Aplikace matematiky

Jiří Míčka; Oskar Schmidt

Empirické formule, vyskytující se ve fysikálně chemických aplikacích

Aplikace matematiky, Vol. 2 (1957), No. 6, 469–478

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/102595

EMPIRICKÉ FORMULE, VYSKYTUJÍCÍ SE VE FYSIKÁLNĚ CHEMICKÝCH APLIKACÍCH

JIŘÍ MÍČKA, OSKAR SCHMIDT

(Došlo dne 31. ledna 1957.) DT:541.1.001.2

Práce navazuje svým obsahem i zpracováním na článek [3] a zabývá se speciálními typy empirických závislostí, častých ve fysikálně chemických aplikacích. Je provedena matematická verifikace uvedeného způsobu řešení. Theorie je aplikována na několika příkladech.

Úvod

V tomto článku se zabýváme empirickými formulemi, které se převážně vyskytují ve fysikálně chemických aplikacích a to při závislostech molárního tepla, enthalpie a tlaku nasycených par na teplotě a pod. [1], [2]. Tato práce navazuje způsobem řešení na článek [3], při čemž *nepřihlíží* ke statistickému zpracování daných dat za předpokladu, že výsledná empirická formule aproximuje s dostatečnou přesností naměřené hodnoty.

Příslušné empirické rovnice lze shrnout do následujících typů:

$$\textbf{AI.}\quad y = ax + b + c\,.\,f(x)\,,\qquad a \neq 0\,,\ c \neq 0\,,$$
$$\textbf{AII.}\quad xy = ax + b + c\,.\,f(x)\,,\qquad b \neq 0\,,\ c \neq 0\,,$$
$$\textbf{BI.}\quad y = ax^2 + bx + c + d\,.\,g(x)\,,\ a \neq 0\,,\ d \neq 0\,,$$
$$\textbf{BII.}\quad xy = ax^2 + bx + c + d\,.\,g(x)\,,\ a \neq 0\,,\ c \neq 0\,,\ d \neq 0\,,$$

kde x je nezávisle proměnná, y je závisle proměnná, a, b, c, d jsou konstanty a dané funkce $f(x)$ a $g(x)$ neobsahují neznámé konstanty.

Ve fysikálně chemických aplikacích přicházejí v úvahu následující druhy funkcí $f(x)$ a $g(x)$:

U typu **AI.** $f(x) = \frac{1}{x}\,;\ \frac{1}{x^2}\,;\ \log x\,;$

AII. $f(x) = x\,.\,\log x\,;$

BI. $g(x) = x^3\,;\ \frac{1}{x}\,;\ \frac{1}{x^2}\,;\ \log x\,;$

BII. $g(x) = \frac{1}{x}\,;\ x\,.\,\log x\,.$

Lze snadno nahlédnout, že vhodnou algebraickou úpravou lze některé typy převést na jiné. Z dalšího zpracování rovněž vyplývá, že postup řešení se *neomezuje* na uvedené druhy funkcí $f(x)$ a $g(x)$.

Závislosti **AI.**, **AII.**, **BI.**, **BII.** nejsou zpracovány v žádné literatuře, která se systematicky zabývá empirickými formulemi v chemických aplikacích, na př. [4], [5], [6]. Pokud se v aplikacích určuje některá z uvedených formulí obsahující n konstant, užívá se běžně následující methody: Z tabulky naměřených hodnot se vybere n různých dvojic x_i, y_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) a hledaných n konstant se určí řešením soustavy n lineárních rovnic o n neznámých [4], [7], [8], [9]. Tato methoda však používá při stanovení konstant jen velmi malou část tabulky (většinou čtyři dvojice sobě odpovídajících hodnot), čímž je velmi ovlivněna její přesnost.

Tato práce se zabývá systematickým zpracováním uvedených závislostí, při čemž užívá numericko-grafického způsobu řešení (je zahrnuta celá tabulka hodnot) a numerických kriterií k verifikaci jednotlivých typů empirických formulí stejně jako v článku [3].

1. Zpracování jednotlivých empirických závislostí

AI. $y = ax + b + c \cdot f(x)$.

U závislostí tohoto typu je nejvýhodnější určit konstantu c. Pak je totiž daná závislost v soustavě

$$X = x\,, \quad Y = y - c \cdot f(x)$$

lineární.

Stanovení konstanty c:

Z tabulky naměřených hodnot vybereme čtyři navzájem různá x_1, x_2, x_3, x_4 a jim odpovídající funkční hodnoty y_1, y_2, y_3, y_4 (toto označení dodržujeme i v dalším). Pak po jednoduchých úpravách dostaneme pro konstantu c vzorec (jmenovatel je různý od nuly pro uvedené druhy funkcí $f(x)$)

$$c = \frac{\dfrac{y_4 - y_3}{x_4 - x_3} - \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}}{\dfrac{f(x_4) - f(x_3)}{x_4 - x_3} - \dfrac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}}\,. \tag{1}$$

Vztah (1) představuje verifikační kriterium (v mezích přesnosti naměřených dat) pro závislost typu **AI.** (důkaz v následujícím odstavci); proto je třeba hodnotu konstanty c ověřit dalšími kontrolními čtveřicemi.

Vzorec (1) se zjednoduší, jsou-li x_i ($i = 1, 2, 3, 4$) vázána navíc podmínkou

$$x_2 - x_1 = x_4 - x_3 = h \neq 0\,, \tag{2}$$

která je vždy splněna, je-li argument x tabelován ekvidistantně. Pak dostáváme

$$c = \frac{(y_4 - y_3) - (y_2 - y_1)}{[f(x_4) - f(x_3)] - [f(x_2) - f(x_1)]} . \tag{1_1}$$

AII. $xy = ax + b + c \cdot f(x)$.

Vzorec pro konstantu c získáme ze vztahu (1), jestliže v něm nahradíme hodnoty y_i odpovídajícími výrazy $x_i y_i$ $(i = 1, 2, 3, 4)$.

BI. $y = ax^2 + bx + c + d \cdot g(x)$.

U závislostí tohoto typu je obecně vhodné (ve speciálních případech lze volit jiný postup) určit hodnotu konstanty d. Tuto závislost pak můžeme přechodem k soustavě

$$X = x\,, \quad Y = y - d \cdot g(x)$$

převést na závislost typu **IV.**, která byla zpracována v článku [3].

Stanovení konstanty d:

Zvolíme čtveřici vzájemně různých x_i $(i = 1, 2, 3, 4)$, která je vázána navíc podmínkou

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

Pak po jednoduchých úpravách dostáváme (jmenovatel je různý od nuly pro uvedené druhy funkcí $g(x)$):

$$d = \frac{\dfrac{y_4 - y_3}{x_4 - x_3} - \dfrac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}}{\dfrac{g(x_4) - g(x_3)}{x_4 - x_3} - \dfrac{g(x_2) - g(x_1)}{x_2 - x_1}} . \tag{4}$$

Z výpočtů vyplývá, že podmínka (3) je nutná (při tomto postupu) k odstranění koeficientu u x^2.

Vzorec (4) je formálně stejný jako vzorec (1), liší se však od něj tím, že vyžaduje navíc platnost podmínky (3). Proto je třeba k odlišení typu **AI.** od typu **BI.** používat takových čtveřic, které nevyhovují podmínce (3).

BII. $xy = ax^2 + bx + c + d \cdot g(x)$.

Vztah pro konstantu d dostaneme ze vzorce (4), jestliže v něm nahradíme veličiny y_i odpovídajícími hodnotami $x_i y_i$ $(i = 1, 2, 3, 4)$, při čemž je třeba, aby platila podmínka (3).

2. Verifikace jednotlivých typů

V tomto odstavci dokážeme, že vzorec (1) (po př. (4)) v případě konstantních hodnot veličiny c (po př. d) vede k předpokládanému typu funkční závislosti **AI.** (po př. **BI.**). Tento důkaz však předpokládá, že dané hodnoty jsou stanoveny přesně a jsou tabelovány v celém rozsahu argumentu x. Protože tyto podmínky nejsou v praxi nikdy splněny, je třeba zdůraznit, že kriteria (1) a (4) mají *orientační* charakter a umožňují nám zjistit, zda se *může* jednat o předpokládanou závislost. Tu lze nejlépe ověřit (nepřihlížíme-li ke statistickému zpracování daných dat) přímým výpočtem hodnot ze získané empirické formule a srovnáním s tabelovanými hodnotami.

AI. $y = ax + b + c\,.\,f(x)\,, \quad a \neq 0\,, \; c \neq 0\,.$

Nechť funkce $y = F(x)$ vyhovuje vztahu (1). Pak po jednoduché úpravě dostaneme

$$\frac{F(x_4) - F(x_3)}{x_4 - x_3} - c\,\frac{f(x_4) - f(x_3)}{x_4 - x_3} = \frac{F(x_2) - F(x_1)}{x_2 - x_1} - c\,\frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1}\,. \tag{5}$$

Zavedeme-li (bez újmy obecnosti) $x_2 = x_1 + h_1$, $x_4 = x_3 + h_3$, pak závislost (5) přechází do tvaru:

$$\frac{F(x_3 + h_3) - F(x_3)}{h_3} - c\,\frac{f(x_3 + h_3) - f(x_3)}{h_3} =$$
$$= \frac{F(x_1 + h_1) - F(x_1)}{h_1} - c\,\frac{f(x_1 + h_1) - f(x_1)}{h_1}\,. \tag{5$_1$}$$

Protože veličiny x_1, x_3 a h_1, h_3 jsou voleny nezávisle na sobě, musí platit pro všechna x a h z definičního oboru funkce $F(x)$ rovnice:

$$\frac{F(x + h) - F(x)}{h} - c\,\frac{f(x + h) - f(x)}{h} = A\,,$$

kde A je libovolná konstanta. Odtud plyne, že $F(x)$ musí vyhovovat následující diferenční rovnici

$$F(x + h) - F(x) = Ah + c[f(x + h) - f(x)]\,. \tag{6}$$

Tato rovnice má až na libovolnou periodickou funkci s periodou h řešení [10]:

$$F(x) = Ax + B + c\,.\,f(x)\,,$$

kde A, B jsou libovolné konstanty. Kriterium (1) skutečně určuje funkční závislost typu **AI.** s koeficientem c u $f(x)$.

V řešení rovnice (6) vynecháváme libovolnou periodickou funkci s periodou h z toho důvodu, že toto řešení nesmí v aplikacích záviset na veličině h, která se při příslušných výpočtech může měnit.

BI. $y = ax^2 + bx + c + d\,.\,g(x)\,, \quad a \neq 0\,, \; d \neq 0.$

Verifikace kriteria (4) vede po podobných úpravách k funkcionální rovnici

$$F(k - x) - F(x) = A(k - 2x) + d[g(k - x) - g(x)]\,, \tag{7}$$

kde $y = F(x)$ je funkce, která vyhovuje vztahu (4), A je libovolná konstanta a k je veličina z podmínky (3).

Řešení rovnice (7) má tvar

$$F(x) = \alpha x^2 + \beta x + \gamma + Bg(k - x) + (B + d)\, g(x) + \varphi(x) + \varphi(k - x)\,, \tag{8}$$

kde α, β, γ, B jsou libovolné konstanty a $\varphi(x)$ libovolná funkce. Protože řešení (8) nesmí záviset na volbě veličiny k, kterou lze v podmínce (3) měnit, pak

$$1.\ B = 0\,, \quad 2.\ \varphi(x) = \text{konst.}$$

Po tomto zjednodušení dostaneme

$$F(x) = \alpha x^2 + \beta x + \bar{\gamma} + d\,.\,g(x)\,. \tag{8_1}$$

Podrobnými úvahami se dá zjistit, že všechna další řešení rovnice (7), nezávislá na veličině k, se liší od řešení (8_1) o libovolnou aditivní konstantu. Z toho vyplývá, že kriterium (4) určuje funkční závislost typu **BI.** s koeficientem d u funkce $g(x)$.

3. Příklady

1. Závislost enthalpie ΔH Al_2O_3 na absolutní teplotě T je dána tabulkou [7]:

T °K	373,1	573,1	773,1	973,1	1173,1	1373,1	1573,1
ΔH cal/mol	1990	6760	12270	17990	24220	30860	37900

Enthalpie ΔH je s molárním teplem za stálého tlaku C_p vázána vztahem [1]

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T} C\, \mathrm{d}T\,, \tag{9}$$

kde T_0 je nějaká referenční teplota. Volíme-li C_p ve tvaru [11]:

$$C_p = \alpha + \beta T + \frac{\gamma}{T^2}\,,$$

pak z rovnice (9) plyne

$$\Delta H = aT^2 + bT + c + \frac{d}{T}\,,$$

což je závislost typu **BI.**

Závislost upravíme na tvar

$$T\,.\,\Delta H = aT^3 + bT^2 + cT + d \tag{10}$$

a verifikujeme ji určením konstanty a. Vztah (10) je závislostí typu **BII.**, kde $g(T) = T^3$ (konstanta u funkce $g(T)$ je nyní označena a).

Kriterium (4), upravené pro typ **BII.**, má v tomto případě (platí podmínka (3)) tvar:

$$a = \frac{1}{T_1 T_2 - T_3 T_4} \left(\frac{T_4 \Delta H_4 - T_3 \Delta H_3}{T_4 - T_3} - \frac{T_2 \Delta H_2 - T_1 \Delta H_1}{T_2 - T_1} \right). \qquad (11)$$

Užitím čtveřic T_i ($i = 1, 2, 3, 4$) (viz následující tabulka) a vzorce (11) za podmínky (3) dostaneme průměrnou hodnotu

$$a = 4{,}702 \,.\, 10^{-3}\,.$$

T_1	T_2	T_3	T_4	a
373,1	1573,1	573,1	1373,1	$4{,}702 \,.\, 10^{-3}$
373,1	1373,1	573,1	1173,1	$4{,}589 \,.\, 10^{-3}$
573,1	1573,1	773,1	1373,1	$5{,}832 \,.\, 10^{-3}$
373,1	1173,1	573,1	973,1	$4{,}231 \,.\, 10^{-3}$
773,1	1573,1	973,1	1373,1	$4{,}156 \,.\, 10^{-3}$

Pak

$$T \,.\, \Delta H = 4{,}702 \,.\, 10^{-3} T^3 + bT^2 + cT + d\,.$$

Zavedeme-li substituci

$$\overline{T} = T\,, \quad \overline{\Delta H} = T \,.\, \Delta H - 4{,}702 \,.\, 10^{-3} T^3\,,$$

dospějeme k závislosti

$$\overline{\Delta H} = bT^2 + cT + d\,, \qquad (12)$$

což je typ **IV.**, zpracovaný v článku [3].

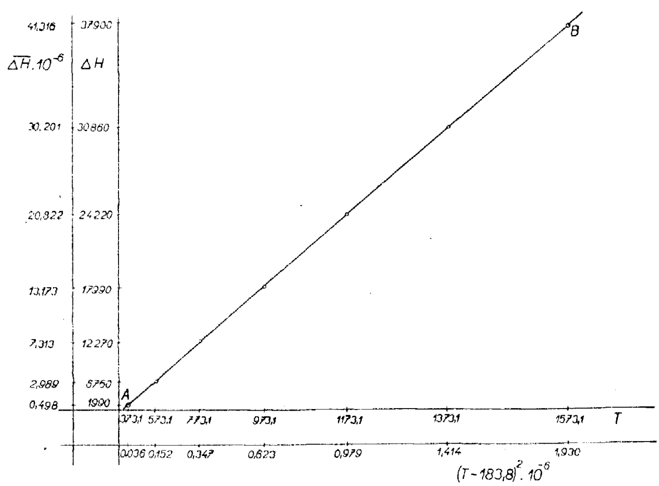
Použijeme-li výsledky práce [3], je třeba stanovit k linearisaci závislosti (12) hodnotu veličiny $\frac{c}{b}$. K určení konstanty $\frac{c}{b}$ užijeme stejné čtveřice jako při výpočtu veličiny a a to v pořadí T_1, T_3, T_2, T_4. Jednotlivé hodnoty veličiny $\frac{c}{b}$ jsou:

$$-368{,}56\,; \quad -377{,}66\,; \quad -366{,}71\,; \quad -327{,}41\,; \quad -407{,}94\,.$$

Průměrná hodnota je

$$\frac{c}{b} = -367{,}66\,.$$

Abychom ověřili, že se jedná o vztah (12), sestrojíme graf závislosti $\overline{\Delta H}$ na $\left(T + \frac{c}{2b}\right)^2$. Tato závislost má být lineární.



Obr. 1.

Daná závislost je skutečně lineární. Konstanty b, c, d určíme methodou vybraných bodů, za něž volíme body A, B (viz obr. 1). Konstanty stanovíme výpočtem směrnice a úseku získané přímky na ose pořadnic (v soustavě $(T - 183{,}8)^2$, $\overline{\Delta H}$) [3]:

$$b = 21{,}55 \,, \quad c = -7922 \,, \quad d = 4{,}540 \,.\, 10^5 \,.$$

Hledaná závislost je dána vztahem:

$$\Delta H = 4{,}702 \,.\, 10^{-3} \,.\, T^2 + 21{,}55 \,.\, T - 7922 + 4{,}540 \,.\, 10^5 \,.\, T^{-1} \,. \qquad (13)$$

Pro srovnání uvádíme tabulku:

T	373,1	573,1	773,1	973,1	1173,1	1373,1	1573,1
ΔH daná	1990	6760	12270	17990	24220	30860	37900
ΔH vyp. z (13)	1990	6764	12140	17970	24220	30860	37900
odchylky % $\Delta H_d - \Delta H_v$	0,00	−0,06	+1,06	+0,11	0,00	0,00	0,00

2. Závislost tlaku nasycených par p na absolutní teplotě T n — C_5H_{12} je dána tabulkou [12]:

T °K	243,1	253,1	263,1	273,1	283,1	293,1	303,1	313,1	323,1
p tor	37,95	67,85	114,3	183,25	281,8	420,2	610,9	873,0	1193

Pro tlak nasycených par platí známý vztah [1]

$$\frac{\mathrm{d} \log p}{\mathrm{d}T} = \frac{L}{\lg 10 \,.\, RT^2}\,, \tag{14}$$

kde L je výparné teplo, R plynová konstanta. Bývá většinou zvykem aproximovat L konstantou, což však nedává dobře vyhovující výsledky. K dosažení přesnějších výsledků je vhodné aproximovat výparné teplo L lineární funkcí teploty, t. j.

$$L = \alpha T + \beta\,,$$

kde α, β jsou konstanty. Za těchto předpokladů vede rovnice (14) ke vztahu

$$\log p = a + \frac{b}{T} + c \,.\, \log T\,. \tag{15}$$

Rovnice (15) představuje v soustavě T, $T \,.\, \log p$ závislost typu **AII.** Proto upravíme závislost (15) na tvar

$$T \,.\, \log p = aT + b + cT \log T\,. \tag{16}$$

Protože argument T je ekvidistantní, užijeme s výhodou podmínky (2)

$$T_2 - T_1 = T_4 - T_3 = h \neq 0\,.$$

Verifikační kriterium má v tomto případě tvar (při výpočtech užíváme čtyřmístné logaritmy)

$$c = \frac{(T_4 \log p_4 - T_3 \log p_3) - (T_2 \log p_2 - T_1 \log p_1)}{(T_4 \log T_4 - T_3 \log T_3) - (T_2 \log T_2 - T_1 \log T_1)}\,.$$

Užitím čtveřic (za podmínky (2)):

T_1	T_2	T_3	T_4	c
243,1	253,1	313,1	323,1	−5,9469
253,1	263,1	313,1	323,1	−5,1409
243,1	253,1	303,1	313,1	−3,4723
243,1	263,1	303,1	323,1	−4,2937
243,1	273,1	293,1	323,1	−3,9019

dostáváme průměrnou hodnotu

$$c = -4,5511\,.$$

Závislost (16) musí být v soustavě

$$T,\ p' = T(\log p - c \,.\, \log T)$$

lineární, což je vidět na obr. 2.

Konstantu a určíme jako aritmetický průměr poměrných diferencí, t. j.

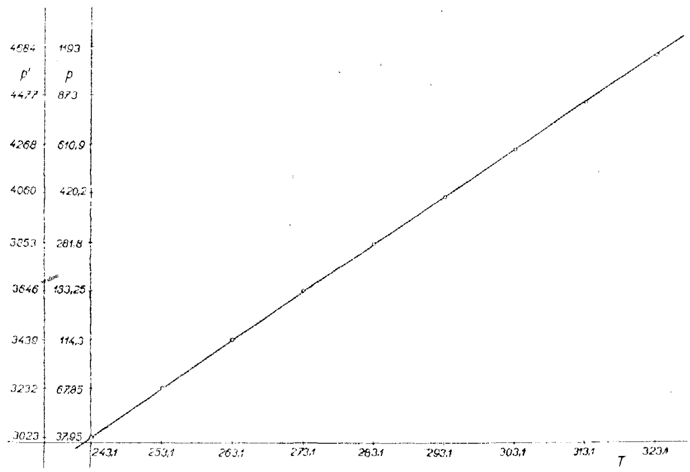
$$a = \frac{1}{8} \,.\, \sum_{i=1}^{8} \frac{p'_{i+1} - p'_i}{T_{i+1} - T_i} = 20,7560\,.$$

Konstantu b stanovíme takto:

$$b = \frac{1}{9} \cdot \sum_{i=1}^{9} (p'_i - 20{,}7560 \,.\, T_i) = -2022{,}5 \,.$$

Vztah (15) má tudíž tvar

$$\log p = 20{,}7560 - \frac{2022{,}5}{T} - 4{,}5511 \,.\, \log T \,. \tag{17}$$



Obr. 2.

Pro srovnání uvádíme tabulku:

T	243,1	253,1	263,1	273,1	283,1	293,1	303,1	313,1	323,1
p daný	37,95	67,85	114,3	183,25	281,8	420,2	610,9	873,0	1193
p vyp. z (17)	37,90	67,24	113,4	183,0	283,8	424,6	615,7	867,8	1197
odch. % $p_d - p_v$	+0,13	+0,90	+0,79	+0,14	−0,71	−1,05	−0,79	+0,60	−0,34

LITERATURA

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

[2] *Карапетьянц М. Х.:* Химическая термодинамика. Госхимздат, М.-Л. 1953, 2ое издание.

[3] *Míčka J., Schmidt O.:* Apl. mat. *2* (1957), 133.

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

[5] Справочник химика I. Госхимздат, Москва 1951.

[6] *Батунер Л. М., Позин М. Е.:* Математические методы в химической технике. Госхимздат, М.-Л. 1953, 1ое издание.

[7] *Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и сотр.:* Термические константы неорганических веществ. Изд. АНСССР, М.-Л. 1949.

[8] *Lipka J.*: Graphical and mechanical Computation. New York 1918, 1. vyd.
[9] *Johnson L. H.*: Nomography and Empirical Equations. New York, London 1952.
[10] *Гельфонд А. О.*: Исчисление конечных разностей. Гиттли, М.-Л. 1952.
[11] *Maier Ch. G., Kelley K. K.*: J. Am. Chem. Soc. *54* (1932), 3243.
[12] *Timmermans J.*: Physico-chemical Constants of pure organic Compounds. New York, Amsterdam, London, Brussel 1950.

Резюме

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ

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

(Поступило в редакцию 31/I 1957 г.)

Настоящая работа по своему содержанию является продолжением нашей работы [3] (см. цитированную литературу). Приводится математическое оформление дальнейших типов эмпирических зависимостей (см. введение), часто встречающихся в физико-химических расчетах прикладного характера.

К табелированию предложенных значений величин не предъявляется никаких ограничивающих требований, только лишь в случае зависимостей, содержащих четыре константы необходимо, чтобы значения независимой переменной удовлетворяли предпосылке (3).

Во втором абзаце проводится математическая проверка приведенного хода работы.

В заключение приводятся практические примеры.

Zusammenfassung

EMPIRISCHE FORMELN, DIE IN DEN PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN APLIKATIONEN VORKOMMEN

JIŘÍ MÍČKA, OSKAR SCHMIDT

(Eingegangen am 31. Januar 1957.)

Diese Arbeit schliesst, dem Inhalt und der Lösungsweise nach, an die Publikation [3] (s. Literatur). Es sind weitere Typen (s. Einleitung), die häufig in den physikalisch-chemischen Aplikationen vorkommen, verarbeitet. Die gemessenen Werte können beliebig tabelliert werden, bloss die Abhängigkeiten, die vier Konstanten enthalten, müssen die Bedingung (3) erfüllen.

Der zweite Abschnitt enthält die mathematische Verifikation der beschriebenen Methode. Im letzten Abschnitte sind einige Beispiele angegeben.