У зв’язку з введенням карантину, в курсі **Сучасні комп’ютерні методи в хімії** лабораторні роботи № 5–7 виконуються студентами самостійно.

Звіт з лабораторної роботи студенти захищають особисто, після чого їм виставляється оцінка. Одночасно студент пише передбачену програмою курсу модульну контрольну роботу (оцінюється у 5 балів).

Графік захисту лабораторних робіт студентами 4-го курсу хімічного факультету у робочі дні:

Пон., Вівт., Чт., Пт. – 15^{00}–16^{50}, ауд. 3-100, до дня іспиту

завдання для виконання робіт наведено нижче.

Лабораторна робота № 5

Тема 20. Чисельне диференціювання та інтегрування.

Для кожного варіанта задано функцію (f(x)), інтервал та точку x'.

Варіант	Функція	Інтервал	x'
01	tg(x)	[-1,1]	0.7854
02	sin(x)	[0,5]	1.5708
03	cos(x)	[0,5]	1.5708
04	$1/(1+x^2)$	[-0.5,1.5]	0.7071
05	x·ln(x)	[0,2]	1.3
06	1/x	[0.5,2.5]	0.80
07	lg(x)	[0.5,2.5]	0.80
08	$x^{(1/3)}$	[-1,1]	0.125
09	exp(−x)	[-1,3]	0.5
10	x/(1−x)	[-0.2,0.8]	0.0
11	$\exp(-x^2)$	[-1,1]	0.33
12	1/(1−x)	[-1.5,0.5]	0.333
13	$\exp(-x^2)$	[-0.5,1.5]	0.4
14	arctg(x)	[-1.25,1.25]	0.546
15	arctg(x)	[-0.5,1.5]	0.546
16	sqrt(x)	[0,1]	0.36
17	sin(x)	[-5,5]	1.5708
18	$x^{(1/3)}$	[-2,2]	0.7
19	$x^{(-1/3)}$	[0.5,2.5]	0.7
20	1/sqrt(x)	[0.5,2.5]	0.7
21	lg(x)	[0.5,2.9]	1.0
22	sqrt(x)	[0,2]	0.64
23	1/x	[0.5,2.9]	1.0
24	ln(x)	[0.3,3.0]	1.0
25	ln(1+x)	[-0.1,2.1]	1.1
26	$1/(1+x^2)$	[-1.5,1.5]	0.7071
27	cos(x)	[-4,4]	1.5708
28	tg(x)	[-125,1.25]	0.7854
29	exp(−x)	[0,4]	0.5
30	x−sqrt(x)	[0,4]	0.5
31	x·ln(x)	[0,2.4]	1.0
32	exp(−1/x)	[0.5,2.5]	1.3

1) Продиференціювати функцію f(x) в точці x' за трьома формулами: f'(x) = (f(x+h)-f(x))/h, f'(x) = (f(x)-f(x-h))/h, f'(x) = (f(x+h)-f(x-h))/(2h), для h = 0.1, 0.01, 0.001, $1\cdot10^{-4}$ та $1\cdot10^{-5}$, а також знайти величину аналітично обчисленої похідної (вона вважається точною). Результати обчислень, разом з обчисленими похибками чисельного диференціювання звести в таблицю. Якої найменшої

похибки обчислення похідної можна досягти із використанням обраних вами технічних засобів?

2) Проінтегрувати функцію f(x) в заданому інтервалі за допомогою формули трапецій, розбивши повний інтервал інтегрування на 4 п’ятьма точками. Те ж саме, для 8 інтервалів (9 точок). Розбивши інтервал 9-ма точками обчисліть інтеграл за формулою Сімпсона. Знайдіть аналітично інтеграл (виведіть формулу, наприклад $\int_0^1 x^2 dx = \left.\frac{x^3}{3}\right|_0^1 = \frac{1}{3}$) та порівняйте його з результатами наближених методів.

Лабораторна робота № 6

Тема 21. Застосування методу Ньютона першого для розрахунку рівноважного складу 1-1 електроліту з врахуванням коефіцієнтів активності.

Завдання виконується згідно з текстом методичних вказівок з курсу. Необхідні для обчислень константи наведено в таблиці.

Варіант	ε	K
1	21	2150
2	52	4600
3	32	3200
4	35	2000
5	50	1000
6	45	1500
7	40	2500
8	47	3700
9	27	4500
10	32	5500
11	37	1700
12	42	2700
13	22	3500
14	25	4000
15	20	4000
16	25	3000
17	30	2000
18	35	1000
19	27	5500
20	45	2500
21	50	3500
22	22	4500
23	40	5000
24	32	1500

Теорія Дебая-Хюккеля (для першого наближення приймаємо a = 0):

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 N_A}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} I\,,\quad I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i\,,\quad \ln f_\pm = -|z_+ z_-|\frac{e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}\frac{\kappa}{1+\kappa a}\,.$$

В наведених формулах концентрація має розмірність моль/м^3.

При знаходженні кореня рівняння допускається використання методів поділу відрізку навпіл, метода послідовних наближень або метода Ньютона на вибір студента.

Лабораторна робота № 7

Тема 22. Застосування методів оптимізації для знаходження мінімуму функції багатьох змінних (на прикладі абстрактних математичних, електрометричних або спектроскопічних задач).

Дано дві колонки вхідних даних (пари x_i, y_i). Величини y_i містять випадкові похибки, розподілені за нормальним законом.

Їх необхідно описати сумою трьох (інколи двох) гауссіанів $G(x)$ або лоренціанів $L(x)$:

$$y = F_1(x) + F_2(x) + F_3(x), \qquad (1)$$

де $F_k(x) = G_k(x)$ або $L_k(x)$. При цьому обов'язково виконується нерівність

$$x_1^{\max} < x_2^{\max} < x_3^{\max}, \qquad (2)$$

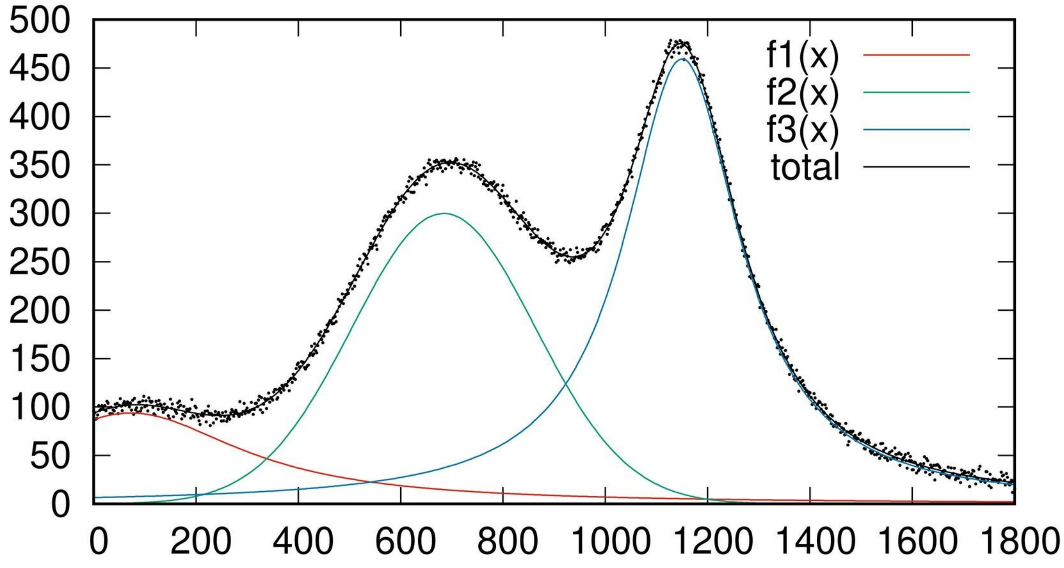
де $x_k^{\max}$ – положення максимуму, відповідної функції.

Для цього заповніть таблицю, що містить функції та одержані для них похибки y.

Функція	s_y
LLL	
LLG	
LGL	
GLL	
LGG	
GLG	
GGL	
GGG	

При виконанні обчислень нелінійним МНК обов'язково перевіряйте виконання умови (2).

Із таблиці знайти модель, що дає найменшу величину s_y. Для неї побудувати графіки функцій $F_k(x)$ (червона, зелена, синя лінії), їх суми (чорна лінія) та вхідних даних (точки).



У звіті вказати одержані параметри функцій та самі формули, якими задавалися функції Гауса та Лоренца.
Файли з вхідними даними для усіх варіантів знаходяться у архіві lw7.zip

При виконанні роботи головні труднощі виникають при визначенні початкових наближень для параметрів. Рекомендується спочатку зафіксувати параметри x_k^{max}, оскільки їх легше визначити іншими методами (на око). Іншим хорошим методом є визначення (на першому етапі) параметрів для кожного піка на графіку окремо.

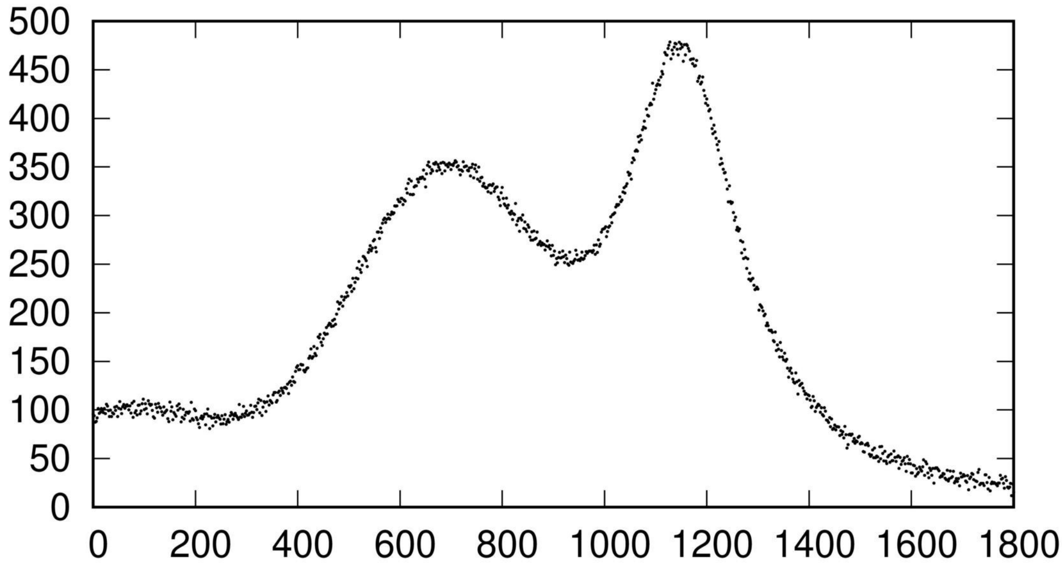
Наведений рисунок одержано за допомогою програми gnuplot (початкові наближення задаються у файлі par3.dat) таким чином:

```
#!/usr/bin/gnuplot -p

var="33"
G1(x)= A1*exp(-log(2.0)*((x-X1)/W1)**2)
G2(x)= A2*exp(-log(2.0)*((x-X2)/W2)**2)
G3(x)= A3*exp(-log(2.0)*((x-X3)/W3)**2)
L1(x)= A1*W1**2/((x-X1)**2+W1**2)
L2(x)= A2*W2**2/((x-X2)**2+W2**2)
L3(x)= A3*W3**2/((x-X3)**2+W3**2)

f1(x)= L1(x)
f2(x)= G2(x)
f3(x)= L3(x)

f(x) = f1(x)+f2(x)+f3(x)

fit f(x) './var33.dat' using 1:2 via './par3.dat'

set terminal postscript font "Arial,14" size 15cm,8cm color portrait
set output 'var33.ps'

set samples 500
set pointsize 0.3
set xrange [0:1800]
plot './var33.dat' u 1:2 pt 6 ps 0.1 lc -1 notitle,\
     f1(x) w l lc 7, f2(x) w l lc 2, f3(x) w l lc 6,\
     f(x) w l lc -1 title "total"

`gm convert -density 600 var33.ps var33.jpg`
`gm convert var33.jpg -resample 300 var33.jpg`
```

Одержання початкових наближень

Step 0

Будуємо графік вхідних даних



Видно три розділені піки.

Step 1

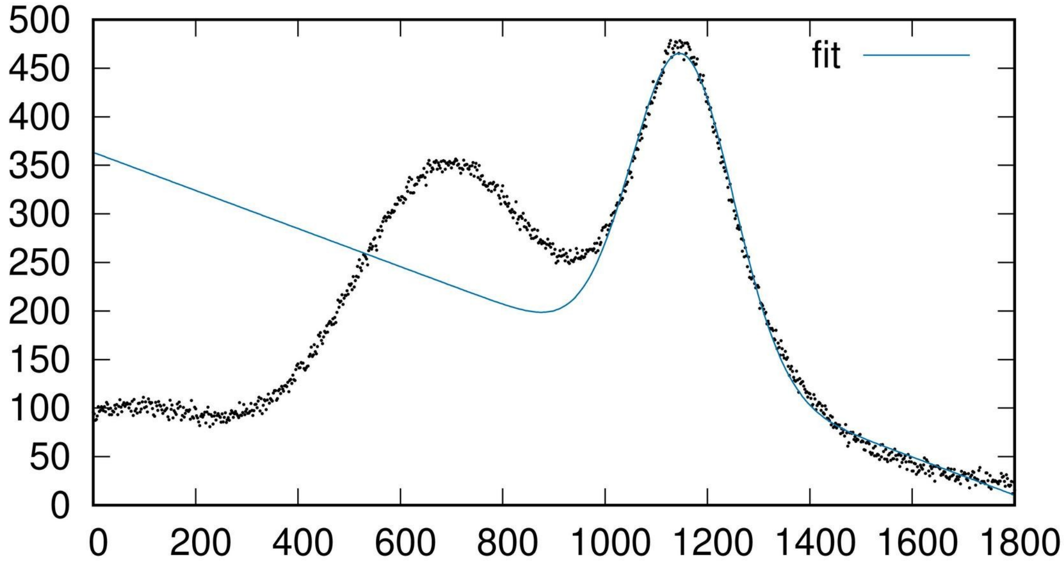
Знайдемо параметри для третього (правого) піку. Для цього опишемо його в діапазоні x=1000..1800 функцією Гауса та додамо до неї фонову лінію:

```
#!/usr/bin/gnuplot -p

#G1(x)= A1*exp(-log(2.0)*((x-X1)/W1)**2)
#G2(x)= A2*exp(-log(2.0)*((x-X2)/W2)**2)
G3(x)= A3*exp(-log(2.0)*((x-X3)/W3)**2)
#L1(x)= A1*W1**2/((x-X1)**2+W1**2)
#L2(x)= A2*W2**2/((x-X2)**2+W2**2)
#L3(x)= A3*W3**2/((x-X3)**2+W3**2)

#f1(x)= L1(x)
#f2(x)= G2(x)
#f3(x)= L3(x)

f(x) = G3(x) + a*x + b

X3=1150
A3=250
W3=100
a=-1
b=50
fit [1000:1800] f(x) '../var33.dat' using 1:2 via X3,A3,W3,a,b

set terminal postscript font "Arial,14" size 15cm,8cm color portrait
set output 'xxx.ps'

set samples 500
set pointsize 0.3
```

```
set xrange [0:1800]
plot '../var33.dat' u 1:2 pt 6 ps 0.1 lc -1 notitle,\
     f(x) w l lc -1 title "fit"

`gm convert -density 600 xxx.ps xxx.jpg`
`gm convert xxx.jpg -resample 300 step_1.jpg`
```

Початкові наближення можна брати з низькою точністю. Програма gnuplot не дозволяє задати початкові величини параметрів рівними 0.

Результати наближення:




```
X3              = 1151.25          +/- 0.4906        (0.04262%)
A3              = 327.013          +/- 2.57          (0.7859%)
W3              = 117.054          +/- 0.9897        (0.8455%)
a               = -0.196034        +/- 0.005427      (2.768%)
b               = 363.312          +/- 8.76          (2.411%)
```

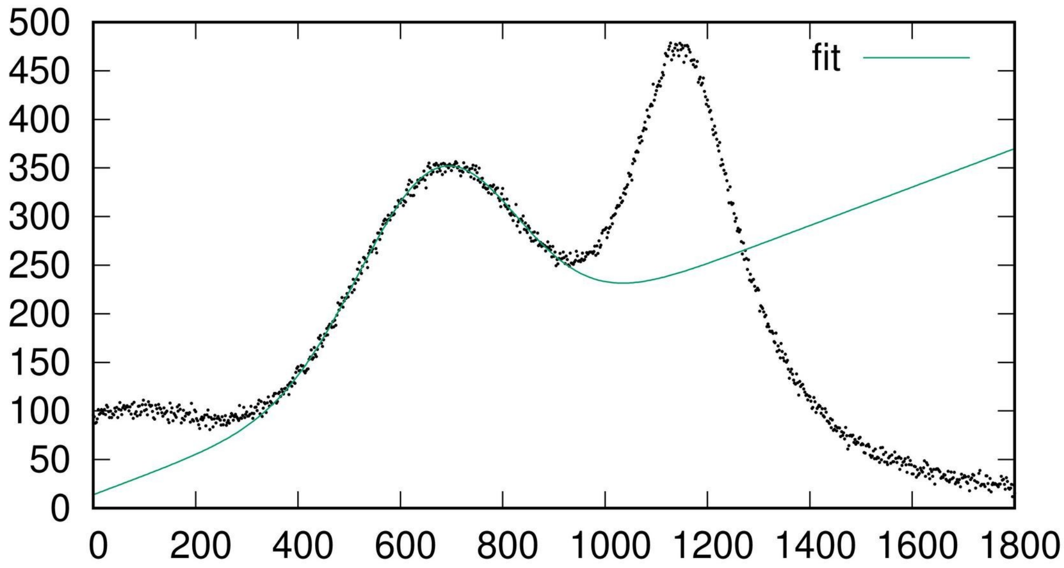
Одержані параметри X3, A3, W3 будуть початковими наближеннями для наступних етапів оптимізації.
Для порівняння: точні величини параметрів дорівнюють X3 = 1150, A3 = 459, W3 = 138, функція Лоренца.

Step 2
Знайдемо параметри для другого (центрального) піку. Для цього опишемо його в діапазоні x=400..900 функцією Гауса та додамо до неї фонову лінію:

```
#!/usr/bin/gnuplot -p

#G1(x)= A1*exp(-log(2.0)*((x-X1)/W1)**2)
G2(x)= A2*exp(-log(2.0)*((x-X2)/W2)**2)
#G3(x)= A3*exp(-log(2.0)*((x-X3)/W3)**2)
#L1(x)= A1*W1**2/((x-X1)**2+W1**2)
```

```
#L2(x)= A2*W2**2/((x-X2)**2+W2**2)
#L3(x)= A3*W3**2/((x-X3)**2+W3**2)

#f1(x)= L1(x)
#f2(x)= G2(x)
#f3(x)= L3(x)

f(x) = G2(x) + a*x + b

X2=700
A2=250
W2=100
a=10
b=50
fit [400:900] f(x) '../var33.dat' using 1:2 via X2,A2,W2,a,b

set terminal postscript font "Arial,14" size 15cm,8cm color portrait
set output 'xxx.ps'

set samples 500
set pointsize 0.3
set xrange [0:1800]
plot '../var33.dat' u 1:2 pt 6 ps 0.1 lc -1 notitle,\
     f(x) w l lc 2 title "fit"

`gm convert -density 600 xxx.ps xxx.jpg`
`gm convert xxx.jpg -resample 300 step_2.jpg`
```

Результати наближення:




```
X2              = 671.683          +/- 1.639          (0.2441%)
A2              = 203.174          +/- 5.396          (2.656%)
W2              = 182.403          +/- 4.108          (2.252%)
a               = 0.197836         +/- 0.007566       (3.824%)
b               = 13.7741          +/- 5.071          (36.81%)
```