C_{\text{RCOOH}} = a + b C_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Коэффициент линейной корреляции для этой зависимости вычислим по формуле (11.18), где

$$n = 8, x_i = C_{\text{H}_2\text{O}}^{(i)}, \bar{x} = \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}, y_i = C_{\text{RCOOH}}^{(i)}, \bar{y} = \bar{C}_{\text{RCOOH}},$$

откуда $r_b = 0,92$.

По выборке объемом $n = 8$, извлеченной из генеральной совокупности, и с учетом $r_b = 0,92$ по формуле (11.19) вычислим

$$T_{\text{набл}} = \frac{0,92 \cdot \sqrt{6}}{\sqrt{1 - 0,92^2}} = \frac{0,92 \cdot 2,45}{0,39} \approx 5,78.$$

При уровне значимости $\alpha = 0,01$ и числу степеней свободы $f = 8 - 2 = 6$ находим по таблице $t_{\text{кр}} = 3,71$ (см. приложение 6).

Так как

$$T_{\text{набл}} \approx 5,77 > t_{\text{кр}} = 3,71,$$

основную гипотезу отвергают. Это значит, что выборочный коэффициент линейной корреляции значим, т. е. предположение о линейной зависимости является статистически обоснованным.

Таким образом, экстракция карбоновой кислоты из водного раствора с использованием неводного экстрагента действительно может сопровождаться образованием гидросольватов.

ПОСТРОЕНИЕ ДОВЕРИТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛА ДЛЯ РЕГРЕССИОННОЙ ПРЯМОЙ

• Пусть две с. в. x и y связаны линейной или близкой к ней корреляционной зависимостью и могут быть описаны регрессионной прямой y на x :

$$y = bx + a.$$

Тогда для нахождения параметров a и b делают выборку объемом N и по ней находят значения этих параметров [10, с. 334–337].

• Следует заметить, что получаемые методом наименьших квадратов величины a и b , вычисление которых можно осуществить по соответствующей программе (см. приложение 3), представляют собой оценку истинных параметров искомой линейной зависимости и, следовательно, характеризуются соответствующими дисперсиями s_a и s_b :

$$s_a^2 = \frac{s_0^2 \sum x_i^2}{N \sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad s_b^2 = \frac{s_0^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad s_0^2 = \frac{1}{N-2} \left(\sum (y_i - \bar{y})^2 - b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2 \right).$$

Неопределенность в оценках a и b свидетельствует о том, что линия регрессии, построенная методом наименьших квадратов, с некоторой достоверной вероятностью будет лежать в пределах границ коридора, определяемого доверительным интервалом для y :

$$a + bx - ts_0 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} < y < a + bx + ts_0 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}},$$

где $t = t(N-2; 1-\alpha)$ – значение распределения Стьюдента с $N-2$ степенями свободы при доверительной вероятности $\gamma = 1-\alpha$, вычисляемое по табл. приложения 6. В случае зависимости вида $y = bx$ (линейная зависимость, экстраполирующаяся в начало координат) выражение для линии регрессии упрощается:

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}, \quad s_b^2 = \frac{s_0^2}{\sum x_i^2}, \quad s_0^2 = \frac{1}{N-1} \left(\sum (y_i - \bar{y})^2 - b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2 \right).$$

Число степеней свободы при этом составит $N-1$.

Задача. Найти предел определения (т. е. минимальную статистически достоверно определяемую концентрацию) для спектрофотометрического метода анализа исходя из линейной калибровочной зависимости

$$D = \varepsilon lc,$$

где D – измеряемая оптическая плотность; ε – молекулярная экстинкция определяемого вещества; l – толщина кюветы; c – концентрация. Калибровочная зависимость получена на основании N измерений оптической плотности при разных концентрациях определяемого вещества.

Решение. Обозначим $b := \varepsilon l$. Наклон b линии регрессии определим методом наименьших квадратов:

$$b = \frac{\sum c_i D_i}{\sum c_i^2}.$$

Доверительный интервал для оптической плотности D_x , соответствующей данной концентрации c_x , при этом составит

$$bc_x - ts_0 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(c_x - \bar{c})^2}{\sum (c_i - \bar{c})^2}} < D_x < bc_x + ts_0 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(c_x - \bar{c})^2}{\sum (c_i - \bar{c})^2}}.$$

Пересечение верхней границей коридора вертикальной оси дает оценку доверительного интервала для оптической плотности в случае холостой пробы (в этом случае $c_x = 0$).

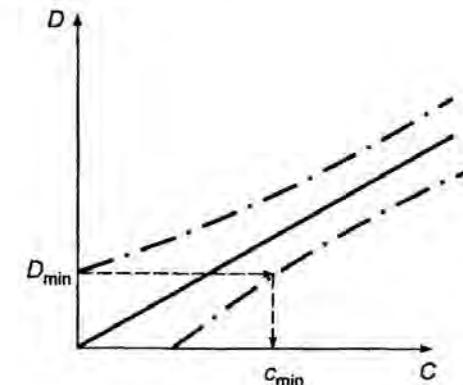


Рис. 11.10
Значение D_{min} (рис. 11.10) составит

$$D_{min} = ts_0 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{c}^2}{\sum (c_i - \bar{c})^2}}.$$

Отсюда c_{\min} (см. рис. 11.10) может быть найдено из следующего уравнения:

$$D_{\min} = bc_{\min} - ts_0 \left(\frac{1}{N} + \frac{c_{\min} - \bar{c}}{\sum_i (c_i - \bar{c})^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

Присутствие любого количества вещества в концентрации меньше c_{\min} не может быть установлено статистически достоверно.

ЛИНЕЙНЫЕ ПРОСТРАНСТВА

Линейное пространство – это одно из основных абстрактных понятий в современной математике. В силу того что критерием изоморфизма линейных пространств является их размерность, а хорошую модель этого понятия дает множество векторов с операцией сложения векторов и умножения вектора на число, линейное пространство часто называют *векторным*.

Определение и примеры

Непустое множество $V = \{x_i\}$ называется *линейным пространством* (ЛП), если выполнены следующие требования.

I. Указано правило, посредством которого $\forall x_i, x_j \in V$ ставится в соответствие элемент $x_k \in V$, называемый суммой этих элементов и обозначаемый

$$x_k = x_i + x_j.$$

II. Указано правило, посредством которого $\forall x_i \in V$ и $\forall \alpha \in R$ ставится в соответствие элемент $x_k \in V$, называемый произведением элемента на число и обозначаемый

$$x_k = \alpha x_i.$$

III. Перечисленные правила подчиняются восьми аксиомам.

1. $x_i + x_j = x_j + x_i, \forall x_i, x_j \in V$ (коммутативность).
2. $(x_i + x_j) + x_k = x_i + (x_j + x_k), \forall x_i, x_j, x_k \in V$ (ассоциативность).
3. Существует нулевой элемент 0 такой, что $\forall x_i \in V$, имеем

$$x_i + 0 = x_i.$$

4. Существует противоположный элемент $-x_i$ такой, что $\forall x_i \in V$, имеем

$$x_i + (-x_i) = 0.$$

5. Особая роль числового множителя 1: $1 \cdot x_i = x_i, \forall x_i \in V$.

6. Ассоциативность относительно числового множителя:

$$\alpha(\beta x_i) = (\alpha\beta)x_i, \forall x_i \in V, \forall \alpha, \beta \in R.$$

7. Дистрибутивность относительно суммы числовых множителей:

$$(\alpha + \beta)x_i = \alpha x_i + \beta x_i, \forall x_i \in V, \forall \alpha, \beta \in R.$$

8. Дистрибутивность относительно суммы элементов пространства:

$$\alpha(x_i + x_j) = \alpha x_i + \alpha x_j, \forall x_i, x_j \in V, \alpha \in R.$$

Примеры. 1. Множество векторов $V = \{\bar{x}_i\}$ с операцией сложения двух векторов и операцией умножения вектора на число образует линейное (векторное) пространство.

2. Множество матриц $V = \{A_i\}$ размера $m \times n$ (m, n – фиксированы) с известной операцией сложения двух матриц и операцией умножения матрицы на число образует линейное пространство.

3. Множество матриц *произвольного* размера с известной операцией сложения двух матриц и операцией умножения матрицы на число не может образовать ЛП, так как не выполняется в этом случае требование I.

4. Множество многочленов $V = \{P_k(x)\}$ степени k ($0 \leq k \leq m$) с операциями сложения многочленов и умножения на число образует ЛП.

5. Множество многочленов фиксированной степени с операциями сложения многочленов и умножения на число не может образовать ЛП, так как сложение двух многочленов одного и то же порядка может дать в результате многочлен более низкого порядка. В этом случае не выполняется требование I.

Часто элементы ЛП называют векторами, а само ЛП – векторным.

Выражение

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \bar{x}_i,$$

где числа $\alpha_i \in R$, называется *линейной комбинацией* векторов \bar{x}_i . Если $\alpha_1 = \dots = \alpha_n = 0$, линейную комбинацию называют *тривиальной*.

Базис линейного пространства

Определение 1. Система векторов называется *линейно независимой*, если только тривиальная линейная комбинация их равна нулю.

Пример. Векторы $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$ (см. с 29) линейно независимы, так как

$$\alpha_1 \bar{i} + \alpha_2 \bar{j} + \alpha_3 \bar{k} = \bar{0}$$

лишь тогда, когда $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$.

Определение 2. Система векторов называется *линейно зависимой*, если существует нетривиальная линейная комбинация этих векторов, равная нулю.

Пример. Два коллинеарных вектора \bar{x}_1 и \bar{x}_2 линейно зависимы, так как из равенства

$$\bar{x}_1 = \alpha \bar{x}_2,$$

где α – некоторое действительное число, не равное нулю, следует нетривиальная линейная комбинация, которая равна нулю:

$$\bar{x}_1 - \alpha \bar{x}_2 = \bar{0}.$$

Пусть в ЛП существует n линейно независимых векторов, а любая система из $n+1$ вектора – линейно зависима. Тогда число n называют *размерностью* ЛП и обозначают $\dim V$. Само же ЛП будет называться n -мерным.

Определение 3. Базисом n -мерного линейного пространства называется любая упорядоченная система n линейно независимых векторов этого пространства.

Пример. Векторы $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$ являются базисом в трехмерном пространстве.

В дальнейшем базис в ЛП будем обозначать так:

$$\{\bar{e}_i\}, i=1, \dots, n.$$

Теорема о представлении вектора через базис. Если множество векторов $\{\bar{e}_i\}, i=1, \dots, n$ – базис в n -мерном линейном пространстве, то любой вектор \bar{x} выражается единственным образом как линейная комбинация базиса этого пространства, т. е.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \bar{e}_i.$$

Числа α_i в последнем равенстве часто называют *координатами* вектора \bar{x} в базисе $\{\bar{e}_i\}, i=1, \dots, n$.

Согласно последней теореме, каждый элемент множества векторов $\{\bar{x}_j\}, j=1, \dots, m \leq n$, можно представить единственным образом как линейную комбинацию базиса:

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} \bar{e}_i,$$

где a_{ij} – координаты вектора \bar{x}_j в базисе $\{\bar{e}_i\}, i=1, \dots, n$.

Матрица A , составленная из координат этих векторов

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix}$$

называется матрицей системы векторов $\{\bar{x}_j\}$ в данном базисе $\{\bar{e}_i\}$, $i = 1, \dots, n$. В j -м столбце этой матрицы стоят координаты j -го вектора множества $\{\bar{x}_j\}$.

Критерий линейной независимости векторов. Для линейной независимости системы из m векторов $\{\bar{x}_j\}$ ($j = 1, \dots, m$) необходимо и достаточно, чтобы $\text{rank} A = m$.

Пусть в ЛП заданы два базиса

$$\{\bar{e}_i\}, i = 1, \dots, n \quad (12.1)$$

и

$$\{\bar{e}'_i\}, i = 1, \dots, n. \quad (12.2)$$

Тогда, выразив каждый элемент базиса (12.2) через базис (12.1)

$$\bar{e}'_j = \sum_{i=1}^n t_{ij} \bar{e}_i \quad (j = 1, \dots, n),$$

построим матрицу перехода от базиса (12.1) к базису (12.2):

$$T = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1n} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{nn} \end{pmatrix},$$

в j -м столбце которой стоят координаты j -го вектора базиса (12.2).

Теорема о координатах вектора в разных базисах. Если $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ – координаты вектора \bar{x} в базисе (12.1), а $\alpha'_1, \dots, \alpha'_n$ – в базисе (12.2), то имеет место следующее равенство:

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \alpha'_1 \\ \vdots \\ \alpha'_n \end{pmatrix},$$

где T – матрица перехода от базиса (12.1) к базису (12.2).

Пример. Пусть базис \bar{i}', \bar{j}' получен из базиса \bar{i}, \bar{j} в результате поворота последнего на угол α (рис. 12.1). Тогда

$$\begin{aligned} \bar{i}' &= \cos \alpha \bar{i} + \cos \left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \bar{j}; \\ \bar{j}' &= \cos \left(\frac{\pi}{2} + \alpha\right) \bar{i} + \cos \alpha \bar{j}. \end{aligned}$$

Значит, матрица перехода от базиса \bar{i}, \bar{j} к базису \bar{i}', \bar{j}' имеет вид

$$T = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

Рис. 12.1

Определение 4. Подпространством линейного пространства V называется подмножество V_1 множества V , которое само является линейным пространством относительного заданного в V правила сложения элементов и правила умножения элемента на число.

Чтобы убедиться в том, что V_1 подпространство пространства V , проверяют выполнение следующих условий:

- 1) если $\bar{x} \in V_1$ и $\bar{y} \in V_1$, то $\bar{x} + \bar{y} \in V_1$;
- 2) если элемент $\bar{x} \in V_1$, то и $\alpha \bar{x} \in V_1$, где число $\alpha \in \mathbb{R}$.

Пример. Подмножество векторов V^2 , расположенных на плоскости Oxy , является подпространством размерности 2 для трехмерного векторного пространства (рис. 12.2).

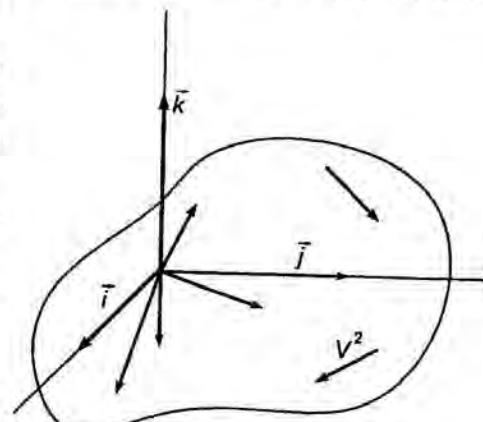


Рис. 12.2

Задачи

1. Проверить, будет ли линейным пространством множество матриц вида

$$\begin{pmatrix} a & 0 \\ b & c \end{pmatrix},$$

где $a, b, c \in \mathbb{R}$.

Ответ: да.

2. Является ли множество всех вещественных матриц вида

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

линейным пространством?

Ответ: нет.

3. Доказать, что множество вещественных функций, непрерывных на сегменте $[a; b]$, является линейным пространством.

4. Выяснить, является ли линейно независимой каждая из систем векторов:

- а) $\bar{a}(1; 1; -1), \bar{b}(2; 2; -2)$;
- б) $\bar{a}(1; 1; -1), \bar{b}(3; 4; 0)$;
- в) $\bar{a} = 3\bar{i} + 4\bar{k}, \bar{b} = \bar{k}, \bar{c} = -\bar{i} + \bar{j} + \bar{k}$;
- г) $\bar{a} = -\bar{i} + 4\bar{j} + \bar{k}, \bar{b} = \bar{i} + 5\bar{k}, \bar{c} = 4\bar{j} + 6\bar{k}$;
- д) $\bar{a} = 2\bar{i} - \bar{k}, \bar{b} = \bar{i} + \bar{j} - \bar{k}, \bar{c} = 2\bar{j} + 3\bar{k}, \bar{d} = \bar{i} - \bar{j}$.

Ответы: а) нет; б) да; в) да; г) нет; д) нет.

5. Доказать, что в пространстве матриц второго порядка матрицы

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

являются линейно независимыми.

6. Могут ли линейно независимые матрицы

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

быть базисом в пространстве вещественных матриц второго порядка?

Ответ: нет.

7. В базисе $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3, \vec{e}_4$ заданы векторы

$$3\vec{e}_1 - \vec{e}_4; \vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3 - \vec{e}_4; 2\vec{e}_1 - 3\vec{e}_2 + \vec{e}_3 + 4\vec{e}_4; \vec{e}_3.$$

Указать их координаты в данном базисе.

Ответ: (3; 0; 0; -1), (1; 1; 1; -1), (2; -3; 1; 4), (0; 0; 1; 0).

8. Могут ли быть взяты в качестве базиса следующие векторы в трехмерном пространстве:

а) $\vec{a}(2; 1; 1)$, $\vec{b}(3; 0; 4)$, $\vec{c}(5; 1; 5)$; б) $\vec{a}(2; 0; 1)$, $\vec{b}(1; 2; 1)$, $\vec{c}(1; -2; 2)$?

Ответы: а) нет; б) да.

9. Найти матрицу перехода от базиса $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ к базису $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3$.

$$\text{Ответ: } \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

10. Данна матрица $T = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ перехода от базиса $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ к базису $\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3$.

Найти координаты \vec{e}'_2 и \vec{e}'_3 в базисе $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$.

Ответ: $\vec{e}'_2 = (2; 1; 0)$, $\vec{e}'_3 = (1; 0; 1)$.

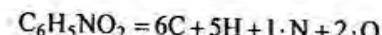
ПОСТРОЕНИЕ АТОМНОЙ МАТРИЦЫ

◆ Пусть задано конечное множество из n атомов a_j , $j = 1, \dots, n$, (например, H, O, C, Cl и т. п.), из которых построены молекулы V_i ($i = 1, \dots, l$) некоторых веществ (например, H₂, O₂, H₂O, C₂H₄Cl и т. п.). Тогда молекулу V_i i -го вещества можно представить в виде линейной комбинации атомов a_j , т. е.

$$V_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} a_j \quad (i = 1, \dots, l), \quad (12.3)$$

где a_{ij} – число атомов a_j в молекуле V_i .

Пример. Молекулу вещества C₆H₅NO₂, согласно формуле (12.3), можно представить так:



• Установим взаимно однозначное соответствие между атомами a_j ($j = 1, \dots, n$) и элементами (векторами) линейного (векторного) пространства по следующему правилу:

$$a_j \leftrightarrow (\underbrace{0; \dots; 0}_{j-1}; 1; \underbrace{0; \dots; 0}_{n-j}),$$

т. е.

$$a_1 \leftrightarrow (1; 0; 0; \dots; 0);$$

$$a_2 \leftrightarrow (0; 1; 0; \dots; 0);$$

...

$$a_n \leftrightarrow (0; 0; 0; \dots; 1).$$

Это значит, что каждому атому a_j соответствует единичный вектор

$$(0; 0; \dots; 0; 1; 0; \dots; 0),$$

а каждой молекуле V_i – вектор

$$(a_{i1}; a_{i2}; \dots; a_{in}),$$

координаты которого равны количеству соответствующих атомов, входящих в данное вещество.

Введем следующие правила сложения и умножения на число α :

$$1) V_i + V_k = \sum_{j=1}^n a_{ij} a_j + \sum_{j=1}^n a_{kj} a_j = \sum_{j=1}^n (a_{ij} + a_{kj}) a_j;$$

$$2) \alpha V_i = \alpha \sum_{j=1}^n a_{ij} a_j = \sum_{j=1}^n (\alpha a_{ij}) a_j,$$

где $\alpha \in \mathbb{Z}$, т. е. α должно быть целым числом.

Тогда без особого труда можно проверить выполнимость всех аксиом ЛП. Поэтому множество молекул $\{V_i\}$ с указанными операциями сложения и умножения на число образуют ЛП размерности n , а множество атомов $\{a_j\}$ в этом пространстве – его базис. Обозначать линейное пространство размерности n будем так: V^n .

Множество молекул $\{V_i\}$ с помощью формулы (12.3) можно представить в виде системы

$$V_1 = \sum_{j=1}^n a_{1j} a_j;$$

...

$$V_l = \sum_{j=1}^n a_{lj} a_j.$$

Если теперь ввести обозначения

$$a := \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}; V := \begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_I \end{pmatrix}; A := \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{I1} & \cdots & a_{In} \end{pmatrix},$$

то последнюю систему можно записать в матричном виде

$$V = Aa, \quad (12.4)$$

где матрица A имеет размер $I \times n$ и называется *атомной матрицей*, или

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{I1} & \cdots & a_{In} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}.$$

Примеры. 1. Даны три вещества: H_2 , O_2 и H_2O , состоящие из атомов H и O . Найти атомную матрицу смеси из этих веществ.

Решение. Если положить

$$V = \begin{pmatrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{pmatrix} \text{ и } a = \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix},$$

то, учитывая равенство (12.4), можно написать

$$\begin{pmatrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix}$$

где атомная матрица имеет вид

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

2. Даны три вещества: H_2 , O_2 и B_2O_3 , состоящие из атомов H , O , B . Найти атомную матрицу смеси этих веществ.

Решение. Согласно формуле (12.4),

$$\begin{pmatrix} H_2 \\ O_2 \\ B_2O_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 3 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ O \\ B \end{pmatrix}.$$

Значит, атомная матрица смеси имеет вид

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 3 & 2 \end{pmatrix}.$$

Понятно, что если множество $\{a_j\}$ содержит все атомы известных веществ, то соответствующее этому множеству ЛП включает в себя все возможные вещества, молекулы которых построены из атомов $\{a_j\}$. Однако при

исследовании часто целесообразно рассматривать не все вещества, а только принадлежащие некоторому классу. Иначе говоря, оказывается удобным выделить некоторое подмножество $\{V_i\}$ ($i = 1, \dots, m < n$), которое вместе с уже определенными операциями сложения и умножения на число образует подпространство V^m пространства V^n .

Задача. Пусть ранг атомной матрицы A системы молекул $\{V_i\}$ ($i = 1, \dots, I$) равен $r < n$. Построить атомную матрицу для этой системы молекул и базис в r -мерном линейном пространстве.

Решение. Так как ранг матрицы A равен r , то r столбцов этой матрицы линейно независимы. Не теряя общности, будем считать, что это первые r столбцов. В противном случае среди множества $\{a_j\}$ атомы можно расположить так, что именно первые r столбцов атомной матрицы будут линейно независимыми. На языке категорий линейного пространства это означает, что следует перейти к другому базису в этом пространстве.

Тогда остальные $n - r$ столбцов этой матрицы можно выразить как линейную комбинацию первых r столбцов:

$$a_{r+1} = \alpha_{r+1,1}a_1 + \dots + \alpha_{r+1,r}a_r;$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots \dots$$

$$a_n = \alpha_{n1}a_1 + \dots + \alpha_{nr}a_r,$$

где a_j ($j = 1, \dots, n$) — j -й столбец матрицы A ; $\alpha_{r+1,j}$ — коэффициент линейной комбинации.

Построив матрицу

$$M := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \alpha_{r+1,1} & \cdots & \alpha_{n1} \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & \alpha_{r+1,2} & \cdots & \alpha_{n2} \\ \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \alpha_{r+1,r} & \cdots & \alpha_{nr} \end{pmatrix},$$

непосредственным вычислением можно убедиться, что

$$A = N \cdot M,$$

где

$$N = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1r} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{I1} & \cdots & a_{Ir} \end{pmatrix}.$$

Учитывая новое представление матрицы A , равенство (12.4) можно записать в виде

$$V = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1r} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{I1} & \cdots & a_{Ir} \end{pmatrix} Ma,$$

или

$$V = N\bar{a},$$

где $\bar{a} = Ma$.

Итак, все молекулы $\{V_i\}$ выражаются в виде линейной комбинации молекул новых веществ при помощи другой атомной матрицы N размера $l \times r$. В этом случае в качестве базиса взяты не атомы, а некоторые вещества \bar{a} .

Пример. Рассмотрим смесь трех веществ: CH_2O , H_2 и CO , образованных из трех элементов H , O и C . Согласно равенству (12.4), имеем

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_2\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{pmatrix}$$

Ранг атомной матрицы A равен 2. Значит, размерность пространства, в котором находятся вещества CH_2O , CO и H_2 , будет 2.

Чтобы найти базис в этом пространстве, представим третий столбец матрицы A через первые два:

$$a_3 = 0 \cdot a_1 + 1 \cdot a_2.$$

Значит,

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

т. е.

$$N = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}; M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Тогда

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_2\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{pmatrix},$$

или

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_2\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} + \text{C} \end{pmatrix}$$

Итак, базисом в однородном пространстве размерности 2 служат структуры H и $\text{O} + \text{C}$, или H и CO . Следовательно, совокупность веществ CH_2O , CO и H_2 в базисе подпространства размерности 2 представима так:

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_2\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{CO} \end{pmatrix}$$

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ МАТРИЦА

♦ Рассмотрим множество веществ $\{V_i\}$ ($i = 1, \dots, l$), которые могут вступать в реакции друг с другом. Уравнения химических реакций принято записывать в следующем виде:

$$s_{11}V_1 + s_{12}V_2 + \dots + s_{1p}V_p = \bar{s}_{1,p+1}V_{p+1} + \dots + \bar{s}_{1l}V_l \quad \text{для первой реакции;}$$

$$s_{21}V_1 + s_{22}V_2 + \dots + s_{2p}V_p = \bar{s}_{2,p+1}V_{p+1} + \dots + \bar{s}_{2l}V_l \quad \text{для второй реакции и т. д.}$$

$$s_{k1}V_1 + s_{k2}V_2 + \dots + s_{kp}V_p = \bar{s}_{k,p+1}V_{p+1} + \dots + \bar{s}_{kl}V_l \quad \text{для } k\text{-й реакции.}$$

• С точки зрения математики каждое из записанных стехиометрических уравнений можно рассматривать как линейное алгебраическое уравнение. Совокупность всех уравнений образует линейную алгебраическую систему

Задача 1. Известно, что всякую линейную алгебраическую систему можно записать в матричном виде. Исходя из этого, записать все стехиометрические уравнения в алгебраическом виде и построить матрицу полученной системы.

Решение. Все слагаемые написанной выше системы стехиометрических уравнений перенесем влево и получим для каждой реакции соотношение

$$\sum_{j=1}^l s_{ij}V_j = 0 \quad (i = 1, \dots, k), \quad (12.5)$$

где s_{ij} — стехиометрический коэффициент для химического вещества V_j . При этом считается, что $s_{ij} > 0$ в случае реагентов и $s_{ij} < 0$ в случае продуктов.

Систему (12.5) можно записать в матричном виде

$$SV = 0, \quad (12.6)$$

где

$$S = \begin{pmatrix} s_{11} & \dots & s_{1l} \\ \dots & \dots & \dots \\ s_{k1} & \dots & s_{kl} \end{pmatrix}; V = \begin{pmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_l \end{pmatrix},$$

и матрицу S в этом случае называют *стехиометрической матрицей*.

Замечание. Такая форма представления химических реакций создает основу для описания равновесий, устанавливающихся в замкнутых химических системах.

МАКСИМАЛЬНОЕ ЧИСЛО НЕЗАВИСИМЫХ РЕАКЦИЙ (стехиометрическое правило Гиббса)

◆ Содержание предыдущей задачи и рассмотренный в ней пример демонстрируют общий подход к определению стехиометрических коэффициентов возможных химических реакций. В то же время среди теоретически возможных реакций только некоторые будут являться независимыми. Очевидно, что именно эти реакции характеризуют поведение реакционных смесей.

Хотя соотношение $S A = 0$ (где S – матрица стехиометрических коэффициентов, A – атомная матрица) включает в себя любую из k возможных реакций, фактически число независимых реакций определяют с помощью исследования линейной однородной системы

$$A^T S = 0, \quad (12.7)$$

или в развернутом виде

$$\begin{aligned} a_{11}s_1 + a_{21}s_2 + \dots + a_{l1}s_l &= 0; \\ a_{12}s_1 + a_{22}s_2 + \dots + a_{l2}s_l &= 0; \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \\ a_{1n}s_1 + a_{2n}s_2 + \dots + a_{ln}s_l &= 0. \end{aligned}$$

Характер этой системы и ее решений зависит от ранга матрицы A и от количества l веществ, входящих в реакционную смесь. Очевидно, что в нашем случае $l > r$.

Число независимых решений последней системы указывает лишь на максимально возможное число независимых реакций и не затрагивает вопрос о том, действительно ли все эти реакции протекают в данной системе и если протекают, то при каких условиях.

• Известно, что линейная однородная система имеет ненулевое решение лишь тогда, когда ранг матрицы этой системы меньше числа неизвестных. Например, для последней системы ненулевое решение будет тогда, когда $\text{rank } A < l$ или $r < l$. Это означает, что решение этой системы содержит $l - r$ свободных параметров, фиксируя которые, можно получать разные решения однородной системы. Очевидно, что среди этих решений могут быть и линейно зависимые, которым соответствуют *зависимые реакции*. Однако известна теорема: *если у линейной однородной системы*

$$Ax = 0$$

ранг матрицы A равен r и $r < n$, где n – число неизвестных, то эта система имеет $n - r$ линейно независимых решений.

Это позволяет сформулировать так называемое *стехиометрическое правило Гиббса*, согласно которому число независимых реакций в смеси из l веществ не может превышать $l - r$.

Процедуру нахождения максимально возможного числа независимых реакций в смеси можно представить следующим образом.

Алгоритм

нахождения максимального числа независимых реакций в смеси

1. Выбрать в качестве базиса химические элементы, входящие в реакционную смесь, и расположить их в определенном порядке:

$$a_1, a_2, \dots, a_n.$$

2. Построить, согласно указанному порядку химических элементов, атомную матрицу A , в j -й строке которой записать числа, соответствующие выбранному базису и количеству атомов химических элементов, входящих в это вещество.

3. По известному правилу вычислить ранг r атомной матрицы A .

4. Найти максимально возможное число независимых реакций, равное разности $l - r$.

Задача 1. Найти все независимые реакции которые могут протекать в системе, включающей следующие четыре вещества: CH_4 , CH_2O , O_2 и H_2O .

Решение [11, с. 170]. Так как матрицы атомных и молекулярных составляющих имеют соответственно вид

$$a = \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix} \text{ и } V = \begin{pmatrix} \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix},$$

то атомная матрица A запишется следующим образом:

$$A = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Так как ранг этой матрицы равен 3, а число реагентов – 4, то однородная система (12.7) имеет ненулевые решения. Найдем их. Для этого составим систему типа (12.7):

$$\begin{pmatrix} 4 & 2 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \end{pmatrix} = 0,$$

или

$$\begin{aligned} 4s_1 + 2s_2 + 2s_4 &= 0; \\ s_1 + s_2 &= 0; \\ s_2 + 2s_3 + s_4 &= 0, \end{aligned}$$

решая которую, получаем $s_2 = s_4 = -s_1$; $s_3 = s_1$.

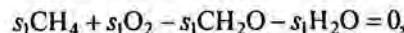
Следовательно, стехиометрическая матрица S будет иметь вид

$$S = (s_1 \ -s_1 \ s_1 \ -s_1),$$

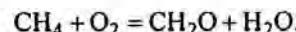
или

$$S = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \text{ при } s_1 = 1.$$

Все другие решения (реакции) будут линейно зависимы.
Окончательно получаем



или в стандартном виде



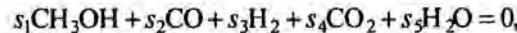
Задача 2. Какие независимые реакции могут протекать в ходе синтеза метанола из CO и H₂ в присутствии CO₂ и H₂O?

Решение. Если в качестве базиса взять атомы H, C, O, то система (12.4) примет вид

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix},$$

где атомная матрица A имеет ранг, равный 3. Следовательно, независимых реакций будет 2.

Чтобы найти стехиометрические коэффициенты реакции



составим систему типа (12.6):

$$\begin{pmatrix} 4 & 0 & 2 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \end{pmatrix} = 0,$$

или в развернутом виде после перемножения матриц

$$\begin{array}{rcl} 4s_1 & +2s_3 & +2s_5 = 0; \\ s_1 & +s_2 & +s_4 = 0; \\ s_1 & +s_2 & +2s_4 +s_5 = 0. \end{array}$$

Так как ранг матрицы этой системы равен 3, то две переменные, например s₁ и s₅, можно считать свободными и остальные выразить через них:

$$\begin{array}{rcl} 2s_3 & = & -4s_1 -2s_5; \\ s_2 & +s_4 & = -s_1; \\ s_2 & +2s_4 & = -s_1 -s_5. \end{array}$$

Откуда s₂ = -s₁ + s₅, s₃ = -2s₁ - s₅, s₄ = -s₅, где s₁ и s₅ могут принимать произвольные значения.

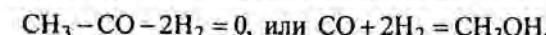
Пусть, например, s₁ = 1, s₅ = 0. Тогда s₂ = -1, s₃ = -2, s₄ = 0.

При s₁ = 0 и s₅ = 1 имеем s₂ = 1, s₃ = -1, s₄ = -1.

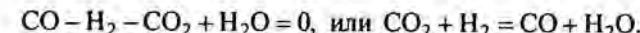
Следовательно, стехиометрическая матрица может быть представлена (взята) в виде

$$S = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Таким образом, получаем две независимые реакции:



и



ЛИНЕЙНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ. НАЧАЛА ТЕОРИИ ГРУПП

Преобразование линейного пространства с помощью оператора f может изменить вид этого пространства. Если f обладает свойствами однородности и аддитивности, то такое преобразование с помощью этого оператора называется *линейным*. Среди линейных преобразований особый интерес представляют так называемые *преобразования симметрии*, которые отображают молекулу химического вещества саму на себя. На множестве этих преобразований можно выделить ряд характерных свойств, которые в совокупности определяют группу. Понятие группы относится к числу центральных объектов в современной абстрактной алгебре.

Определение и примеры

Считают, что в векторном пространстве V задано *преобразование* (отображение, оператор) f , если каждому вектору $\vec{x} \in V$ поставлен в соответствие определенный вектор $\vec{y} \in V$. Символически это записывают так:

$$f(\vec{x}) = \vec{y},$$

где вектор \vec{x} часто называют *прообразом*, а вектор \vec{y} – *образом* данного преобразования.

Определение. Преобразование f называется *линейным*, если $\forall \alpha \in \mathbb{R}$ и $\forall \vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3 \in V$ выполнены условия:

- 1) $f(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) = f(\vec{x}_1) + f(\vec{x}_2)$ (*свойство аддитивности*);
- 2) $f(\alpha \vec{x}) = \alpha f(\vec{x})$ (*свойство однородности*).

Примеры. 1. Пусть $f(\vec{x}) := k\vec{x}$, где $k \in \mathbb{R}$. Тогда

$$\begin{aligned} f(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) &:= k(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) = k\vec{x}_1 + k\vec{x}_2 = f(\vec{x}_1) + f(\vec{x}_2); \\ f(\alpha \vec{x}) &:= k(\alpha \vec{x}) = \alpha k\vec{x} = \alpha f(\vec{x}). \end{aligned}$$

Значит, данное преобразование является линейным.

2. Пусть $f(\vec{x}) := |\vec{x}| \vec{x}$. Тогда

$$f(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) := |\vec{x}_1 + \vec{x}_2|(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) = |\vec{x}_1 + \vec{x}_2|\vec{x}_1 + |\vec{x}_1 + \vec{x}_2|\vec{x}_2,$$

$$f(\vec{x}_1) + f(\vec{x}_2) := |\vec{x}_1|\vec{x}_1 + |\vec{x}_2|\vec{x}_2 \neq f(\vec{x}_1 + \vec{x}_2).$$

Значит, свойство аддитивности не выполняется. Поэтому данное преобразование линейным не является.

Матрица линейного преобразования

Покажем, что любое линейное преобразование ЛП при выбранном базисе $\{\vec{e}_i\}$, $i = 1, \dots, n$ можно задать при помощи квадратной матрицы порядка n .

Действительно, пусть $\{\vec{e}_i\}$, $i = 1, \dots, n$ – базис в n -мерном ЛП. Тогда, действуя оператором f на каждый элемент базиса, получаем

$$f(\vec{e}_i) = \vec{e}'_i = \sum_{j=1}^n a_{ji} \vec{e}_j \quad (i = 1, \dots, n), \quad (13.1)$$

или

$$\begin{aligned} \vec{e}'_1 &= a_{11}\vec{e}_1 + a_{21}\vec{e}_2 + \dots + a_{n1}\vec{e}_n; \\ \vec{e}'_2 &= a_{12}\vec{e}_1 + a_{22}\vec{e}_2 + \dots + a_{n2}\vec{e}_n; \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \vec{e}'_n &= a_{1n}\vec{e}_1 + a_{2n}\vec{e}_2 + \dots + a_{nn}\vec{e}_n. \end{aligned}$$

Если учесть, что любой вектор \vec{x} можно представить как линейную комбинацию базиса, т. е.

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{e}_i,$$

то

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) &= f\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{e}_i\right) = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\vec{e}_i) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{e}'_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i \left(\sum_{j=1}^n a_{ji} \vec{e}_j \right) = \\ &= \sum_{j=1}^n \left(\sum_{i=1}^n \alpha_i a_{ji} \right) \vec{e}_j = \vec{y} = \sum_{j=1}^n y_j \vec{e}_j. \end{aligned}$$

Отсюда

$$y_j = \sum_{i=1}^n \alpha_i a_{ji} \quad (j = 1, \dots, n),$$

или в развернутом виде

$$\begin{aligned} y_1 &= a_{11}\alpha_1 + a_{12}\alpha_2 + \dots + a_{1n}\alpha_n; \\ y_2 &= a_{21}\alpha_1 + a_{22}\alpha_2 + \dots + a_{2n}\alpha_n; \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ y_n &= a_{n1}\alpha_1 + a_{n2}\alpha_2 + \dots + a_{nn}\alpha_n. \end{aligned}$$

Итак, линейному преобразованию в базисе $\{\vec{e}_i\}$, $i = 1, \dots, n$, соответствует матрица

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

где в j -м столбце стоят координаты $\vec{e}'_j = f(\vec{e}_j)$.

Алгоритм

построения матрицы линейного преобразования в данном базисе

1. Действуя оператором f на каждый элемент базиса $\{\vec{e}_i\}$, $i = 1, \dots, n$, найти $\{\vec{e}'_i\}$, $i = 1, \dots, n$.
2. Представить $\{\vec{e}'_j\}$, $j = 1, \dots, n$ в виде линейной комбинации данного базиса:

$$\vec{e}'_j = \sum_{i=1}^n a_{ji} \vec{e}_i$$

3. Записать координаты векторов $\{\vec{e}'_j\}$, $j = 1, \dots, n$ в виде столбцов матрицы A .

В дальнейшем оператор f линейного преобразования будем обозначать через A и считать матрицей в данном базисе.

Примеры. 1. Пусть $A\vec{x} := k\vec{x}$, где $k \in \mathbb{R}$. Тогда

$$A\vec{e}_j = \vec{e}'_j = k\vec{e}_j = 0 \cdot \vec{e}_1 + \dots + 0 \cdot \vec{e}_{j-1} + k\vec{e}_j + 0 \cdot \vec{e}_{j+1} + \dots + 0 \cdot \vec{e}_n, \quad j = 1, \dots, n.$$

Отсюда матрица этого преобразования примет вид

$$A = (k) = kE,$$

где E – единичная матрица.

2. В трехмерном пространстве построить матрицу такого линейного преобразования, которое отображает векторное пространство относительно плоскости Oxy .

Возьмем в качестве базиса векторы \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} и найдем образы для каждого из них:

$$A\vec{i} = \vec{i} = 1 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} + 0 \cdot \vec{k};$$

$$A\vec{j} = \vec{j} = 0 \cdot \vec{i} + 1 \cdot \vec{j} + 0 \cdot \vec{k};$$

$$A\vec{k} = -\vec{k} = 0 \cdot \vec{i} + 0 \cdot \vec{j} - 1 \cdot \vec{k}.$$

Отсюда

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Пусть V_1 – подпространство пространства V и A – линейное преобразование в V . Тогда образ $A\vec{x}$ вектора $\vec{x} \in V_1$ не всегда принадлежит V_1 . Однако особый интерес представляют такие преобразования, при которых и образ и прообраз принадлежат V_1 .

Определение. Подпространство V_1 пространства V называется *инвариантным* относительно линейного преобразования A , если и образ $A\vec{x}$ и прообраз \vec{x} принадлежат V_1 .

Примеры. 1. Пусть в трехмерном ЛП задано подпространство V_1 , представляющее собой плоскость Oxy , и пусть в этом пространстве задано линейное преобразование, представляющее собой отображение относительно плоскости Oxy . Тогда относительно этого преобразования подпространство V_1 будет инвариантным.

2. Пусть в пространстве многочленов $\{P_k(x) : 0 \leq k \leq n\}$ задано линейное преобразование – дифференцирование. Тогда инвариантным подпространством этого пространства будет множество многочленов $P_l(x)$, степень которых меньше n , т. е. $0 \leq l \leq n$.

Собственные значения и собственные векторы

Число λ называется *собственным значением* линейного преобразования (или *собственным числом* матрицы A), если существует ненулевой вектор \vec{x} такой, что выполняется равенство

$$A\vec{x} = \lambda\vec{x}. \quad (13.2)$$

Вектор \vec{x} в этом случае называется *собственным вектором* линейного преобразования.

Пример. Вектор $\vec{x}(1; -3)$, или $\vec{x} = \begin{pmatrix} 1 \\ -3 \end{pmatrix}$, является собственным вектором линейного преобразования $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$, так как

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 3 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} -1 \\ 3 \end{pmatrix},$$

где $\lambda = -1$.

Из равенства (13.2) следует

$$(A - \lambda E)\vec{x} = 0. \quad (13.3)$$

Эта линейная однородная система имеет ненулевое решение лишь тогда, когда

$$\det(A - \lambda E) = 0,$$

т. е. когда λ будет корнем этого уравнения, которое называется *характеристическим*.

Зная собственное значение λ линейного преобразования, подставим его в уравнение (13.3) и найдем собственный вектор \bar{x}_λ , соответствующий собственному числу λ .

Алгоритм нахождения собственных векторов

- Составить характеристическое уравнение данного преобразования и найти его корни $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, т. е. характеристические числа.
- Выделить только те характеристические числа, которые являются собственными числами данного преобразования.
- В систему (13.3) подставить вместо λ одно из собственных значений данного преобразования, например $\lambda = \lambda_i$, и найти ненулевое решение этой системы: $\alpha_1, \dots, \alpha_n$.
- Записать вектор $\bar{x}_{\lambda_i}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$, который является собственным вектором данного преобразования с собственным числом λ_i .

Пример. Найти собственные векторы линейного преобразования, заданного в некотором базисе матрицей

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Решение. 1. Составим характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 2-\lambda & 0 \\ 1 & 0 & -1-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

и найдем его корни: $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = 1$, $\lambda_3 = 2$.

- Все корни являются собственными числами.
- Чтобы найти собственный вектор с собственным числом $\lambda_1 = -1$, подставим в систему (13.3) $\lambda = -1$. В результате получим систему

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} = 0,$$

решение которой можно записать в виде: $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0$, $\alpha_3 = t$, где $t \in \mathbb{R}$.

- Вектор $\bar{x}_{\lambda_1}(0; 0; t)$, где t – любое действительное число, является собственным вектором данного преобразования с собственным числом $\lambda_1 = -1$.

Аналогично находим два других собственных вектора, соответствующих собственным числам $\lambda_2 = 1$, $\lambda_3 = 2$:

$$\bar{x}_{\lambda_2}(2s; 0; s), \quad \bar{x}_{\lambda_3}(3p; 3p; p),$$

где s и p – любые действительные числа.

Задачи

Используя определение линейного преобразования, проверить, какое из перечисленных преобразований (1–7) будет линейным.

- Векторы линейного пространства V умножаются на одно и то же число $\beta \neq 0$.

Ответ: линейное.

- Каждый вектор линейного пространства V умножается на свою длину, т. е. $f(\bar{x}) := |\bar{x}| \bar{x}$.

Ответ: нелинейное.

- Векторы линейного пространства V складываются с фиксированным вектором $\bar{a} \neq 0$, т. е. $f(\bar{x}) := \bar{x} + \bar{a}$.

Ответ: нелинейное.

- Векторы двухмерного линейного пространства V^2 поворачиваются на угол φ .

Ответ: линейное.

- Векторы двухмерного линейного пространства V^2 зеркально отображаются относительно прямой, содержащей нуль-вектор.

Ответ: линейное.

- Перестановка первой и третьей координат векторов трехмерного линейного пространства V^3 .

Ответ: линейное.

- Координаты векторов трехмерного линейного пространства V^3 возводятся в квадрат, т. е. $f(\bar{x}) := \bar{y}(x_1^2; x_2^2; x_3^2)$.

Ответ: нелинейное.

- Построить матрицы линейных преобразований в вышестоящих примерах 1, 4, 5 и 6.

Ответы: 1. βE ; 4. $\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$; 5. $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$; 6. $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Построить матрицы линейных преобразований (9–12).

9. Векторы двухмерного линейного пространства «скжимаются» в α раз к оси Ox .

Ответ: $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix}$.

10. В двухмерном линейном пространстве

$$f(\bar{x}) := \bar{y}(2x_1 + 3x_2; x_2 - x_1).$$

Ответ: $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$.

11. В трехмерном линейном пространстве

$$f(\bar{x}) := \bar{y}(x_1 + x_2 - x_3; 2x_3; 2x_2 + x_3).$$

Ответ: $\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 5 \end{pmatrix}$.

12. Показать, что преобразование

$$f(\bar{x}) := \bar{x} \times \bar{a}, \text{ где } \bar{a} = 2\bar{i} + 3\bar{j} - \bar{k},$$

является линейным, и построить его матрицу.

Ответ: $\begin{pmatrix} 0 & -1 & -3 \\ 1 & 0 & 2 \\ 3 & -2 & 0 \end{pmatrix}$.

Найти собственные числа и собственные векторы линейных преобразований, заданных матрицами (13–17).

13. $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$.

Ответ: $\lambda_1 = -1; \lambda_2 = 3; \bar{x}_{\lambda_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ -3 \end{pmatrix}t; \bar{x}_{\lambda_2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}s; t, s \in \mathbb{R}$.

14. $A = \begin{pmatrix} 2 & 4 \\ -1 & -3 \end{pmatrix}$.

Ответ: $\lambda_1 = -2; \lambda_2 = 1; \bar{x}_{\lambda_1} = \begin{pmatrix} 4 \\ -1 \end{pmatrix}t; \bar{x}_{\lambda_2} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}s; t, s \in \mathbb{R}$.

15. $A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ 1 & 0 & 3 \\ 1 & 3 & 0 \end{pmatrix}$.

Ответ: $\lambda_1 = -3; \lambda_2 = 1; \lambda_3 = 3; \bar{x}_{\lambda_1} = \begin{pmatrix} 6 \\ -7 \\ 5 \end{pmatrix}t; \bar{x}_{\lambda_2} = \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}p; \bar{x}_{\lambda_3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}s; t, p, s \in \mathbb{R}$.

16. $A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -6 \\ 1 & 3 & -2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$.

Ответ: $\lambda_1 = -1; \lambda_2 = 3; \lambda_3 = 4$;

$\bar{x}_{\lambda_1} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}t; \bar{x}_{\lambda_2} = \begin{pmatrix} 6 \\ a \\ -1 \end{pmatrix}p; \bar{x}_{\lambda_3} = \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \\ -1 \end{pmatrix}s; a \neq 0, t, p, s \in \mathbb{R}$.

17. $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Ответ: $\lambda_1 = 0; \lambda_2 = 1; \lambda_3 = 3$;

$\bar{x}_{\lambda_1} = \begin{pmatrix} -2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}t; \bar{x}_{\lambda_2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}p; \bar{x}_{\lambda_3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}s; t, p, s \in \mathbb{R}$.

18. Доказать, что собственному вектору линейного преобразования соответствует единственное собственное число.

19. Доказать, что если \bar{x}_1 – собственный вектор линейного преобразования с собственным числом λ_1 , то $k\bar{x}_1$, где $k \neq 0$, – также собственный вектор этого преобразования с собственным числом λ_1 .

20. Доказать, что если \bar{x}_1 и \bar{x}_2 – собственные векторы линейного преобразования с соответствующими собственными числами λ_1 и λ_2 , причем $\lambda_1 \neq \lambda_2$, то \bar{x}_1 и \bar{x}_2 линейно независимы.

Определение группы

Группой называется множество $G = \{a, b, c, \dots\}$, на котором определена некоторая операция (обозначим ее через \circ), ставящая в соответствие упорядоченной паре любых элементов из множества G некоторый элемент из G , т. е. $a \circ b \in G$, так, что выполняются следующие требования:

- 1) ассоциативность: $a \circ (b \circ c) = (a \circ b) \circ c \forall a, b, c \in G$;
- 2) существование «нейтрального» (единичного, нулевого) элемента $e \in G$: $\forall a \in G$ имеем $a \circ e = a$;
- 3) существование обратного a^{-1} элемента в G : $\forall a \in G \exists a^{-1}$ такой, что $a \circ a^{-1} = e$.

Если $a \circ b = b \circ a$, группу называют коммутативной или абелевой.

Группа из конечного числа элементов называется конечной группой, а число ее элементов – порядком группы.

Если групповая операция \circ называется сложением и обозначается символом «+», группа называется аддитивной, а ее нейтральный элемент – нулем и обозначается «0». В этом случае обратный элемент называется противоположным и обозначается « $-a$ ».

Если же групповая операция называется умножением и обозначается символом « \cdot », группа называется мультипликативной, а ее нейтральный элемент e – единицей и обозначается «1».

Примеры. 1. Множество \mathbb{Z} целых чисел с операцией сложения образует аддитивную абелеву группу.

2. Аддитивной абелевой группой является множество \mathbb{R} действительных чисел, на котором определена операция сложения.

3. Множество положительных действительных чисел с операцией сложения группой не является, так как не существует обратного элемента.

4. Аддитивной абелевой группой является множество векторов в ЛП с известной операцией сложения двух векторов. Нейтральным элементом в этом случае является $\bar{0}$.

5. Множество квадратных невырожденных матриц порядка n с операцией умножения двух матриц образует мультипликативную группу. Нейтральным элементом в этом случае является единичная матрица E , а обратным элементом – обратная матрица A^{-1} .

6. Рассмотрим множество линейных невырожденных преобразований, каждое из которых в заданном базисе определяется некоторой невырожденной матрицей A . Два линейных преобразования A и B , действующих на вектор \bar{x} по правилу

$$(AB)\bar{x} := A(B\bar{x}),$$

будем называть произведением преобразований A и B и обозначать AB .

Тогда все условия определения группы будут выполняться, а именно:

- 1) $AB \in G = \{E, A, B, C, \dots\}$;
- 2) $(AB)C = A(BC)$;
- 3) $e = E$ – единичный элемент;
- 4) A^{-1} – обратная матрица (обратное преобразование).

Значит, множество невырожденных линейных преобразований с операцией умножения двух преобразований образует мультиликативную группу.

7. Группа вращений правильного n -угольника C_n . Рассмотрим множество вращений правильного n -угольника вокруг центра. Среди этих вращений выберем те, при которых многоугольник совмещается сам с собой. Таких вращений будет n :

$$\begin{aligned} a_0 & - \text{вращение на } \angle \frac{2\pi}{n} \cdot 0; \\ a_1 & - \text{вращение на } \angle \frac{2\pi}{n} \cdot 1; \\ a_2 & - \text{вращение на } \angle \frac{2\pi}{n} \cdot 2; \\ & \dots \dots \dots \\ a_{n-1} & - \text{вращение на } \angle \frac{2\pi}{n} \cdot (n-1). \end{aligned} \quad (13.4)$$

На этом множестве зададим операцию умножения двух вращений a_k и a_l : $a_k \circ a_l := a_{k+l}$, т. е. последовательное вращение сначала на $\angle \frac{2\pi}{n} \cdot l$, а затем на $\angle \frac{2\pi}{n} \cdot k$; при этом $a_n = a_0$ и $a_{n+k} = a_k$.

Вращению a_0 соответствует нейтральный элемент 1.

Существует и обратный элемент:

$$a_k^{-1} := a_{n-k} \quad \forall k \in \{0, 1, 2, \dots, n-1\},$$

так как $a_k \circ a_{n-k} = a_n = a_0$.

Умножение вращений ассоциативно и коммутативно.

Следовательно, множество (13.4) с заданной на нем операцией умножения образует мультиликативную абелеву группу.

Если в этом примере положить $a := a_1$, то

$$a_2 = a_1 a_1 = a^2; a_3 = a^3; \dots; a_{n-1} = a^{n-1}; a_n = a^n = a_0.$$

В таком случае говорят, что группа порождается степенями одного из своих элементов. Такие группы называются *циклическими* и обозначаются C_n , где n – порядок группы.

Значит, группа вращений (13.4) правильного n -угольника вокруг своего центра является циклической группой порядка n .

8. Группа симметрии ромба (клейновская группа 4-го порядка). Дан ромб, который отображается в себя при следующих преобразованиях: a_0 – тождественное преобразование; a_1 – симметрия относительно диагонали AC (рис. 13.1); a_2 – симметрия относительно диагонали; a_3 – симметрия относительно O . Операция умножения: последовательное выполнение двух преобразований.

Результаты операций умножения приводятся в таблице Кэли I: слева в таблице стоят левые множители, а сверху – правые, a_0 – нейтральный элемент; $a_i \circ a_i = a_0$, т. е. каждый элемент группы является для себя обратным. Требование ассоциативности проверяется по таблице Кэли.

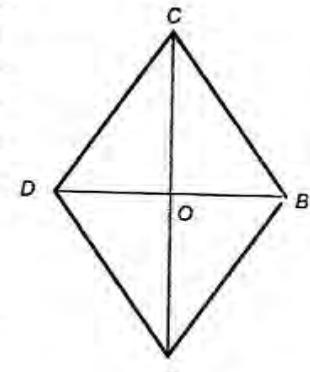


Рис. 13.1

Таблица Кэли I

	a_0	a_1	a_2	a_3
a_0	a_0	a_1	a_2	a_3
a_1	a_1	a_0	a_3	a_2
a_2	a_2	a_3	a_0	a_1
a_3	a_3	a_2	a_1	a_0
a_0	a_0	a_1	a_2	a_3

ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Задача. Определить операции симметрии молекулы формальдегида и показать, что множество этих операций образует группу.

Решение. Структура молекулы CH_2O позволяет выделить следующие операции симметрии (рис. 13.2):

e – тождественное преобразование;

C_2 – вращение вокруг оси симметрии

молекулы на угол $\frac{2\pi}{2}$ (осью симметрии

является прямая, на которой лежат атомы C и O);

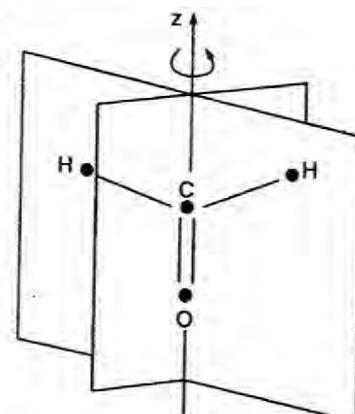


Рис. 13.2

σ_V – отображение относительно плоскости Oxz ;

σ'_V – отображение относительно плоскости Oyz .

Составив таблицу Кэли 2, установим, что это абелева группа, в которой каждый элемент для себя является обратным.

Таблица Кэли 2

	e	C_2	σ_V	σ'_V
e	e	C_2	σ_V	σ'_V
C_2	C_2	e	σ'_V	σ_V
σ_V	σ_V	σ'_V	e	C_2
σ'_V	σ'_V	σ_V	C_2	e

ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ АММИАКА

Задача. Определить операции симметрии молекулы аммиака и показать, что множество этих операций образует группу (рис. 13.3).

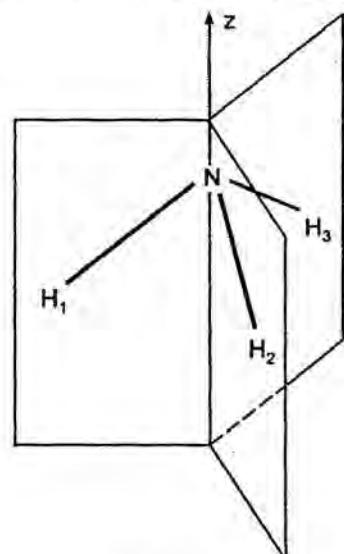


Рис. 13.3

Решение. Молекула NH_3 содержит следующие операции симметрии:

e – тождественное преобразование;
 C_3 – вращение вокруг оси симметрии молекулы на угол $\frac{2\pi}{3}$;

C_3^2 – вращение вокруг оси симметрии молекулы на угол $\frac{2\pi}{3} \cdot 2$; σ_{V_1} , σ_{V_2} , σ_{V_3} – отображения относительно трех вертикальных плоскостей, содержащих ось симметрии и атомы водорода Н.

Составив таблицу Кэли 3, установим, что это не абелева группа (например, $\sigma_{V_1} \circ \sigma_{V_2} \neq \sigma_{V_2} \circ \sigma_{V_3}$), элементы C_3 и C_3^2 являются взаимно обратными, а элементы σ_{V_1} , σ_{V_2} , σ_{V_3} – каждый для себя обратный.

Таблица Кэли 3

	e	C_3	C_3^2	σ_{V_1}	σ_{V_2}	σ_{V_3}
e	e	C_3	C_3^2	σ_{V_1}	σ_{V_2}	σ_{V_3}
C_3	C_3	C_3^2	e	σ_{V_3}	σ_{V_1}	σ_{V_2}
C_3^2	C_3^2	e	C_3	σ_{V_2}	σ_{V_3}	σ_{V_1}
σ_{V_1}	σ_{V_1}	σ_{V_2}	σ_{V_1}	e	C_3	C_3^2
σ_{V_2}	σ_{V_2}	σ_{V_3}	σ_{V_1}	C_3^2	e	C_3
σ_{V_3}	σ_{V_3}	σ_{V_1}	σ_{V_2}	C_3	C_3^2	e

ИНВАРИАНТНОСТЬ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

◆ Пусть над некоторой системой Н осуществлено преобразование T . В качестве преобразования T могут быть взяты *перенос* системы Н, *перестановка* элементов системы, *вращение* системы и т. п.

Рассмотрим более подробно вращение системы. Это преобразование обычно обозначают через R . Если при этом необходимо указать угол вращения α и ось, вокруг которой осуществляется вращение, то применяют обозначение R_z^α .

В качестве примера рассмотрим вращение по часовой стрелке на угол α точки $M(x; y; z)$ вокруг оси Oz (рис. 13.4). При таком преобразовании точка M переместится в положение $M'(X; Y; Z)$.

Аналитически вращение можно задать матрицей (см. задачу 4 на с. 350 и задачу 8 на с. 361):

$$A = \begin{pmatrix} \cos(-\alpha) & -\sin(-\alpha) & 0 \\ \sin(-\alpha) & \cos(-\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

(α взято со знаком минус потому, что вращение осуществляется по часовой стрелке). Значит,

$$\overrightarrow{OM'} = A \cdot \overrightarrow{OM},$$

откуда

$$\overrightarrow{OM} = A^{-1} \cdot \overrightarrow{OM'},$$

так как $\det A \neq 0$.

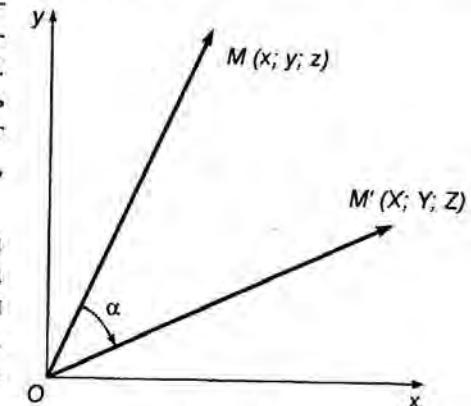


Рис. 13.4

Запишем последние два равенства в скалярном виде, учитывая, что координаты векторов $\overrightarrow{OM'}$ и \overrightarrow{OM} совпадают с координатами соответствующих точек M' и M :

$$\begin{aligned} X &= x \cos \alpha + y \sin \alpha; \\ Y &= -x \sin \alpha + y \cos \alpha; \\ Z &= z \end{aligned} \quad (13.5)$$

и

$$\begin{aligned} x &= X \cos \alpha - Y \sin \alpha; \\ y &= \sin \alpha + Y \cos \alpha; \\ z &= Z. \end{aligned} \quad (13.6)$$

Определение. Если преобразование T , примененное к некоторой системе H , оставляет ее неизменной, т. е.

$$TH = H,$$

то T называют *преобразованием симметрии* системы H .

• Возьмем в качестве системы H *оператор Гамильтона*, или *гамильтониан*, который широко используется в квантовой механике; для атома с n электронами и неподвижным ядром без учета членов, содержащих спин, гамильтониан имеет вид

$$H := -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{ne^2}{r_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n \frac{e^2}{r_{ij}},$$

где m – масса электрона; e – заряд протона;

$$\nabla_i^2 := \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \text{ – оператор Лапласа;}$$

$$r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2; r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2;$$

$(x_i; y_i; z_i)$ ($i = 1, \dots, n$) – координаты i -го электрона.

Замечание. В классической механике используется оператор Гамильтона в ином виде, а именно:

$$\nabla := \frac{\partial \vec{r}}{\partial x} + \frac{\partial \vec{j}}{\partial y} + \frac{\partial \vec{k}}{\partial z}.$$

Если теперь вспомнить, как выражается скалярное произведение векторов через координаты, то можно установить следующую связь между операторами Гамильтона и Лапласа:

$$\nabla^2 = \Delta.$$

Теорема. Преобразование R_z^α не изменяет оператор H .

Доказательство. Так как в H величины $\hbar, m, e, n = \text{const}$, то подвергнем преобразованию (13.5) только переменные r_i, r_{ij}, ∇_i .

Выясним сначала, изменятся ли переменные r_i и r_{ij} :

$$\begin{aligned} r_i^2 &= x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 = (X_i \cos \alpha - Y_i \sin \alpha)^2 + (X_i \sin \alpha + Y_i \cos \alpha)^2 + Z_i^2 = \\ &= X_i^2 \cos^2 \alpha - 2X_i Y_i \cos \alpha \sin \alpha + Y_i^2 \sin^2 \alpha + X_i^2 \sin^2 \alpha + 2X_i Y_i \cos \alpha \sin \alpha + \\ &\quad + Y_i^2 \cos^2 \alpha + Z_i^2 = X_i^2 + Y_i^2 + Z_i^2; \\ r_{ij}^2 &= (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 = (X_i \cos \alpha - Y_i \sin \alpha - X_j \cos \alpha + Y_j \sin \alpha)^2 + \\ &\quad + (X_i \sin \alpha + Y_i \cos \alpha - X_j \sin \alpha - Y_j \cos \alpha)^2 + (Z_i - Z_j)^2 = \\ &= ((X_i - X_j) \cos \alpha - (Y_i - Y_j) \sin \alpha)^2 + ((X_i - X_j) \sin \alpha + (Y_i - Y_j) \cos \alpha)^2 + (Z_i - Z_j)^2 = \\ &= (X_i - X_j)^2 \cos^2 \alpha - 2(X_i - X_j)(Y_i - Y_j) \cos \alpha \sin \alpha + (Y_i - Y_j)^2 \sin^2 \alpha + \\ &\quad + 2(X_i - X_j)(Y_i - Y_j) \sin \alpha \cos \alpha + (Y_i - Y_j)^2 \cos^2 \alpha + (Z_i - Z_j)^2 = \\ &= (X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2. \end{aligned}$$

Следовательно, величины r_i и r_{ij} под действием преобразования R_z^α остаются неизменными.

Перейдем теперь к преобразованию оператора Лапласа ∇_i^2 .

В целях упрощения записи опустим, во-первых, индекс при ∇_i и переменных x_i, y_i, z_i и, во-вторых, переменную z , которая вследствие справедливости последней формулы из (13.6) не изменяется в результате преобразования R_z^α . Поэтому найдем только представление $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ через X и Y .

Сначала запишем первые производные по x и y , пользуясь формулами (13.5):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial X} \cos \alpha - \frac{\partial}{\partial Y} \sin \alpha; \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial X} \sin \alpha + \frac{\partial}{\partial Y} \cos \alpha. \end{aligned}$$

Аналогично найдем вторые производные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial X} \cos \alpha - \frac{\partial}{\partial Y} \sin \alpha \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial X} A^* \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial Y} A^* \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial X} A \cos \alpha - \frac{\partial}{\partial Y} A \sin \alpha = \end{aligned}$$

$$A := \frac{\partial}{\partial X} \cos \alpha - \frac{\partial}{\partial Y} \sin \alpha$$

$$\begin{aligned}
 &= [\text{далее выражение } A := \frac{\partial}{\partial X} \cos \alpha - \frac{\partial}{\partial Y} \sin \alpha \text{ дифференцируем по } X \text{ и } Y] = \\
 &= \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \cos \alpha - \frac{\partial^2}{\partial Y \partial X} \sin \alpha \right) \cos \alpha - \left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \cos \alpha - \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \sin \alpha \right) \sin \alpha = \\
 &= \frac{\partial^2}{\partial X^2} \cos^2 \alpha - 2 \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \sin^2 \alpha.
 \end{aligned}$$

Итак,

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} \cos^2 \alpha - 2 \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \sin^2 \alpha. \quad (13.7)$$

Рассуждая далее аналогичным образом, найдем, что

$$\frac{\partial^2}{\partial Y^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} \sin^2 \alpha + 2 \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \sin \alpha \cos \alpha + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \cos^2 \alpha. \quad (13.8)$$

Складывая формулы (13.7) и (13.8), получаем

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2}.$$

Значит,

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2}.$$

Таким образом, доказано, что оператор H инвариантен (неизменен) относительно преобразования R_x^α .

Замечание 1. Согласно определению и только что доказанной теореме, преобразование R_x^α представляет преобразование симметрии оператора H .

Замечание 2. Существуют простые и вместе с тем важные преобразования, используемые в математике и ее приложениях, которые не являются преобразованиями симметрии оператора Гамильтона. Таким является, например, преобразование перехода к цилиндрическим координатам:

$$x = r \cos \phi, \quad y = r \sin \phi, \quad z = z.$$

Как было показано в задаче «Диффузия через стенку цилиндра» (гл. 10, с. 249), оператор Лапласа

$$\Delta = \nabla^2 := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

для двухмерного случая изменился в результате перехода к полярным координатам, и уравнение (10.29) приняло вид

$$\frac{d^2 c}{dx^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0.$$

Задача. Пусть стационарное состояние некоторой системы описывается уравнением Шредингера

$$H\psi = E\psi,$$

где H – оператор Гамильтона; E – собственное значение энергии, соответствующее собственной функции ψ , и пусть это уравнение подвергается преобразованию симметрии T .

Требуется показать, что уравнение Шредингера инвариантно относительно этого преобразования.

Решение. Обе части уравнения Шредингера подвергнем преобразованию T :

$$TH\psi = TE\psi.$$

Учитывая, что преобразование T в силу доказанной выше теоремы не изменяет оператор H и коммутирует с E , получаем

$$HT\psi = ET\psi.$$

Значит, функция $T\psi$ также является решением уравнения Шредингера и соответствует тому же собственному значению E .

Таким образом, получена чрезвычайно важная теорема Вигнера, которую можно сформулировать так: если ψ является собственной функцией оператора Гамильтона H и соответствует собственному значению E , то $T\psi$ также будет собственной функцией этого же оператора и будет соответствовать тому же собственному значению E (см., например, [3, с. 293, 294]). В этой теореме высказывается утверждение об инвариантности уравнения Шредингера. Полученный результат дает возможность доказать следующее утверждение.

Теорема. Преобразования симметрии уравнения Шредингера образуют группу.

Доказательство. Так как уравнение Шредингера инвариантно относительно преобразования симметрии, то достаточно показать, что преобразования симметрии гамильтониана всегда образуют группу. Совокупность G преобразований симметрии будет группой, если будут выполнены все условия, определяющие группу. Покажем, что эти условия выполнимы.

1. **Принадлежность результата групповой операции множеству G .** Возьмем два любых преобразования $T, S \in G$ и покажем, что $S \circ T$ также является преобразованием симметрии (напомним, что сначала на оператор H действует преобразование симметрии T , а затем S):

$$(S \circ T)H = S(TH) = SH = H.$$

Значит, если $F := S \circ T$, то $FH = H$. Поэтому $S \circ T \in G$.

2. Ассоциативность. Пусть $P, S, T \in G$. Тогда

$$(P \circ S \circ T)H = P \circ (S \circ T)H = (P \circ F)H = RH = H,$$

где $F := S \circ T \in G$, $R := P \circ F \in G$.

Но если положить $P \circ S = Q \in G$, то

$$(P \circ S \circ T)H = ((P \circ S) \circ T)H = (Q \circ T)H = DH = H,$$

где $D := Q \circ T \in G$.

3. Существование нейтрального элемента. Известно, что гамильтониан зависит от $3n$ координат: $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$, которые для удобства обозначим q_i ($i = 1, \dots, 3n$). В результате действия преобразования симметрии координаты гамильтониана меняются, т. е.

$$TH(q_i) = H(p_i), \quad i = 1, \dots, 3n,$$

где p_i – новые координаты.

Понятно, что среди преобразований симметрии найдется и такое, которое не меняет координат гамильтониана, т. е. $q_i = p_i$ для всех $i = 1, \dots, 3n$, и, значит, обладает свойством нейтрального элемента e совокупности преобразований G .

4. Существование обратного элемента. Для доказательства наличия обратного элемента $T^{-1} \in G$ преобразования симметрии поступим следующим образом.

Преобразование T запишем в координатной форме:

$$q_i = \sum_{j=1}^{3n} T_{ij} p_j, \quad i = 1, \dots, 3n,$$

где T_{ij} можно рассматривать как элементы матрицы в выбранном базисе, соответствующей данному невырожденному преобразованию симметрии. В этом случае последняя система разрешима единственным образом относительно p_j . Это означает, что существует обратное преобразование T^{-1} , которое также является преобразованием симметрии.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Программы решения системы линейных уравнений методом Гаусса

Алгоритм метода включает два основных этапа. На первом этапе проводится последовательное исключение неизвестных из уравнений системы

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i \quad (i = 1, \dots, n),$$

начиная с x_1 . В результате получается система линейных уравнений с верхней треугольной матрицей:

$$a_{ij}^{(1)} = a_{ij} - a_{i1} \frac{a_{1j}}{a_{11}}, \quad a_{ij}^{(m+1)} = a_{ij}^{(m)} - \frac{a_{ik}^{(m)} \cdot a_{kj}^{(m)}}{a_{kk}^{(m)}},$$

где $k = 2, 3, \dots, n$; $i = 2, 3, \dots, n$; $j = 2, 3, \dots, n+1$. Приведение исходной системы путем последовательного исключения неизвестных к равносильной треугольной системе с единичными коэффициентами на диагонали возможно тогда и только тогда, когда исходная система совместна и обладает единственным решением. Второй этап решения (так называемый обратный ход метода Гаусса) состоит в последовательном определении неизвестных x_k по формулам

$$x_k = (a_{k,n+1} - \sum_{j=k+1}^n a_{kj} x_j) / a_{kk} \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

начиная с x_n и заканчивая x_1 .

За счет ошибок округления значения x_1, \dots, x_n , получаемые в результате численных расчетов, определяются с некоторой конечной точностью. Контроль полученных решений можно провести путем их подстановки в исходную систему уравнений и вычисления невязок

$$r_k = a_{k,n+1} - \sum_{j=1}^n a_{kj} x_j, \quad (k = 1, 2, \dots, n).$$

При малой погрешности решений величины r_k близки к нулю.

1а. Программа решения системы линейных уравнений методом Гаусса с выбором главного элемента (программа написана на языке Pascal)

Вначале необходимо осуществить перестановку уравнений системы таким образом, чтобы поставить на диагональ наибольший по модулю из всех элементов рассматриваемого столбца (строки) матрицы коэффициентов.

Входные данные:

- 1) A – матрица коэффициентов;
- 2) B – вектор-столбец свободных членов;
- 3) n – порядок системы.

Выходные данные:

X – вектор-столбец, являющийся решением системы $A \cdot X = B$.

```
Program Gauss;
Const n0=10;
Type ms2 = array[1..n0,1..n0+1] of real;
      ms1 = array[1..n0] of real;
Var a:ms2;x:ms1;i,j,n:integer;
Procedure Gauss (n:integer;a:ms2;var x:ms1);
var i,j,k:integer;r,s:real;
begin
  for i:=1 to n do begin
    r:=abs(a[i,i]);
    k:=i;
    for j:=i+1 to n do
      if abs(a[j,i])>r then
        begin
          r:=abs(a[j,i]);
          k:=j;
        end;
    if r>0 then r:=a[k,i] else begin
      writeln('Матрица системы вырождена!');
      halt;
    end;
    if k<>i then
      for j:=i to n+1 do begin s:=a[k,j];
                           a[k,j]:=a[i,j];
                           a[i,j]:=s
                           end;
    for j:=i+1 to n+1 do a[i,j]:=a[i,j]/r;
    for j:=i+1 to n do
      for k:=i+1 to n+1 do a[j,k]:=a[j,k]-a[i,k]*a[j,i];
  end;
  for i:=n downto 1 do begin
    s:=a[i,n+1];
```

```
for j:=i+1 to n do s:=s-a[i,j]*x[j];
x[i]:=s
end;
Begin
..... {ввод начальных данных}
..... {вызов процедуры Gauss}
..... {вывод решения}
End.
```

1б. Программа решения системы линейных уравнений методом Гаусса (программа написана на языке Microsoft Visual Basic for Applications)

```
Sub Gauss()
Application.Run "Шаг1" ' делаем копию расширенной матрицы, которую будем преобразовывать
' Первый этап метода Гаусса (приводим копию расширенной матрицы к ступенчатому виду)
For q = 1 To 4
  For i = q + 1 To 4
    For j = 5 To q Step -1
      Prom = Cells(7 + q, 2 + j)/Cells(7 + q, 2 + q)
      Cells(7 + i, 2 + j) =
      Cells(7 + i, 2 + j) - Cells(7 + i, 2 + q) * Prom
    Next j
  Next i
  For i = 5 To q Step -1
    Cells(7 + q, 2 + i) =
    Cells(7 + q, 2 + i) / Cells(7 + q, 2 + q)
  Next i
Next q
For Each Cell In Range("C8:G11")
If (Cell = 0) Or (Cell = 1) Then Cell.NumberFormat = "0"
Next
' Матрица приведена к ступенчатому виду
Application.Run "Шаг2" ' подготовка формата таблиц для расстановки значений неизвестных
' Обратный ход метода Гаусса (вычисление и расстановка неизвестных)
For q = 4 To 1 Step -1
  For w = 5 To q + 1 Step -1
    If w = 5 Then Cells(14, 2+w) = Cells(7+q, 2+w) _
```

```

Else Cells(14, 2 + q) = Cells(14, 2 + q) -
    Cells(7 + q, 2 + w) * Cells(14, 2 + w)
Next w
Next q
' Неизвестные найдены

Application.Run "Шаг3" ' подготовка формата таблиц для
расстановки значений невязок

' Вычисление и расстановка невязок
For q = 1 To 4
    Cells(15 + q, 4) = Cells(q + 2, 7)
    For w = 1 To 4
        Cells(15 + q, 4) = Cells(15 + q, 4) -
            Cells(q + 2, 2 + w) * Cells(14, 2 + w)
    Next w
Next q
' Работа с невязками завершена

Application.Run "Шаг4" ' подготовка конечного результата

Cells(1, 1).Select ' программа закончила работу.

End Sub

Sub Шаг1()
' Шаг1 Макрос

Range("C3:G6").Copy Destination:= Range("C8:G11")
Range("C8:G11").Select
With Range("C8:G11")
    .Borders(xlEdgeLeft).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeTop).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeBottom).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeRight).Weight = xlMedium
End With
End Sub

Sub Шаг2()
' Шаг2 Макрос

Range("C2:F3").Copy Destination:= Range("C13:F14")
Range("C13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "x1"
ActiveCell.Characters(Start:=-2,
Length:=1).Font.Subscript = True

```

```

Selection.AutoFill Destination:= Range("C13:F13"),
Type:=xlFillDefault
Range("C14:F14").ClearContents
With Range("C13:F14")
    .Borders(xlEdgeLeft).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeTop).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeBottom).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeRight).Weight = xlMedium
End With
End Sub

Sub Шаг3()
' Шаг3 Макрос

Range("B3:C6").Copy Destination:= Range("C16:D19")
Range("C16").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "r1"
ActiveCell.Characters(Start:=-2,
Length:=1).Font.Subscript = True
Selection.AutoFill Destination:= Range("C16:C19"),
Type:=xlFillDefault
Range("D16:D19").ClearContents
Range("C16:D19").Select
Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
With Range("C16:D19")
    .Borders(xlEdgeLeft).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeTop).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeBottom).Weight = xlMedium
    .Borders(xlEdgeRight).Weight = xlMedium
End With
Range("D16:D19").Select
Selection.NumberFormat = "0.0E+00"
End Sub

Sub Шаг4()
' Шаг4 Макрос

Range("C13:F14").Copy Destination:= Range("C21:F22")
Range("C21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "[A1]"
ActiveCell.Characters(Start:=-3, Length:=1).
Font.Subscript = True
Range("D21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "[A2]"

```

```

ActiveCell.Characters(Start:=3, Length:=1).
Font.Subscript = True
Range("E21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "[A3]"
ActiveCell.Characters(Start:=3, Length:=1).
Font.Subscript = True
Range("F21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "[A4]"
ActiveCell.Characters(Start:=3, Length:=1).
Font.Subscript = True
End Sub

End Sub

```

1в. Программа решения системы линейных уравнений, содержащая стандартную встроенную функцию, в которой реализован метод Гаусса
(программа для системы Wolfram Research Mathematica)

Входные данные:

- 1) A – матрица коэффициентов;
- 2) B – вектор-столбец свободных членов.

Выходные данные:

X – вектор-столбец, являющийся решением системы A·X=B.

```

Clear[A, B, X] (* Удаление предыдущих значений переменных A, B, X *)
A = {{a11, a12, ..., a1n}, {a21, a22, ..., a2n}, ..., {an1, an2, ..., ann}}
MatrixForm[A] (* Список A определяется как матрица A *)
Det[A] (* Вычисление определителя матрицы A *)
B = {{b1}, {b2}, ..., {bn}}
MatrixForm[B] (* Список B определяется как матрица B *)
MatrixForm[X] (* Символ X определяется как матрица X *)
X = LinearSolve[A, B] (* Решение матричного уравнения *)
Dot[A, X] == B (* Проверка *)

```

Если результатом выполнения последней функции будет «*True*», то вектор X действительно является решением исходной системы линейных алгебраических уравнений.

1г. Листинг численного примера решения матричного уравнения A·X = B путем умножения уравнения слева на обратную матрицу A^{-1} в системе Mathematica с проверкой.

```

In[1]:= A = {{2, 2}, {2, 4}}
Out[1]= {{2, 2}, {2, 4}}

```

```

In[2]:= Det [A]
Out[2]= 4

```

```

In[3]:= A1 = Inverse [A]
Out[3]= {{1, -1/2}, {-1/2, 1/2}}

```

```

In[4]:= B = {{1}, {3}}
X = Dot [A1, B]

```

```

Out[4]= {{1}, {3}}

```

```

Out[5]= {{-1/2}, {1}}

```

```

In[6]:= A.X == B

```

```

Out[6]= True

```

Приложение 2

Программы определения корней нелинейного уравнения

2а. Pascal-программа Dihotomia уточняет отделенный на интервале с границами a и b корень уравнения $f(x) = 0$ методом дихотомии (делением отрезка пополам).

Входные данные:

- 1) a, b – концы интервала с отделенным корнем;
- 2) c – середина интервала;
- 3) h – шаг деления корня;
- 4) e – точность нахождения корня.

Выходные данные:

a или b – уточненное значение корня.

```
Program Dihotomia;
Uses crt;
Var a,b,y0,y1,h,e:real;
Var j:integer;
Function F(x:real):real;
begin {вычисление значения левой части уравнения}
.....
end;
Function dihotomia(a,b:real):real;
var c,y2:real;
begin
  y0:=F(a); y1:=F(b);
  while (b-a>e) do begin
    c:=(a+b)/2;
    y2:=F(c);
    if y0*y2<=0 then begin b:=c; y1:=y2 end
      else begin a:=c; y0:=y2 end
    end;
  dihotomia:=(a+b)/2;
end;
begin {ввод начальных данных}
  y0:=F(a);
  while (a+h<b) do begin
    y1:=F(a+h);
    if y0*y1<=0 then ..... {вывод значения корня}
    a:=a+h;
    y0:=y1
    end;
  y1:=F(b);
  if y0*y1<=0 then ..... {вывод значения корня}
end.
```

2б. Pascal-программа Chorda уточняет методом хорд отделенный на интервале с границами a и b корень уравнения $f(x) = 0$.

Входные данные:

- 1) a, b – границы интервала с отделенным корнем;
- 2) $e, e1$ – точность нахождения корня и половина ширины полосы области шума;
- 3) $e1$ – половина ширины полосы области шума.

Выходные данные:

x – уточненное значение корня.

```
Program Chorda;
Uses crt;
Var a,b,x,e:real;
Var n,k:integer;
Function F(x:real):real;
begin {вычисление значения левой части уравнения}
.....
end;
Function ch(a,b,e,e1,x:real):real;
{объявление переменных}
begin
  f1:=F(a); f2:=F(b); x:=b; x1:=a;
  while abs(x-x1)>e do begin
    x1:=x;
    x:=a-(b-a)*f1/(f2-f1);
    r:=F(x);
    if abs(r)<e1 then exit;
    if f1*f2>0 then begin a:=x; f1:=r end
      else begin b:=x; f2:=r end
    end;
  begin
    repeat readln(a,b,e,e1) {ввод входных данных}
      ch(a,b,e,e1,x);
      writeln('x=',x) {вывод значения корня}
    until false
  end.
```

2в. Встроенные функции системы Mathematica решения уравнения $f(x) = 0$.

Solve[f[x]==0, x] – возвращает список решений уравнения по переменной x .
NSolve[f[x]==0, x] – возвращает список приближенных численных корней.
FindRoot[f[x]==0, {x, x0}] – численное решение по начальному приближению x_0 . Реализация метода последовательных итераций.

FindRoot[f[x]==0, {x, {x0, x1}}] – ищет численное решение по переменной x , используя x_0 и x_1 в качестве первых значений для итерационного процесса.

Приложение 3

Программа определения методом наименьших квадратов параметров эмпирической зависимости

За. Pascal-программа MNK, используя метод наименьших квадратов, находит коэффициенты функции (аппроксимирующего многочлена) вида

$$F(z) = k_n z^{n-1} + k_{n-1} z^{n-2} + \dots + k_2 z + k_1,$$

выражающей функциональную зависимость наборов экспериментальных данных.

Входные данные:

- 1) n – число искомых коэффициентов многочлена $F(z)$;
- 2) m – число измерений;
- 3) X, Y – массивы экспериментальных данных.

Выходные данные:

Kf – коэффициенты многочлена $F(z)$.

```
Program MNK;
Const n0=10; m0=50;
Type ms2 = array[1..n0, 1..n0+1] of real;
ms1 = array[1..n0] of real;
ms0 = array[1..m0] of real;
Var mt:ms2; kf :ms1; x, y :ms0;
i, m, n :integer;
Procedure Gauss (n:integer; mt:ms2; var x:ms1);
{процедура из программы PR1}
Procedure Gram (n, m:integer; x, y:ms0; var mt:ms2);
var i, j:integer; d:real;
begin
for i:=1 to n do begin
d:=0;
for j:=1 to m do d:=d+y[j]*exp((n-i)*ln(x[j]));
mt[i, n+1]:=d/m;
end;
for i:=0 to 2*(n-1) do begin
d:=0;
for j:=1 to m do d:=d+exp(i*ln(x[j]));
d:=d/m;
if i<n then for j:=0 to i do mt[n-j, n-i+j]:=d
else for j:=1 to (2*n-i-1) do mt[2*n-i-j, j]:=d;
end;

```

```
end;
Begin
..... {ввод начальных данных}
..... {вызов процедуры Gram}
..... {вызов процедуры Gauss}
..... {вывод решения}
End.
```

36. Встроенные функции системы Mathematica, применяемые при исследовании эмпирической зависимости методом наименьших квадратов.

Fit[data, funs, vars] дает наилучшее среднеквадратичное приближение дискретных данных data с помощью суммы функции funs от переменных vars , используя метод наименьших квадратов.

Erf[z] – функция ошибок $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$.

Array[f, n] – список длины n с элементами $f[i]$.

Array[f, dim, k] – список с элементами $f[i]$, значения индексов в котором начинаются с k (по умолчанию $k = 1$).

Table[expr, {i, imin, imax}, {j, jmin, jmax}, ...] дает вложенный список по индексам i, j, \dots

ListPlot[s] выводит график в виде точек на плоскости. Если список s задан в явном виде $\{(x_1; y_1), \dots, (x_n; y_n)\}$, тогда первое число пары трактуется как значение абсциссы, а второе – как значение ординаты точки. Если s есть список чисел $\{y_1, y_2, \dots, y_n\}$, то точки имеют координаты $(1; y_1), \dots, (n; y_n)$. Включение опции **PlotJoined->True** дает соединение дискретных точек одной линией. По умолчанию включена опция визуализации координатных осей **Axes->True**. Стиль точек и линий определяет графическая директива **PlotStyle**. Функция входит в состав пакета **Graphics**.

Приложение 4

Программа применения метода Рунге – Кутты для решения задачи Коши

4а. Pascal-программа SODU, используя метод Рунге-Кутты 4-го порядка, численно решает задачу Коши для системы $m + 1$ линейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка вида

$$\begin{cases} \frac{dy_1(t)}{dt} = f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_{m+1}), \\ \dots \\ \frac{dy_{m+1}(t)}{dt} = f_{m+1}(t, y_1, y_2, \dots, y_{m+1}), \\ y_i|_{t=0} = y_{i,0}, \dots, y_{m+1}|_{t=0} = y_{m+1,0}, \end{cases}$$

относительно неизвестных $y_j(t)$ ($j = 1, \dots, m + 1$) при $0 \leq t \leq T$. Алгоритм нахождения значений неизвестных y_j согласно метода Рунге-Кутты состоит в вычислении приращения неизвестной функции по формуле

$$\Delta y_j(t_i) = y_j(t_i + h) - y_j(t_i) = \frac{1}{6} \left(k_{j,1}^{(i)} + 2k_{j,2}^{(i)} + 2k_{j,3}^{(i)} + k_{j,4}^{(i)} \right),$$

где $n > 0$ – число разбиений отрезка $[0, T]$, постоянный шаг $h = T/n$ между узлами $t_{i+1} = t_i + h$, $i = 0, 1, \dots, n - 1$,

$$\begin{aligned} k_{j,1}^{(i)} &= hf_j(t_i, y_1(t_i), y_2(t_i), \dots, y_{m+1}(t_i)), \\ k_{j,2}^{(i)} &= hf_j(t_i + \frac{h}{2}, y_1(t_i) + \frac{k_{j,1}^{(i)}}{2}, y_2(t_i) + \frac{k_{j,1}^{(i)}}{2}, \dots, y_{m+1}(t_i) + \frac{k_{j,1}^{(i)}}{2}), \\ k_{j,3}^{(i)} &= hf_j(t_i + \frac{h}{2}, y_1(t_i) + \frac{k_{j,2}^{(i)}}{2}, y_2(t_i) + \frac{k_{j,2}^{(i)}}{2}, \dots, y_{m+1}(t_i) + \frac{k_{j,2}^{(i)}}{2}), \\ k_{j,4}^{(i)} &= hf_j(t_i + h, y_1(t_i) + k_{j,3}^{(i)}, y_2(t_i) + k_{j,3}^{(i)}, \dots, y_{m+1}(t_i) + k_{j,3}^{(i)}). \end{aligned}$$

Входные данные программы:

- 1) m – число уравнений в системе;
- 2) x_0 – начальное значение аргумента;
- 3) x_1 – конечное значение аргумента;
- 4) Y_0 – массив начальных значений функций;
- 5) h – шаг аргумента.

Выходные данные программы:

таблица численных значений искомых функций $y_j(t)$ в точках t_i .

```
Program SODU;
Const n0 = 10;
Type ms = array[1..n0] of real;
Var j, m: integer;
```

```

x0, x1, h : real;
y, y0, f, z : ms;
Procedure Pr(x:real; y:ms; var f:ms);
{процедура задает правые части уравнений системы}
begin ..... end;
begin
..... {ввод начальных данных}
whjle (x0<=x1) do
begin
..... {вывод текущей строки таблицы}
pr(x0,y0,f);
for j:=1 to m do
begin y[j]:=y0[j]+h/6*f[j]; z[j]:=y0[j]+h*f[j]/2 end;
pr(x0+h/2,z,f);
for j:=1 to m do
begin y[j]:=y[j]+h/3*f[j]; z[j]:=y0[j]+h*f[j]/2 end;
pr(x0+h/2,z,f);
for j:=1 to m do
begin y[j]:=y[j]+h/3*f[j]; z[j]:=y0[j]+h*f[j] end;
pr(x0+h,z,f);
for j:=1 to m do
begin y[j]:=y[j]+h/6*f[j]; y0[j]:=y[j]; end;
x0:=x0+h;
end;
End.
```

4б. Встроенные функции системы Mathematica, применяемые при решении дифференциальных уравнений и их систем.

DSolve[{уравн1, ..., уравнN, усл1, ..., услN}, {y1[x], ..., yN[x]}, x] используется при нахождении решения системы N дифференциальных уравнений уравн1, ..., уравнN, к которой присоединены N начальных или/и граничных условий усл1, ..., услN, x – независимая переменная. Условия усл1, ..., услN должны быть представлены в форме уравнений (с двумя знаками ==). Уравнения системы и условия вводятся в виде одного списка {уравн1, ..., уравнN, усл1, ..., услN}, искомые функции – в виде второго списка {y1[x], ..., yN[x]}.

NDSolve[{ode, y, {x, xmin, xmax}]} дает решение задачи Коши для одного дифференциального уравнения или системы дифференциальных уравнений. Аргумент **ode** включает как сами дифференциальные уравнения, так и начальные условия, поставленные на концах интервала интегрирования **xmin** или **xmax**. Второй аргумент **y** – список неизвестных функций, x – независимая переменная.

D[f,x] – частная производная функции f по переменной x.

D[f,{x1,n1},{x2,n2},..., {xk,nk}], или **f^{(n1, n2, ..., nk)} [x1, x2, ..., xk]**, вычисляет смешанную частную производную от f по переменной x1 порядка n1, по переменной x2 порядка n2 и т. д., по переменной xk порядка nk.

Derivative[f][f][x], или $f'[x]$, или $f^{(1)}[x]$, производная первого порядка от функции f одной переменной x . Используется при задании обыкновенных дифференциальных уравнений.

Derivative[nl,n2,...,nk][f][x1,x2,...,xk] – полная форма смешанной производной функции f порядка $m = nl + n2 + \dots + nk$ по переменным $x1, x2, \dots, xk$.

DSolve[ode,y[x],x] решает обыкновенное дифференциальное уравнение **ode** относительно неизвестной функции $y[x]$ по независимой переменной x . Если первый аргумент – список обыкновенных дифференциальных уравнений, а второй аргумент – список неизвестных функций, то решается система. Список **ode** может содержать начальные условия Коши.

Dt[f] – полный дифференциал f .

Dt[f,x] – полная производная от f по x .

Fourier[data] – дискретное преобразование Фурье.

Integrate[f,x] – неопределенный интеграл от f по x .

Integrate[f,{x,xmin,xmax}] – определенный интеграл от f по x на промежутке от x_{\min} до x_{\max} .

NIntegrate[f,{x,xmin,xmax}] дает численное приближение для определенного интеграла от f по переменной x на отрезке от x_{\min} до x_{\max} .

InverseFourier[data] – преобразование, обратное к дискретному преобразованию Фурье.

Limit[f,x->x0] находит предельное значение f , когда x стремится к x_0 .

ListIntegrate[{y1, y2, ..., yk}, h] возвращает численное значение интеграла для функции, заданной списком ординат y_i при заданном шаге h по x . Функция вызывается из подпакета **ListIntegrate** пакета **NumericalIntegrate**.

Series[f, {x,x0,n}] – отрезок ряда Тейлора функции f по переменной x в окрестности точки x_0 , содержащий степени до $(x - x_0)^n$ включительно. Имеет заголовок **SeriesData**.

SeriesData[x,x0,{a0,a1,...},nmin,nmax,n] представляет сумму степеней вида $(x - x_0)^{(n_{\min}+i)/n}$ с коэффициентами a_i ($i = 0, 1, 2, \dots$). Показатели степеней есть величины $(n_{\min}+0)/n, (n_{\min}+1)/n, \dots, n_{\max}/n$.

Array[f,n] – список длины n с элементами $f[i]$.

Array[f,dim,k] – список с элементами $f[i]$, значения индексов в котором начинаются с k (по умолчанию $k = 1$).

Simplify[expr] выполняет последовательность алгебраических преобразований над **expr** и приводит его к простейшей форме. При наличии опции **Trig->False** тригонометрические тождества не используются.

4в. Листинг символьного, численного и графического решения задачи Коши для системы ОДУ первого порядка

$$\begin{cases} y'_1(t) = -0.94 y_1(t), \\ y'_2(t) = 0.21 y_1(t), \\ y'_3(t) = 0.73 y_1(t), \\ y_1(0) = 5.48, y_2(0) = y_3(0) = 0. \end{cases}$$

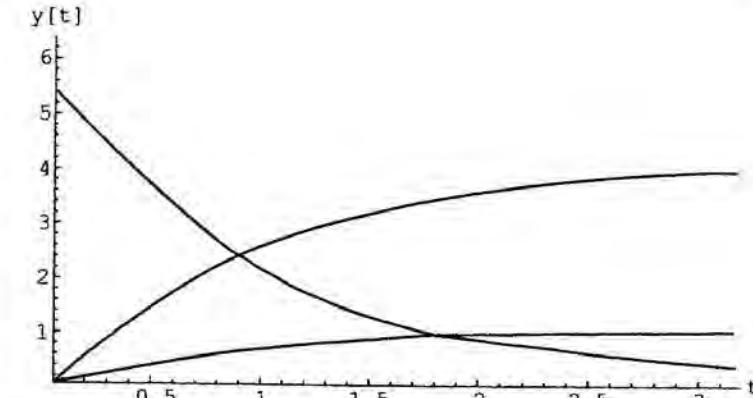
В рабочем документе Mathematica введем инструкции и нажмем клавишу **<Enter>** на цифровой клавиатуре:

```
Ln[1]:= (*символьное решение задачи Коши*)
DSolve[{y1'[t] == -(k1 + k2) * y1[t], y2'[t] == k1 * y1[t],
y3'[t] == k2 * y1[t], y1[0] == A0, y2[0] == 0, y3[0] == 0},
{y1[t], y2[t], y3[t]}, t]
(*численное решение задачи Коши*)
f = DSolve[{y1'[t] == -0.94 * y1[t], y2'[t] == 0.21 * y1[t],
y3'[t] == 0.73 * y1[t], y1[0] == 5.48, y2[0] == 0, y3[0] == 0},
{y1[t], y2[t], y3[t]}, t]
Plot[{y1[t]/.f, y2[t]/.f, y3[t]/.f},
{t, 0, 2.9}, PlotStyle -> {RGBColor[0, 0.5, 0],
{RGBColor[0, 0, 0], {RGBColor[0.4, 0, 0]},
AxesLabel -> {t, y[t]}]}
```

Для построения графиков функций $y(x)$, образующих частное решение задачи Коши, используем встроенную функцию **Plot** с оператором подстановки **/.**.

$$\text{Out}[1] = \left\{ \begin{array}{l} y_1[t] \rightarrow e^{-(k_1+k_2)t} A_0, \quad y_2[t] \rightarrow \frac{-k_1 A_0 + e^{-(k_1+k_2)t} k_1 A_0}{k_1+k_2}, \\ y_3[t] \rightarrow \frac{-k_2 A_0 + e^{-(k_1+k_2)t} k_2 A_0}{k_1+k_2} \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned} \text{Out}[2] &= \{y_1[t] \rightarrow 5.480000000000000 \cdot 2.71828182845905^{-0.940000000000000 t}, \\ &\quad y_2[t] \rightarrow 0.0106382978723404 \cdot 2.71828182845905^{-0.940000000000000 t} (-115.0800000000000 + \\ &\quad + 115.0800000000000 \cdot 2.71828182845905^{-0.940000000000000 t}), \\ &\quad y_3[t] \rightarrow 0.0106382978723404 \cdot 2.71828182845905^{-0.940000000000000 t} (-400.0400000000000 + \\ &\quad + 400.0400000000000 \cdot 2.71828182845905^{-0.940000000000000 t})\} \end{aligned}$$



Out[3] = - Graphics -

Приложение 5

Нормированное нормальное распределение

Функция плотности распределения $\varphi(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} / \sqrt{2\pi}$, $x \geq 0$; $\varphi(-x) = \varphi(x)$;

функция Лапласа $\Phi(x) = \int_0^x \varphi(t) dt$; $\Phi(-x) = -\Phi(x)$;

функция распределения $F(x) = 0,5 + \Phi(x)$; $F(-x) = 0,5 - \Phi(x)$.

x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$
0,00	0,000000	1,50	0,433193
0,05	0,019939	1,55	0,439429
0,10	0,039828	1,60	0,445201
0,15	0,059618	1,65	0,450528
0,20	0,079260	1,70	0,455434
0,25	0,098706	1,75	0,459941
0,30	0,117911	1,80	0,464070
0,35	0,136831	1,85	0,467843
0,40	0,155422	1,90	0,471283
0,45	0,173645	1,95	0,474412
0,50	0,191463	2,00	0,477250
0,55	0,208840	2,05	0,479818
0,60	0,225747	2,10	0,482136
0,65	0,242154	2,15	0,484222
0,70	0,258035	2,20	0,486097
0,75	0,273373	2,25	0,487776
0,80	0,288145	2,30	0,489276
0,85	0,302338	2,35	0,490613
0,90	0,315940	2,40	0,491802
0,95	0,328944	2,45	0,492857
1,00	0,341345	2,50	0,493790
1,05	0,353141	2,55	0,494614
1,10	0,364334	2,60	0,495339
1,15	0,374928	2,65	0,495975
1,20	0,384930	2,70	0,496533
1,25	0,394350	2,75	0,497020
1,30	0,403200	2,80	0,497445
1,35	0,411492	2,85	0,497814
1,40	0,419243	2,90	0,498134
1,45	0,426471	2,95	0,498411

Приложение 6

t-распределение

T – случайная величина, имеющая t-распределение Стьюдента с числом степеней свободы n . Таблица содержит значения ε , получаемые из условия

$$P(|T| < \varepsilon) = 1 - \alpha.$$

n	1 - α					
	0,99	0,95	0,90	0,80	0,50	0,20
1	63,657	12,706	6,314	3,078	0,727	0,325
2	9,925	4,303	2,920	1,886	9,617	0,289
3	5,841	3,182	2,353	1,638	0,584	0,277
4	4,604	2,776	2,132	1,533	0,569	0,271
5	4,032	2,571	2,015	1,476	0,559	0,267
6	3,707	2,447	1,943	1,440	0,553	0,265
7	3,499	2,365	1,895	1,415	0,549	0,263
8	3,355	2,306	1,860	1,397	0,546	0,262
9	3,250	2,262	1,833	1,383	0,543	0,261
10	3,169	2,228	1,812	1,372	0,542	0,260
11	3,106	2,201	1,796	1,363	0,540	0,260
12	3,055	2,179	1,782	1,356	0,539	0,259
13	3,012	2,160	1,771	1,350	0,538	0,259
14	2,977	2,145	1,761	1,345	0,537	0,258
15	2,947	2,131	1,753	1,341	0,536	0,258
16	2,921	2,120	1,746	1,337	0,535	0,258
17	2,898	2,110	1,740	1,333	0,534	0,257
18	2,878	2,101	1,734	1,330	0,534	0,257
19	2,861	2,093	1,729	1,328	0,533	0,257
20	2,845	2,086	1,725	1,325	0,533	0,257
21	2,831	2,080	1,721	1,323	0,532	0,257
22	2,819	2,074	1,717	1,321	0,532	0,256
23	2,807	2,069	1,714	1,319	0,532	0,256
24	2,797	2,064	1,711	1,318	0,531	0,256
25	2,787	2,060	1,708	1,316	0,531	0,256
26	2,779	2,056	1,706	1,315	0,531	0,256
27	2,771	2,052	1,703	1,314	0,531	0,256
28	2,763	2,048	1,701	1,313	0,530	0,256
29	2,756	2,045	1,699	1,311	0,530	0,256
30	2,750	2,042	1,697	1,310	0,530	0,256
40	2,704	2,021	1,684	1,303	0,529	0,255
60	2,660	2,000	1,671	1,296	0,527	0,254
120	2,617	1,980	1,658	1,289	0,526	0,254
∞	2,576	1,960	1,645	1,282	0,524	0,253

Приложение 7

F-распределение

F – случайная величина, распределенная по закону Фишера-Сnedекора (*F*-распределение) с числом степеней свободы n_1 для числителя и n_2 для знаменателя. Таблица содержит значения ε , получаемые из условия $P(F < \varepsilon) = 0,95$.

n_2	n_1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,39
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,49	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
32	4,15	3,29	2,90	2,67	2,51	2,40	2,31	2,24	2,19	2,14
34	4,13	3,28	2,88	2,65	2,49	2,38	2,29	2,23	2,17	2,12
36	4,11	3,26	2,87	2,63	2,48	2,36	2,28	2,21	2,15	2,11
38	4,10	3,24	2,85	2,62	2,46	2,35	2,26	2,19	2,14	2,09
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
42	4,07	3,22	2,83	2,59	2,44	2,32	2,24	2,17	2,11	2,06
44	4,06	3,21	2,82	2,58	2,43	2,31	2,23	2,16	2,10	2,05
46	4,05	3,20	2,81	2,57	2,42	2,30	2,22	2,15	2,09	2,04
48	4,04	3,19	2,80	2,57	2,41	2,30	2,21	2,14	2,08	2,03
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	2,06	1,98	1,93	1,88
400	3,86	3,02	2,62	2,39	2,23	2,12	2,03	1,96	1,90	1,85
1000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,11	2,02	1,95	1,89	1,84
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,83

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984. 518 с.
2. Батунер Б. Е., Позин М. Е. Математические модели в химической технологии. Л.: Химия, 1971. 823 с.
3. Давтян О. К. Квантовая химия. М.: Высш. шк., 1962. 783 с.
4. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1976. 576 с.
5. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 750 с.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1974. 832 с.
7. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
8. Скатецкий В. Г. Математическое моделирование физико-химических процессов: Учеб. пособие. Мин.: Выш. шк., 1981. 144 с.
9. Скатецкий В. Г. Профессиональная направленность преподавания математики: теоретический и практический аспекты. Мин.: БГУ, 2000. 160 с.
10. Скатецкий В. Г. Лекции по математике для студентов химических специальностей. Мин.: БГУ, 2000. 387 с.
11. Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: МГУ, 1976. 360 с.
12. Шафар М. А., Илмэн Д. Л., Ковальски Б. Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1989. 272 с.
13. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Основные обозначения	5
Глава 1. Линейные алгебраические системы	6
Расчет смесей сложного состава	19
Определение состава смеси по данным спектрофотометрических измерений	21
Исследование состава смеси при помощи системы химических сенсоров	23
Анализ размерностей	25
Глава 2. Векторы	28
Момент силы	35
Координаты центра масс активированного комплекса	36
Расчет расстояний в пространственных решетках	40
Глава 3. Элементы исследования функции одной переменной	42
Построение линии равновесия	51
Уравнение линии рабочих концентраций в процессе массопередачи	54
Максимум скорости окисления оксида азота	55
Автокаталитические реакции	58
Уравнение Аррениуса	61
Химические системы, описываемые нелинейными уравнениями	68
Зависимость скорости реакции взаимодействия карбонильных соединений с первичными аминами от кислотности среды	72
Глава 4. Интегралы	75
Теплота, расходуемая на нагревание образца	82
Температура водородного пламени	83
Закон Бугера – Ламберта – Бера	84
Скорость ламинарного течения жидкости	85
Закон Пуазейля	87
Инверсия сахаров	89
Определение размера частиц по скорости седиментации	90
Простая перегонка	91
Процесс ионизации в газовой среде	94
Измерение излучения точечного источника радиоактивности	96
Регулирование кислотности среды в химическом реакторе	97
Глава 5. Дифференцирование функций нескольких переменных	100
Описание процесса многоступенчатой экстракции	109
Экстракция уксусной кислоты	110

Глава 6. Метод наименьших квадратов	113
Определение аррениусовых параметров	118
Определение гидратного числа для карбоновой кислоты	119
Глава 7. Интегралы от функций нескольких переменных	121
Циркуляция векторного поля	136
Поток векторного поля	137
Дивергенция (расходимость) векторного поля	138
Ротор векторного поля	139
Потенциальное векторное поле	141
Полное ускорение	143
Глава 8. Обыкновенные дифференциальные уравнения	145
Радиоактивный распад	161
Среднее время жизни возбужденного состояния молекулы	162
Определение порядка реакции	164
Средняя скорость реакции	167
Кинетика коагуляции	169
Хлорирование органических соединений	170
Седиментация частиц в жидкости	173
Линейные осцилляторы	176
Кинетика химической реакции в условиях диффузии	183
Необратимые реакции первого порядка	185
Обратимые реакции первого порядка, протекающие в одну стадию	188
Последовательные реакции	191
Максимум концентрации промежуточного вещества в случае двухстадийной реакции	193
Построение кинетических кривых для двухстадийной реакции	196
Последовательность двух обратимых реакций первого порядка	202
Последовательно-параллельные реакции первого порядка	204
Глава 9. Ряды	208
Отмывка полимера	220
Фильтрование в цилиндрических фильтрах	222
Перенос тепла через стенку реактора	226
Фурье-спектроскопия	228
Выявление скрытых периодичностей	229
Глава 10. Дифференциальные уравнения в частных производных	232
Уравнения движения идеальной жидкости	236
Построение интеграла Бернулли	238
Диффузионные процессы	239
Молекулярная диффузия в бесконечной пластине	242
Задача о концентрации соли в растворе	245
Диффузия через стенку цилиндра	249
Распределение температуры в прокаливаемом образце	252
Определение потенциала иона в рамках теории Дебая – Хюккеля	255

Глава 11. Элементы теории вероятностей и математической статистики ...	260
Распределение частиц по ячейкам	264
Вероятностная модель задачи о примеси	280
Число частиц заданного размера	282
Кинетика перемешивания (вероятностная модель).....	283
Выбраковка результатов химического анализа	301
Сравнение двух дисперсий нормальной генеральной совокупности.....	305
Сравнение двух средних нормальной генеральной совокупности.....	308
Проверка гипотезы о значимости выборочного коэффициента корреляции	310
Построение доверительного интервала для регрессионной прямой	312
Глава 12. Линейные пространства	315
Построение атомной матрицы	320
Стехиометрическая матрица	325
Максимальное число независимых реакций (стехиометрическое правило Гиббса)	326
Глава 13. Линейные преобразования. Начала теории групп	330
Операции симметрии молекулы формальдегида	339
Операции симметрии молекулы амиака	340
Инвариантность уравнения Шредингера	341
Приложения	347
1. Программы решения системы линейных уравнений методом Гаусса	347
2. Программы определения корней нелинейного уравнения	354
3. Программа определения методом наименьших квадратов параметров эмпирической зависимости	356
4. Программа применения метода Рунге – Кутты для решения задачи Коши	358
5. Нормированное нормальное распределение	362
6. <i>t</i> -распределение	363
5. <i>F</i> -распределение	364
Литература	365