Jiří Míčka; Oskar Schmidt

Příspěvek k empirickým formulím pro dvě tabelované veličiny

Aplikace matematiky, Vol. 2 (1957), No. 2, 133–153

Persistent URL: `http://dml.cz/dmlcz/102561`

PŘÍSPĚVEK K EMPIRICKÝM FORMULÍM PRO DVĚ TABELOVANÉ VELIČINY

JIŘÍ MÍČKA, OSKAR SCHMIDT

(Došlo dne 11. června 1956.) DT: 53.08:518

V této práci je uveden numericko-grafický způsob zpracování empirických formulí pro experimentálně stanovené veličiny, který se podstatně liší od dosud užívaných metod. Je podána matematická verifikace tohoto postupu. Pro ilustraci jsou uvedeny příklady.

Úvod

Při zpracování experimentálních dat je často zapotřebí stanovit funkční závislost mezi dvěma naměřenými veličinami. Postupuje se zpravidla tak, že experimentálně stanovené hodnoty se vynesou do grafu s lineárními stupnicemi a z průběhu takto získané křivky se usuzuje na funkční závislost. Ta se ověří sestrojením nového grafu s vhodně změněnými stupnicemi (logaritmickými, reciprokými a pod.) a to tak, aby výslednou křivkou byla přímka. Přitom u některých typů vznikají potíže při výpočtu aditivní konstanty, kterou je třeba znát k sestrojení druhého grafu [1].

V této práci uvádíme *numericko-grafický* způsob zjišťování funkční závislosti z dané tabulky experimentálních dat, přičemž grafickou část zpracování omezujeme na minimum. Vycházíme-li totiž z grafického znázornění při zpracování dat, není tento postup tak přesný, je příliš subjektivní (stane se, že usuzujeme na obecnou mocninu, přestože závislosti může lépe vyhovovat exponenciála nebo kvadratická parabola a pod.). Při postupu námi uvedeném určíme nejdříve z tabulky daných hodnot vhodnou konstantu *numerickým* kriteriem tak, aby se dal daný vztah přímo *linearisovat* (bez použití grafického znázornění). Pak lze sestrojit graf (s vhodnými stupnicemi), v němž daná data leží na přímce (odpadají potíže s aditivní konstantou). Hodnoty konstant určujeme pak ze zlinearisovaného vztahu metodou vybraných bodů (viz příklady) nebo metodou nejmenších čtverců. Tento způsob dává lépe vyhovující výsledky, než pouhé grafické zpracování naměřených dat.

1. Vyhodnocení empirických závislostí

Ke zpracování jsme vybrali následující typy funkčních závislostí, vyskytujících se nejčastěji v chemických aplikacích [2], [3] (x nezávisle proměnná, y závisle proměnná, a, b, c, d, A, B konstanty):

I.	$y = ab^x + c$	$a \neq 0, \quad 0 < b \neq 1$
II.	$y = ax^b + c$	$a \neq 0, \quad b \neq 0, \quad x > 0$
III.	$y = ab^x \,.\, x^c$	$a \neq 0, \quad 0 < b \neq 1, \quad c \neq 0, \quad x > 0$
IV.	$y = ax^2 + bx + c$	$a \neq 0$
V.	$y = \dfrac{ax + b}{cx + d}$	$c \neq 0, \quad ad - bc \neq 0$
VI.	$y = ab^{c^x}$	$a \neq 0, \quad 0 < b \neq 1, \quad 0 < c \neq 1$
VII.	$y = ab^{x^c}$	$a \neq 0, \quad 0 < b \neq 1, \quad c \neq 0, \quad x > 0$
VIII.	$y = \dfrac{a}{x^2} + \dfrac{b}{x} + c$	$a \neq 0$
IX.	$y = a \,.\, \log^2 x + b \,.\, \log x + c$	$a \neq 0, \quad x > 0$
X.	$y = \dfrac{1}{ax^2 + bx + c}$	$a \neq 0$
XI.	$y = \dfrac{x}{ax^2 + bx + c}$	$a \neq 0$
XII.	$y = ab^{x^2} \,.\, c^x$	$a \neq 0, \quad 0 < b \neq 1, \quad 0 < c \neq 1$
XIII.	$y^2 = ax^2 + bx + c$	$a \neq 0$
XIV.	$y = A \,.\, B^{\frac{ax+b}{cx+d}}$	$A \neq 0, \quad 0 < B \neq 1, \quad c \neq 0$

I. $y = ab^x + c$.

Jestliže se nám podaří stanovit na základě tabulky naměřených dat hodnotu konstanty b, pak získáme lineární závislost v soustavě

$$X = b^x \,, \quad Y = y \,.$$

Směrnicí získané přímky je pak konstanta a a úsekem na ose pořadnic konstanta c.

Stanovení konstanty b:

Z dané tabulky vybereme čtyři hodnoty nezávisle proměnné x_1, x_2, x_3, x_4 vyhovující vztahu:

$$x_2 - x_1 = x_4 - x_3 = k \,, \tag{1}$$

kde $k \neq 0$ je konstanta, $x_1 \neq x_3$. Pak pro konstantu b platí

$$b = \left(\frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1}\right)^{\frac{1}{x_3 - x_1}} , \tag{2}$$

kde $y_i = ab^{x_i} + c$, $i = 1, 2, 3, 4$ (i v dalším znamená y_i funkční hodnotu odpovídající x_i). Protože jedním stanovením hodnoty b nepoznáme, zda jde o typ **I.**, potřebujeme k ověření další kontrolní čtveřice. Takovou čtveřicí je na př. x_1, x_3, x_2, x_4, protože z rovnice (1) plyne

$$x_3 - x_1 = x_4 - x_2 = k_1 \neq 0 . \tag{1$_1$}$$

T. zn., existuje-li čtveřice vyhovující podmínce (1), existuje vždy kontrolní čtveřice. Kriterium (2) lze specialisovat pro případ $x_2 = x_3$. Pak platí

$$b = \left(\frac{y_4 - y_2}{y_2 - y_1}\right)^{\frac{1}{x_2 - x_1}} . \tag{2$_1$}$$

V tomto případě je nutno mít jinou kontrolní čtveřici, protože rovnice (1) a (1_1) jsou identické.

Teprve tehdy, dostaneme-li při různých čtveřicích přibližně stejné hodnoty konstanty b, stanovené kriteriem (2), můžeme usuzovat, že vyšetřovaná závislost je typu **I.**

Podobně je nutno postupovat i u dalších typů, u nichž se však omezíme jen na nejstručnější výklad.

II. $y = ax^b + c$.

U tohoto typu získáme lineární závislost v soustavě

$$X = x^b , \quad Y = y .$$

Konstanta a je směrnicí získané přímky, konstanta c úsekem na ose y.

Stanovení konstanty b:

Z tabulky vybereme libovolnou čtveřici x_1, x_2, x_3, x_4, vyhovující podmínce

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{x_4}{x_3} = k , \tag{3}$$

kde $k \neq 1$ je konstanta, $x_1 \neq 0$, $x_3 \neq 0$, $x_1 \neq x_3$. Pro konstantu b dostáváme kriterium:

$$b = \frac{1}{\log \frac{x_3}{x_1}} . \log \frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1} . \tag{4}$$

Z dané čtveřice můžeme získat kontrolní čtveřici x_1, x_3, x_2, x_4, protože z rovnice (3) plyne

$$\frac{x_3}{x_1} = \frac{x_4}{x_2} = k_1 \neq 0 . \tag{3$_1$}$$

Rovněž vzorec (4) lze specialisovat pro čtveřici x_1, x_2, x_2, x_4. Pak

$$b = \frac{1}{\log \frac{x_2}{x_1}} . \log \frac{y_4 - y_2}{y_2 - y_1} . \tag{4$_1$}$$

Opět je nutno mít jinou kontrolní čtveřici, protože rovnice (3) a (3_1) jsou identické.

III. $y = ab^x \, . \, x^c$.

$$\log |y| = \log |a| + x \log b + c \log x \,,$$

$$\log |y| = \log |a| + c \left(x \frac{\log b}{c} + \log x \right).$$

Lineární závislost dostáváme v soustavě

$$X = x \frac{\log b}{c} + \log x \,, \quad Y = \log |y| \,.$$

Směrnicí získané přímky je konstanta c, úsek na ose Y je $\log |a|$. Pro sestrojení grafu v soustavě X, Y je třeba určit $\frac{\log b}{c}$.

Stanovení konstanty $\frac{\log b}{c}$:

Zvolíme libovolnou čtveřici x_1, x_2, x_3, x_4 tak, aby $x_1 \neq x_2$, $x_3 \neq x_4$, $y_1 \neq y_2$. Pak platí

$$\frac{\log |y_4| - \log |y_3|}{\log |y_2| - \log |y_1|} = \frac{(x_4 - x_3) \frac{\log b}{c} + \log \frac{x_4}{x_3}}{(x_2 - x_1) \frac{\log b}{c} + \log \frac{x_2}{x_1}}. \tag{5}$$

Odtud dostáváme kriterium

$$\frac{\log b}{c} = \frac{\log \frac{x_4}{x_3} - M \log \frac{x_2}{x_1}}{M(x_2 - x_1) - (x_4 - x_3)}, \tag{6}$$

kde

$$M = \frac{\log \left| \frac{y_4}{y_3} \right|}{\log \left| \frac{y_2}{y_1} \right|}.$$

IV. $y = ax^2 + bx + c$,

$$y = a \left(x + \frac{b}{2a} \right)^2 + c - \frac{b^2}{4a}.$$

Lineární závislost získáme v soustavě

$$X = \left(x + \frac{b}{2a} \right)^2, \quad Y = y \,.$$

Směrnicí přímky je konstanta a; z úseku na ose y stanovíme konstantu c po předchozím určení hodnoty $\frac{b}{a}$. Tuto hodnotu totiž potřebujeme k sestrojení grafu v soustavě X, Y.

Stanovení konstanty $\frac{b}{a}$:

Zvolíme libovolnou čtveřici x_1, x_2, x_3, x_4 tak, aby $x_1 \neq x_2$, $x_3 \neq x_4$, $x_1 + x_2 \neq x_3 + x_4$ a $y_1 \neq y_2$. Pak dostáváme

$$\frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1} = \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1} \cdot \frac{x_4 + x_3 + \frac{b}{a}}{x_2 + x_1 + \frac{b}{a}}, \tag{7}$$

odkud plyne kriterium

$$\frac{b}{a} = \frac{N(x_3 + x_4) - M(x_1 + x_2)}{M - N}, \tag{8}$$

kde

$$M = \frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1}, \quad N = \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1}.$$

Tento vzorec můžeme specialisovat pro případ, že čtveřice x_1, x_2, x_3, x_4 vyhovuje rovnici (1) se stejnými omezujícími podmínkami $k \neq 0$, $x_1 \neq x_3$. Pak $N = 1$ a rovnice (8) přejde do tvaru

$$\frac{b}{a} = \frac{x_3 + x_4 - M(x_1 + x_2)}{M - 1}. \tag{8$_1$}$$

V. $y = \dfrac{ax + b}{cx + d}$,

$$y = \frac{Ax + B}{x + D} = A + \frac{B - AD}{x + D},$$

kde

$$A = \frac{a}{c}, \quad B = \frac{b}{c}, \quad D = \frac{d}{c}.$$

Lineární závislost dostaneme v soustavě

$$X = \frac{1}{x + D}, \quad Y = y.$$

Konstanta A je úsekem získané přímky na ose y; konstantu B určíme ze směrnice, jestliže předem stanovíme hodnotu D, kterou potřebujeme k sestrojení grafu v soustavě X, Y.

Stanovení konstanty D:

Zvolíme libovolnou trojici $x_1 < x_2 < x_3$. Pak platí

$$\frac{y_3 - y_2}{y_2 - y_1} = \frac{x_1 + D}{x_3 + D} \cdot \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1}, \tag{9}$$

odkud

$$D = \frac{Nx_1 - Mx_3}{M - N}, \tag{10}$$

kde

$$M = \frac{y_3 - y_2}{y_2 - y_1}, \quad N = \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1}.$$

Kriterium (10) lze specialisovat podobně jako vzorec (8).

Při speciálních závislostech typu V. lze použít jiného postupu, a to v případě

Va. pro $a = 0$, $b \neq 0$:

$$y = \frac{b}{cx + d} = \frac{1}{C_1 x + D_1}, \quad \text{kde} \quad C_1 = \frac{c}{b}, \quad D_1 = \frac{d}{b};$$

Vb. pro $b = 0$, $a \neq 0$, $d \neq 0$:

$$y = \frac{ax}{cx + d} = \frac{x}{C_2 x + D_2}, \quad \text{kde} \quad C_2 = \frac{c}{a}, \quad D_2 = \frac{d}{a} \neq 0.$$

Va. $y = \dfrac{1}{C_1 x + D_1}$,

$$y = \frac{1}{C_1} \cdot \frac{1}{x + \dfrac{D_1}{C_1}}.$$

Lineární závislost dostáváme v soustavě

$$X = \frac{1}{x + \dfrac{D_1}{C_1}}, \quad Y = y.$$

Získaná přímka prochází počátkem a má směrnici $\dfrac{1}{C_1}$.

Stanovení konstanty $\dfrac{D_1}{C_1}$:

Zvolíme libovolnou dvojici $x_1 \neq x_2$; pak

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{x_2 + \dfrac{D_1}{C_1}}{x_1 + \dfrac{D_1}{C_1}}, \tag{11}$$

odkud plyne kriterium

$$\frac{D_1}{C_1} = \frac{x_1\left(\dfrac{x_2}{x_1} - \dfrac{y_1}{y_2}\right)}{\dfrac{y_1}{y_2} - 1}. \tag{12}$$

Vb. $y = \dfrac{x}{C_2 x + D_2}$,

$$y = \frac{1}{D_2} \cdot \frac{1}{\dfrac{C_2}{D_2} + \dfrac{1}{x}}.$$

Lineární závislost dostáváme v soustavě

$$X = \frac{1}{\frac{C_2}{D_2} + \frac{1}{x}}, \quad Y = y .$$

Získaná přímka prochází počátkem a má směrnici $\frac{1}{D_2}$.

Stanovení konstanty $\frac{C_2}{D_2}$:

Zvolíme libovolnou dvojici $x_1 \neq x_2$; pak

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{\frac{1}{x_2} + \frac{C_2}{D_2}}{\frac{1}{x_1} + \frac{C_2}{D_2}}, \tag{13}$$

odkud plyne

$$\frac{C_2}{D_2} = \frac{\frac{1}{x_1}\left(\frac{x_1}{x_2} - \frac{y_1}{y_2}\right)}{\frac{y_1}{y_2} - 1}. \tag{14}$$

Typy **VI.**—**XIV.** se dají vhodnou úpravou převést na typy **I.**, **II.**, **IV.**, **V.** Proto uvedeme pouze výsledné vzorce v příslušné úpravě.

VI. $y = a \,.\, b^{c^x}$,

$\log |y| = \log |a| + c^x \,.\, \log b$.

Použitím výsledků funkční závislosti typu **I.** dostáváme

$$c = \left(\frac{\log \left|\frac{y_4}{y_3}\right|}{\log \left|\frac{y_2}{y_1}\right|}\right)^{\frac{1}{x_3 - x_1}}. \tag{15}$$

Lineární závislost dostaneme v soustavě

$$X = c^x, \quad Y = \log |y| .$$

VII. $y = a \,.\, b^{x^c}$,

$\log |y| = \log |a| + x^c \,.\, \log b$.

Touto úpravou je převeden vztah na závislost typu **II.** Lineární závislost dostáváme v soustavě

$$X = x^c, \quad Y = \log |y| ,$$

kde konstantu c určíme z kriteria

$$c = \frac{1}{\log \frac{x_3}{x_1}} \,.\, \log \frac{\log \left|\frac{y_4}{y_3}\right|}{\log \left|\frac{y_2}{y_1}\right|}. \tag{16}$$

VIII. $y = \frac{a}{x^2} + \frac{b}{x} + c$,

$$y = a\left(\frac{1}{x} + \frac{b}{2a}\right)^2 + c - \frac{b^2}{4a}.$$

Zavedeme-li

$$X = \left(\frac{1}{x} + \frac{b}{2a}\right)^2, \quad Y = y,$$

je zpracování tohoto typu stejné jako u typu **IV.**

$$\frac{b}{a} = \frac{N\left(\frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_4}\right) - M\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right)}{M - N}, \tag{17}$$

kde

$$M = \frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1}, \quad N = \frac{x_1x_2}{x_3x_4} \cdot \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1}.$$

IX. $y = a \cdot \log^2 x + b \cdot \log x + c$,

$$y = a\left(\log x + \frac{b}{2a}\right)^2 + c - \frac{b^2}{4a}.$$

Jestliže přejdeme k soustavě

$$X = \left(\log x + \frac{b}{2a}\right)^2, \quad Y = y,$$

můžeme použít výsledků pro typ **IV.**, kde

$$\frac{b}{a} = \frac{N \log (x_3x_4) - M \log (x_1x_2)}{M - N}, \tag{18}$$

kde

$$M = \frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1}, \quad N = \frac{\log \frac{x_4}{x_3}}{\log \frac{x_2}{x_1}}.$$

X. $y = \frac{1}{ax^2 + bx + c}$.

Použitím soustavy

$$X = \left(x + \frac{b}{2a}\right)^2, \quad Y = \frac{1}{y}$$

a výsledků pro typ **IV.** dostáváme pro $\frac{b}{a}$ vzorec (8), kde

$$M = \frac{y_1y_2}{y_3y_4} \cdot \frac{y_4 - y_3}{y_2 - y_1}, \quad N = \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1}.$$

XI. $y = \dfrac{x}{ax^2 + bx + c}$,

$$\frac{x}{y} = ax^2 + bx + c = a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 + c - \frac{b^2}{4a}.$$

V soustavě

$$X = \left(x + \frac{b}{2a}\right)^2, \quad Y = \frac{x}{y}$$

dostáváme lineární závislost. Pro $\dfrac{b}{a}$ platí vzorec (8), kde

$$M = \frac{\dfrac{x_4}{y_4} - \dfrac{x_3}{y_3}}{\dfrac{x_2}{y_2} - \dfrac{x_1}{y_1}}, \quad N = \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1}.$$

XII. $y = a \,.\, b^{x^2} .\, c^x$,

$$\log |y| = x^2 \log b + x \log c + \log |a| =$$
$$= \log b \left(x + \frac{\log c}{2 \log b}\right)^2 + \log |a| - \frac{\log^2 c}{4 \log b}.$$

V soustavě

$$X = \left(x + \frac{\log c}{2 \log b}\right)^2, \quad Y = \log |y|$$

dostáváme lineární závislost. $\dfrac{\log b}{\log c}$ vypočítáme z kriteria

$$\frac{\log c}{\log b} = \frac{N(x_3 + x_4) - M(x_1 + x_2)}{M - N}, \tag{19}$$

kde

$$M = \frac{\log \left|\dfrac{y_4}{y_3}\right|}{\log \left|\dfrac{y_2}{y_1}\right|}, \quad N = \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1}.$$

XIII. $y^2 = ax^2 + bx + c$.

V soustavě

$$X = \left(x + \frac{b}{2a}\right)^2, \quad Y = y^2$$

dostáváme lineární závislost. Pro konstantu $\dfrac{b}{a}$ platí vzorec (8), kde

$$M = \frac{y_4^2 - y_3^2}{y_2^2 - y_1^2}, \quad N = \frac{x_4 - x_3}{x_2 - x_1}.$$

XIV. $y = A \cdot B^{\frac{ax+b}{cx+d}} = A_1 \cdot B_1^{\frac{1}{x+K}}$,

$$\log |y| = \log |A_1| + \frac{1}{x+K} \cdot \log B_1 .$$

Lineární závislost získáme v soustavě

$$X = \frac{1}{x+K}, \quad Y = \log |y| .$$

Pro výpočet konstanty K použijeme stejného způsobu jako u závislosti typu **V.**, t. zn., že K je dáno kriteriem

$$K = \frac{Nx_1 - Mx_3}{M - N}, \tag{20}$$

kde

$$M = \frac{\log \left|\frac{y_3}{y_2}\right|}{\log \left|\frac{y_2}{y_1}\right|}, \quad N = \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1} .$$

Z diskuse jednotlivých typů vyplývá, že hodnoty mohou být tabelovány naprosto libovolně, jedině typ **I.** a **VI.** vyžaduje existenci čtveřice hodnot nezávisle proměnné vyhovující rovnici (1); typ **II.** a **VII.** vyžaduje existenci čtveřice vyhovující rovnici (3).

2. Verifikace jednotlivých typů

V předchozím odstavci jsme určili kriteria pro výpočet jednotlivých konstant, které je třeba znát k získání lineární závislosti. Vzniká otázka, zda naopak výpočtem stanovená konstanta (v mezích přesnosti experimentálních dat) určuje jednoznačně příslušný typ funkční závislosti. Proto je třeba dokázat, že kriteria (2), (4), (6), (8), (10), (12), (14)—(20) vedou k předpokládaným typům funkčních závislostí. Verifikaci provedeme pro typy **I.—V.**, protože na ně jako základní se převádějí všechny ostatní závislosti **VI.—XIV.**

I. $y = a \cdot b^x + c \qquad a \neq 0, \quad 0 < b \neq 1$

Nechť $y = f(x)$ vyhovuje rovnici (2). Pak platí

$$b^{x_3 - x_1} = \frac{f(x_4) - f(x_3)}{f(x_2) - f(x_1)} . \tag{21}$$

Protože veličiny x_1, x_2, x_3, x_4 jsou vázány relací (1), plyne z rovnice (21):

$$b^{-x_1} \cdot [f(x_1 + k) - f(x_1)] = b^{-x_3} \cdot [f(x_3 + k) - f(x_3)] . \tag{21$_1$}$$

Rovnice (21$_1$) platí pro libovolnou volbu x_1, x_3, k, t. zn., že

$$b^{-x}[f(x + k) - f(x)] = C ,$$

nebo

$$f(x+k) - f(x) = C \, . \, b^x \, . \tag{22}$$

Obecným řešením diferenční rovnice (22) je (až na periodickou funkci s periodou k)

$$f(x) = \frac{C}{b^k - 1} \, . \, b^x + C_1 \, .$$

Vzorec (2) určuje tedy exponenciální funkci o základu b, který lze z něho numericky stanovit.

II. $y = ax^b + c \qquad a \neq 0 \, , \quad b \neq 0 \, , \quad x > 0$

Jestliže $y = f(x)$ vyhovuje vzorci (4), pak odtud plyne, použijeme-li zároveň relace (3):

$$\frac{x_3^b}{x_1^b} = \frac{f(kx_3) - f(x_3)}{f(kx_1) - f(x_1)} \, , \tag{23}$$

nebo

$$x_1^{\ b} \, . \, [f(kx_1) - f(x_1)] = x_3^{\ b} \, . \, [f(kx_3) - f(x_3)] \, . \tag{23_1}$$

Podobně jako u typu **I.** musí platit pro hledanou funkci $f(x)$ rovnice:

$$f(kx) - f(x) = C \, . \, x^b \, . \tag{24}$$

Obecným řešením rovnice (24) (řešení se provádí analogicky jako u Eulerovy diferenciální rovnice) je

$$f(x) = \frac{C}{k^b - 1} \, x^b + C_1 \, .$$

Rovnici (24) můžeme rovněž převést (pro ověření jednoznačnosti) na diferenciální a pak ji řešit. Obecné řešení vede i v tomto případě k obecné mocnině s exponentem b.

III. $y = ab^x \, . \, x^c \qquad a \neq 0 \, , \quad 0 < b \neq 1 \, , \quad c \neq 0 \, , \quad x > 0 \, .$

Zavedeme-li pro hledanou funkci $y = f(x)$ označení $F(x) = \log |f(x)|$, pak pro $F(x)$ platí (dosazením do (5)):

$$\frac{F(x_4) - F(x_3)}{F(x_2) - F(x_1)} = \frac{(x_4 - x_3) \dfrac{\log b}{c} + \log \dfrac{x_4}{x_3}}{(x_2 - x_1) \dfrac{\log b}{c} + \log \dfrac{x_2}{x_1}} \, . \tag{25}$$

Označíme-li $x_2 = k_1 x_1$, $x_4 = k_3 x_3$, kde $k_1 \neq 1$, $k_3 \neq 1$ (viz předpoklady u **III.** typu), pak po úpravě (25) dostáváme:

$$\frac{F(k_3 x_3) - F(x_3)}{x_3(k_3 - 1) \dfrac{\log b}{c} + \log k_3} = \frac{F(k_1 x_1) - F(x_1)}{x_1(k_1 - 1) \dfrac{\log b}{c} + \log k_1} \, . \tag{25_1}$$

Funkce $F(x)$ musí tudíž vyhovovat rovnici

$$F(kx) - F(x) = C\left[\frac{\log b}{c}(k-1)\,x + \log k\right]. \tag{26}$$

Řešením rovnice (26) je

$$F(x) = C\,\frac{\log b}{c}\,x + C\log x + K_1$$

$$\log|f(x)| = C\left(x\,\frac{\log b}{c} + \log x\right) + K_1 = C_1(x\log b + c\log x) + K_1$$

$$f(x) = K\,.\,(b^{C_1})^x\,.\,x^{C_1 c} = K\,.\,\beta^x\,.\,x^\gamma\,,$$

kde

$$\frac{\log\beta}{\gamma} = \frac{\log b}{c}\,,$$

neboť vzorcem (6) určujeme pouze tento podíl.

IV. $y = ax^2 + bx + c \qquad a \neq 0$

Vyhovuje-li $y = f(x)$ vzorci (8), pak musí splňovat i relaci (7), která po zavedení

$$x_2 = x_1 + k_1\,, \quad x_4 = x_3 + k_3 \quad (k_1 \neq 0\,, \quad k_3 \neq 0)$$

nabývá tvaru

$$\frac{f(x_3+k_3) - f(x_3)}{f(x_1+k_1) - f(x_1)} = \frac{k_3}{k_1}\,.\,\frac{2x_3 + k_3 + \dfrac{b}{a}}{2x_1 + k_1 + \dfrac{b}{a}} \tag{27}$$

a nebo

$$\frac{f(x_3+k_3) - f(x_3)}{k_3(2ax_3 + k_3a + b)} = \frac{f(x_1+k_1) - f(x_1)}{k_1(2ax_1 + k_1a + b)}\,. \tag{27_1}$$

Hledaná funkce $f(x)$ musí tudíž vyhovovat rovnici

$$f(x+k) - f(x) = Ck(2ax + ka + b)\,. \tag{28}$$

Řešením diferenční rovnice (28) je

$$f(x) = Cax^2 + Cbx + C_1 = \mathrm{A}x^2 + Bx + C_1\,,$$

kde

$$\frac{B}{A} = \frac{b}{a}\,,$$

neboť vzorcem (8) určujeme pouze tento podíl.

V. $y = \dfrac{ax+b}{cx+d} \qquad c \neq 0\,, \quad ad - bc \neq 0$

Nechť $y = f(x)$ vyhovuje vzorci (10). Pak vyhovuje i relaci (9), která po zavedení

$$x_2 = x_1 + k_1\,, \quad x_3 = x_2 + k_2 \quad (k_1 \neq 0\,, \quad k_2 \neq 0)$$

přejde do tvaru:

$$\frac{f(x_2 + k_2) - f(x_2)}{f(x_1 + k_1) - f(x_1)} = \frac{x_1 + D}{x_2 + k_2 + D} \cdot \frac{k_2}{k_1} . \tag{29}$$

Rozšíříme-li pravou stranu rovnice (29) výrazem $x_2 + D$, dostaneme po úpravě

$$\frac{1}{k_2} [f(x_2 + k_2) - f(x_2)](x_2 + k_2 + D)(x_2 + D) =$$

$$= \frac{1}{k_1} [f(x_1 + k_1) - f(x_1)](x_1 + k_1 + D)(x_1 + D) . \tag{29$_1$}$$

Pro $y = f(x)$ musí tudíž platit rovnice

$$f(x + k) - f(x) = Ck(x + D)(x + k + D) . \tag{30}$$

Tato diferenční rovnice má řešení:

$$f(x) = C_1 - \frac{C}{x + D} .$$

Verifikace speciálních závislostí **Va.**, **Vb.** je velmi jednoduchá, proto ji neuvádíme.

Je nutno poznamenat, že naměřeným hodnotám *může* vyhovovat mimo jiné také typ **IV.**, což plyne z Taylorových rozvojů pro dané závislosti.

3. Příklady

1. Závislost tepelné molární kapacity acetylenu za konstantního tlaku C_p na absolutní teplotě T je dána tabulkou [4]:

T	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_p	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63

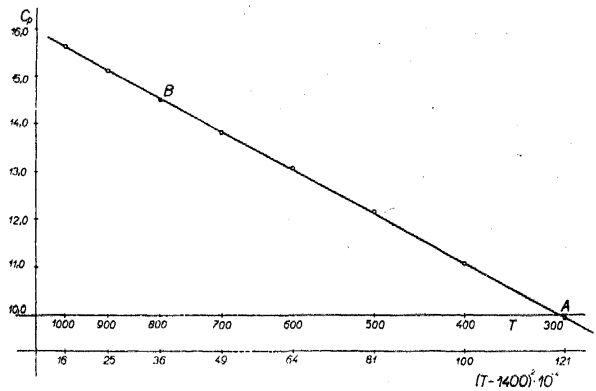
Závislosti $C_p = f(T)$ bývají často polynomické [5]. Zkusíme verifikovat typ **IV.**

Použitím čtveřic:

$$\begin{matrix} 300, & 500, & 700, & 900 \\ 400, & 600, & 800, & 1000 \\ 300, & 500, & 800, & 1000 \end{matrix}$$

dostaneme průměrnou hodnotu $\frac{b}{2a} = -1394$. Pro pohodlnější výpočty zaokrouhlujeme na -1400.

Sestrojíme graf, v němž vynášíme C_p proti $(T - 1400)^2$.



Obr. 1.

Daná závislost je lineární. Za vybrané body volíme A(300; 9,91), B(800;14,51) (stejné označení vybraných bodů dodržujeme i v ostatních příkladech). Z rozboru IV. typu víme, že směrnice dané přímky je konstanta a:

$$a = -\frac{14{,}51 - 9{,}91}{(121 - 36)\,.\,10^4} = -\,5{,}41\,.\,10^{-6}\,.$$

Ze vztahu

$$\frac{b}{2a} = -\,1400$$

stanovíme hodnotu konstanty b:

$$b = 1400\,.\,2\,.\,5{,}41\,.\,10^{-6} = 15{,}15\,.\,10^{-3}\,.$$

Pomocí úseku dané přímky na ose C_p (na obr. 1 jsou osy v posunuté poloze!) stanovíme zbývající konstantu c:

Určení úseku na ose C_p:

$$(C_p)_0 = 14{,}51 - 5{,}41\,.\,10^{-6}(-\,36\,.\,10^4)$$

$$(C_p)_0 = 16{,}46$$

$$16{,}46 = c - \frac{b^2}{4a}$$

$$c = 16{,}46 + \frac{b}{2a}\cdot\frac{b}{2}$$

$$c = 5{,}85$$

Tudíž

$$C_p = 5{,}85 + 15{,}15\,.\,10^{-3}T - 5{,}41\,.\,10^{-6}T^2\,. \tag{31}$$

Metodou nejmenších čtverců aplikovanou na vztah

$$C_p = aT^2 + bT + c$$

dostáváme

$$C_p = 5{,}84 + 15{,}28 \,.\, 10^{-3}T - 5{,}52 \,.\, 10^{-6}T^2 \,. \qquad (\mathbf{31_1})$$

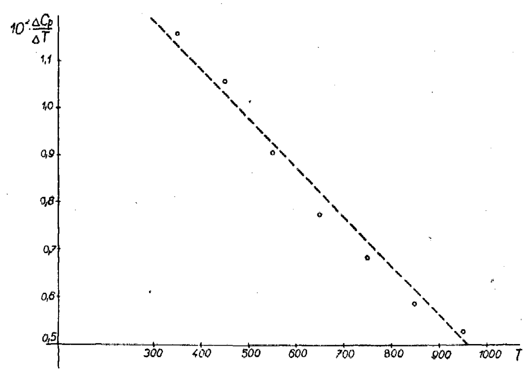
Pro srovnání jednotlivých výsledků uvádíme tabulku:

$C_p^{(1)}$ počítáno ze vzorce (31) $\qquad$ $C_p^{(2)}$ počítáno ze vzorce (31_1)

T	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_p (daná)	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63
$C_p^{(1)}$	9,91	11,04	12,07	12,99	13,80	14,51	15,10	15,59
$C_p^{(2)}$	9,93	11,07	12,10	13,02	13,83	14,53	15,12	15,60

Pro $C_p^{(1)}$ je maximální procentuální odchylka 0,49%, průměrná odchylka 0,19%. Pro $C_p^{(2)}$ je maximální procentuální odchylka 0,28%, průměrná odchylka 0,15%.

Pro srovnání uvádíme ještě běžný způsob zpracování polynomické závislosti druhého stupně, kde se vynáší $\dfrac{\Delta C_p}{\Delta T}$ proti $\dfrac{T_i + T_{i+1}}{2}$.



Obr. 2.

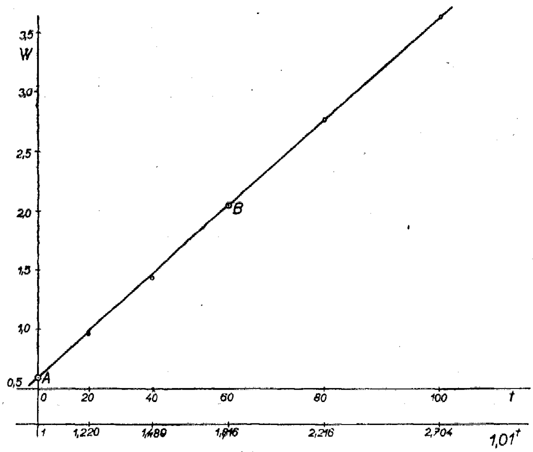
Z daného grafu vidíme, že poloha přímky je velmi variabilní a záleží na naší libovůli, jak ji umístíme; tím je ovšem velmi ovlivněn výpočet všech konstant.

2. Závislost vahových procent vody W v azeotropické směsi etheru a vody na teplotě t °C je dána tabulkou [1]:

t	0	20	40	60	80	100
W	0,59	0,95	1,43	2,05	2,78	3,65

Výpočty se zjistilo, že daná závislost $W = W(t)$ je exponenciální. Použitím čtveřic:

$$\begin{array}{cccc} 0\,, & 40\,, & 60\,, & 100 \\ 0\,, & 60\,, & 40\,, & 100 \\ 0\,, & 20\,, & 80\,, & 100 \\ 0\,, & 80\,, & 20\,, & 100 \end{array}$$



Obr. 3.

dostáváme jako průměrnou hodnotu základu $b = 1{,}01$. Sestrojíme graf závislosti W na $1{,}01^t$.

Daná závislost je lineární. Vyhodnocením přímky metodou vybraných bodů dostáváme

$$W = 1{,}79\,.\,1{,}01^t - 1{,}20\,. \tag{32}$$

Metodou nejmenších čtverců získáme

$$W = 1{,}81\,.\,1{,}01^t - 1{,}24\,. \tag{32_1}$$

Pro srovnání jednotlivých výsledků uvádíme tabulku:

$W^{(1)}$ počítáno ze vzorce (32) $W^{(2)}$ počítáno ze vzorce (32_1)

t	0	20	40	60	80	100
W (dané)	0,59	0,95	1,43	2,05	2,78	3,65
$W^{(1)}$	0,59	0,98	1,46	2,05	2,77	3,64
$W^{(2)}$	0,57	0,97	1,46	2,05	2,77	3,65

Pro $W^{(1)}$ je maximální procentuální odchylka 3,16%, průměrná odchylka 0,98%. Pro $W^{(2)}$ je maximální procentuální odchylka 3,39%, průměrná odchylka 1,33%.

3. Závislost procentuální vlhkosti v páře M na rychlosti tvorby páry R je dána tabulkou [1]:

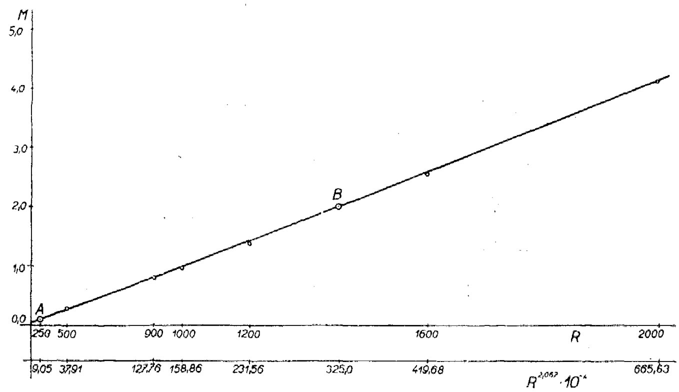
R	250	500	900	1000	1200	1600	2000
M	0,10	0,28	0,80	0,99	1,38	2,56	4,10

Výpočty se určí, že závislost $M = M(R)$ je **II.** typu. Pomocí čtveřic

$$\begin{array}{rrrr} 250\,, & 500\,, & 1000\,, & 2000 \\ 250\,, & 1000\,, & 500\,, & 2000 \\ 250\,, & 500\,, & 500\,, & 1000 \\ 500\,, & 1000\,, & 1000\,, & 2000 \end{array}$$

se zjistí, že průměrná hodnota exponentu $b = 2{,}067$. Sestrojením závislosti $M = M(R^{2,067})$ získáme přímku, jejímž vyhodnocením metodou vybraných bodů dospějeme ke vztahu

$$M = 6{,}014 \,.\, 10^{-7} \,.\, R^{2,067} + 0{,}046 \,. \tag{33}$$



Obr. 4.

Metodou nejmenších čtverců a postupem uvedeným v [1] dostaneme

$$M = 5{,}439 \,.\, 10^{-7} \,.\, R^{2,080} + 0{,}048 \,. \tag{33_1}$$

Tabulka pro srovnání jednotlivých závislostí:

$M^{(1)}$ počítáno ze vzorce (33) $M^{(2)}$ počítáno ze vzorce (33_1)

R	250	500	900	1000	1200	1600	2000
M (daná)	0,10	0,28	0,80	0,99	1,38	2,56	4,10
$M^{(1)}$	0,10	0,27	0,81	1,00	1,44	2,57	4,05
$M^{(2)}$	0,10	0,27	0,81	0,99	1,43	2,56	4,04

Pro $M^{(1)}$ je maximální procentuální odchylka 4,35%, průměrná odchylka 1,68%. Pro $M^{(2)}$ je maximální procentuální odchylka 3,62%, průměrná odchylka 1,41%.

4. Závislost mezi bodem varu t metanu a tlakem P je dána tabulkou [4]:

t	$-205{,}4$	$-199{,}0$	$-195{,}5$	$-191{,}8$	$-187{,}7$	$-185{,}1$	$-181{,}4$
P	1	5	10	20	40	60	100

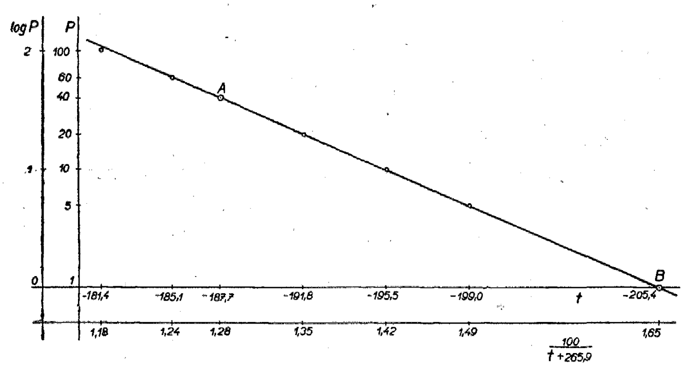
Závislost $P = P(t)$ bývá zpravidla typu **XIV.** [5], který se v aplikacích uvádí ve tvaru:

$$\log P = a + \frac{b}{t + K}.$$

Průměrná hodnota konstanty $K = 265{,}9$ byla určena pomocí trojic:

$$\begin{array}{ccc} -\,205{,}4\,, & -\,191{,}8\,, & -\,181{,}4 \\ -\,205{,}4\,, & -\,195{,}5\,, & -\,181{,}4 \\ -\,205{,}4\,, & -\,187{,}7\,, & -\,181{,}4 \\ -\,199{,}0\,, & -\,191{,}8\,, & -\,185{,}1 \end{array}$$

Lineární závislost získáme vynášením $\log P$ proti $(t + 265{,}9)^{-1}$.



Obr. 5.

Metodou vybraných bodů dospějeme ke vztahu

$$\log P = 7{,}144 - \frac{433{,}0}{t + 265{,}9}. \tag{34}$$

Metoda nejmenších čtverců vede ke vztahu

$$\log P = 7{,}092 - \frac{429{,}1}{t + 265{,}9} \,. \tag{34_1}$$

Pro srovnání naměřených dat a vypočtených hodnot ze vztahu (34) a (34_1) uvádíme:

$P^{(1)}$ počítáno ze vzorce (34) $P^{(2)}$ počítáno ze vzorce (34_1)

t	−205,4	−199,0	−195,5	−191,8	−187,7	−185,1	−181,4
P (daný)	1	5	10	20	40	60	100
$P^{(1)}$	1	4,92	9,90	19,9	40	59,6	100,8
$P^{(2)}$	1,03	4,99	9,98	19,9	39,8	59,0	100,7

Pro $P^{(1)}$ je maximální procentuální odchylka 1,6%, průměrná odchylka 0,65%. Pro $P^{(2)}$ je maximální procentuální odchylka 3,0%, průměrná odchylka 0,92%.

Děkujeme doc. E. Erdösovi za laskavé přečtení rukopisu.

LITERATURA

[1] *Davis D. S.:* Empirical equations and Nomography. New York, London 1943, 1. vyd.

[2] Справочник химика 1, стр. 94, Госхимиздат, Москва 1951.

[3] *Батунер Л. М., Позин М. Е.:* Математические методы в химической технике. Госхимиздат, М.-Л. 1953, 1ый выпуск.

[4] *Карапетьянц М. Х.:* Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, М.-Л. 1953,2ое издание.

[5] *Brdička R.:* Základy fysikální chemie. Přír. vyd., Praha 1952, 1. vyd.

Резюме

К ВОПРОСУ ЭМПИРИЧЕСКИХ ФОРМУЛ ДЛЯ ДВУХ ТАБЕЛИРОВАННЫХ ВЕЛИЧИН

ИРЖИ МИЧКА, ОСКАР ШМИДТ (Jiří Míčka, Oskar Schmidt)

(Поступило в редакцию 11/VI 1956 г.)

В настоящей работе приводится новый метод определения функциональной зависимости для двух табелированных величин. Было избрано 14 типов эмпирических зависимостей, наиболее часто встречающихся в прикладной химии.

Из данных значений, приведенных в таблице, находятся — при помощи численного метода — соответствующая постоянная, необходимая для построения графика линейной зависимости с подходящей шкалой. При нахождении оценки полученной прямой определяются одновременно остальные постоянные.

Табелирование предложенных значений величин можно производить произвольно и только для типа зависимостей — **I., VI.** и **II., VII.** — должны удовлетворять уравнениям (1) или же (3).

Во втором абзаце приводится проверка нумерического определения функциональных зависимостей. В последнем абзаце приводятся 4 примера, служащие иллюстрацией общего хода решения.

Zusammenfassung

BEITRAG ZU DEN EMPIRISCHEN FORMELN FÜR ZWEI TABELLIERTE GRÖSSEN

JIŘÍ MÍČKA, OSKAR SCHMIDT

(Eingegangen am 11. Juni 1956.)

In dieser Arbeit ist eine neue Methode für die Feststellung der Funktionsabhängigkeit zwischen zwei tabellierten Grössen angegeben. 14 Typen empirischer Abhängigkeiten, die in den chemischen Aplikationen am öftesten vorkommen, wurden ausgewählt. Die Konstante, die man zur Konstruktion der linearen Abhängigkeit benötigt, wird numerisch aus der Tafel der ge-

messenen Daten bestimmt. Die anderen Konstanten werden aus den Parametern der gewonnenen Gerade festgestellt. Die gemessenen Werte können beliebig tabelliert sein, nur die Typen **I.**, **VI.** und **II.**, **VII.** müssen die Gleichung (1) bzw. (3) erfüllen.

Der zweite Abschnitt enthält die Verifizierung der numerischen Bestimmung der Funktionsabhängigkeiten. Zur Illustration des ganzen Verfahrens sind im letzen Abschnitte einige Beispiele angegeben.