

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Formulace fyzikálně-chemických problémů

doc. Ing. František Skopal, CSc.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Pardubice 2015

Učební materiál vznikl v rámci projektu:

Inovace a modernizace výuky fyzikální chemie ve studijních programech Univerzity Pardubice (CZ.1.07/2.2.00/28.0269)

za finanční podpory Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost (OPVK), který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



1. ÚVOD	6
2. ŘEŠENÍ ALGEBRAICKÝCH A TRANSCENDENTNÍCH ROVNIC ..	8
2.1. METODA PŮLENÍ INTERVALU	8
2.2. METODA NEWTONOVA	10
2.3. METODA REGULA FALSI	12
2.4. METODA ITERAČNÍ.....	13
3. ÚVOD DO PROBLEMATIKY ŘEŠENÍ SOUSTAV LINEÁRNÍCH ROVNIC 16	
3.1. PŘÍMÉ METODY	17
POUŽITÍ INVERZNÍ MATICE, CRAMEROVO PRAVIDLO	17
3.2. GAUSSOVA ELIMINACE.....	18
3.3. ITERAČNÍ METODY	21
3.3.1 PROSTÁ ITERAČNÍ METODA	21
3.3.2 SEIDELOVA ITERAČNÍ METODA	22
3.3.3 JACOBIOVA A GAUSS-SEIDELOVA ITERAČNÍ METODA	23
4. ÚVOD DO PROBLEMATIKY ŘEŠENÍ SOUSTAV NELINEÁRNÍCH ROVNIC	27
4.1. ITERAČNÍ METODA.....	28
4.2. METODA NEWTONOVA	29
5. NUMERICKÁ INTERPOLACE	32
5.1. NEWTONOVA INTERPOLACE	33
5.2. LAGRANGEOVA INTERPOLACE	35
6. NUMERICKÁ DERIVACE A INTEGRACE	38
6.1. NUMERICKÁ DERIVACE	38
6.2. NUMERICKÝ VÝPOČET URČITÉHO INTEGRÁLU.....	42
6.2.1 LICHOBĚŽNÍKOVÁ METODA.....	42
6.2.2 SIMPSONOVA METODA	43
7. NUMERICKÉ ŘEŠENÍ OBYČEJNÝCH DIFERENCIÁLNÍCH ROVNIC	46
7.1. EULEROVA METODA.....	47
7.2. METODA RUNGE-KUTTA.....	47
8. FORMULACE PROBLÉMŮ	50
8.1 FYZIKÁLNÍ SKUTEČNOST A JEJÍ MODEL	50
8.1. MODELOVÁNÍ	52
8.2. POSTUP MODELOVÁNÍ	53
8.3. ZJEDNODUŠOVÁNÍ A ZOBECŇOVÁNÍ.....	53
8.4. VELIČINY A JEJICH KLASIFIKACE	54

8.5.	KLASIFIKACE MODELŮ	55
8.6.	METODY SESTAVOVÁNÍ MODELU	57
8.7.1	STATISTICKÉ MODELŮ	57
8.7.2	MODELŮ ZALOŽENÉ NA PŘÍRODNÍCH ZÁKONECH – MECHANISTICKÉ	58
8.7.	LÁTKOVÉ A ENTALPICKÉ BILANCE.....	60
8.8.	STACIONÁRNÍ A NESTACIONÁRNÍ DĚJE.....	61
8.8.1	VÝPOČETNÍ ASPEKTY STACIONÁRNÍCH SYSTÉMŮ	62
8.8.2	VÝPOČETNÍ ASPEKTY NESTACIONÁRNÍCH SYSTÉMŮ	63
9.	ANALÝZA VZTAHŮ MEZI VELIČINAMI.....	64
9.1.	JEDNODUCHÁ LINEÁRNÍ REGRESE	66
9.1.1	TRANSFORMACE NA LINEÁRNÍ REGRESI.....	67
9.1.2	VÍCENÁSOBNÁ (VÍCEPARAMETROVÁ) LINEÁRNÍ REGRESE....	68
9.1.3	NELINEÁRNÍ (POLYNOMICKÁ) REGRESE	69
9.2.	NELINEÁRNÍ REGRESE	69
9.2.1	MINIMALIZAČNÍ METODY	70
9.2.2	METODY PŘÍMOHLEDAJÍCÍ	70
9.2.3	DERIVAČNÍ METODY (GRADIENTOVÉ).....	72
9.3.	STATISTICKÉ PLÁNOVÁNÍ POKUSŮ.....	75
9.3.1	PLÁNOVÁNÍ POKUSŮ U LINEÁRNÍHO MODELU (FAKTOROVÝ POKUS 2 ^k)	78
9.3.2	STATISTICKÉ PLÁNOVÁNÍ MULTIVARIABILNÍHO SYSTÉMU ..	80
9.3.3	PLÁNOVÁNÍ POKUSŮ PRO MULTIVARIABILNÍ SYSTÉMY – ROZŠÍŘENÉ METODY	83
10.	ŘEŠENÉ PŘÍKLADY PRO FORMULACI PROBLÉMŮ	84
11.	FORMULACE A ZPRACOVÁNÍ PROBLÉMŮ Z CHEMICKÉ KINETIKY.....	120
11.1.	STATICKÝ IDEÁLNĚ MÍCHANÝ REAKTOR	120
11.2.	PRŮTOKOVÝ REATOR S PÍSTOVÝM TOKEM.....	128
11.2.1	PRŮTOKOVÉ USPOŘÁDÁNÍ S INDIKACÍ KOLMOU KE SMĚRU TOKU	128
11.2.2	PRŮTOKOVÉ USPOŘÁDÁNÍ KOAXIÁLNÍ SE SMĚREM TOKU	136
12.	LITERATURA	142

PŘEDMLUVA

S prudkým rozvojem techniky počítačů roste i snaha převést na ně práci při řešení úloh z praxe, využít jejich rychlosti a výkonnosti. Toto dění se však neobejde bez účinných algoritmů řešení a bez odborníka, který je schopen dávat příslušné pokyny počítači. Proto je nutné snažit se o co nejlepší formulaci řešených problémů a zvyšovat úroveň a znalosti matematického modelování, numerických metod, počítačových programů a jazyků. Matematické modelování s využitím počítačů je v současné době jedním z nejaktuálnějších a nejzákladnějších aspektů vědy a techniky.

Tento předmět by měl studentům pomoci vyznat se v problematice popisu, výběru a užití již známých metod numerické matematiky v některých kapitolách fyzikální chemie. Nepůjde o to vymýšlet nové algoritmy výpočtů, ale snažit se pochopit podstatu problému, umět ho sofistikovaně formulovat a popsat známými matematickými postupy. Z bohatých knihoven programů je pak možné vybírat vhodný postup k co nejrychlejšímu získání kvalitních výsledků.

V první části této studijní literatury se budeme zabývat numerickým řešením základních analytických matematických úloh, a to řešením algebraických a transcendentních rovnic, řešením soustav lineárních a nelineárních rovnic, interpolací, numerickou derivací a integrací a numerickým řešením obyčejných diferenciálních rovnic.

Ve druhé části bude na konkrétních úlohách ukázána pokud možno komplexní formulace problému, tzn. myšlenková stavba modelu na základě fyzikální skutečnosti, matematický popis modelu, zjednodušování eventuálně zobecňování.

Ve třetí části bude pomocí několika numerických matematických metod hledáno řešení konkrétních úloh včetně stanovení parametrů modelu pomocí lineární a nelineární regrese, vícenásobné lineární regrese, pomocí optimalizačních postupů přímohledajících a derivačních metod apod.

V poslední části na vzorových experimentálně naměřených problémech bude pomocí výpočetní techniky zpracováno několik konkrétních úloh z fyzikální chemie – reakční kinetiky.

Doc. Ing. František Skopal, CSc.

1. ÚVOD

G. E. P. Box: „*Všechny modely jsou mylné, ale některé mohou být užitečné.*“

Úkolem chemického inženýra je experimentálně získávat fyzikálně chemická data, potřebná k zavádění nových technických pochodů nebo k racionalizaci stávajících technologií. Modelování procesů a systémů je pracovní metoda společná mnoha disciplínám chemie. Na modelování navazuje optimalizace určité cílové funkce, vyplývající z příslušného zadání problému. Člověk si vytváří modely, aby poznal zkoumané reálné objekty a naučil se ovlivňovat je v požadovaném smyslu. Předností modelů, zvláště matematických, je jejich flexibilita. Objem výpočtů ovšem s rostoucími požadavky na přesnost značně vzrůstá. Tak lze určovat zkoumané vlastnosti procesů v podstatě s libovolnou přesností. To vše se neobejde bez výpočetní techniky.

Číslicové počítače umožňují člověku řešit složité numerické výpočty nebo realizují ukládání, třídění a vyhledávání velkého množství informací a dat. Vlastní výpočet se provádí podle přesného pracovního **plánu programem** v některém z mnoha dostupných jazyků **a softwaru**. Program je posloupnost instrukcí, jež specifikují, jak číst data, jaké operace s daty provést, co a jak vytisknout. Činnost počítače tedy musí být do nejmenších podrobností určena programem a vstupními daty. Sestavuje-li se program, vytváříme tzv. **algoritmus řešení úlohy**. Algoritmus je tedy předpis definující výpočtový proces vedoucí od měnitelných výchozích údajů až k žádaným výsledkům. Styk s počítačem může být nejen přes klávesnici a jí podobných zařízení, ale je možno pomocí **převodníků** komunikovat s okolím analogových veličin detekovaných různými čidly. Tak potom vznikají měřicí přístroje, jejichž součástí je počítač s příslušným řídicím a vyhodnocovacím softwarem s nejrůznějšími **numerickými metodami**. K práci s matematickým modelem náleží matematická formulace problému, numerické algoritmy a výpočetně technická realizace.

Vysoce výkonné číslicové počítače vytvořily základ pro algoritmické konstrukce a rozsáhlé matematické experimenty v mnoha oblastech vědy a techniky. To podporuje zájem dalších vědeckých pracovníků o řešení reálných fyzikálních modelů a matematických úloh na počítačích. Cenné zkušenosti nashromážděné při řešení praktických úloh jsou posléze zužitkovány při konstrukci efektivních metod a algoritmů ve všech oborech přírodních věd.

Pojmy **aproximace, stabilita, konvergence** vytvořily nezbytnou bázi pro řešení diferenciálních a diferenčních rovnic. Využívají se metody pro jejich přímé řešení, přičemž se věnuje velká pozornost metodám řešení s vysokou přesností. Při řešení numerickými metodami hraje důležitou roli **korektnost formulace řešené úlohy**.

Nelze si nepovšimnout stále rostoucího zájmu o řešení velkých soustav lineárních rovnic. Dochází k přehodnocování starých metod **lineární algebry na nové algoritmy**, které se lépe hodí k automatizovanému výpočtu. Velmi důležitým prostředkem pro řešení úloh lineární algebry jsou **metody iterační**, jejichž aktivní vývoj vede k vytvoření řady nových algoritmů pro počítač. Důležitým cílem numerické matematiky je nalezení co nejrychlejších a ekonomicky výhodných metod pro řešení úloh, tj. **optimalizace výpočtových algoritmů**. Jsou to úlohy většinou spojené s hledáním vázaného extrému, známé sice již z minulosti, ale dnes vypracováváné téměř k dokonalosti. V neposlední řadě pokrok v oblasti výpočetní techniky ovlivňuje mnohé směry matematické informatiky a informatiky vůbec, která dostává integrální charakter. Vzájemná souvislost matematiky, programování a programovacích jazyků je tak úzká, že volba strategie řešení konkrétního problému nabývá prvořadého významu. Proto je

tedy nutné mít alespoň trochu přehledných znalostí při komplexním řešení konkrétní problematiky.

Správně **formulovat a sestavovat matematické modely** je možné jen při dobré koordinaci snah matematiků a specialistů v odpovídajících oblastech. Stavění matematiky do úlohy pomocného aparátu je škodlivé stejně jako snaha využít matematické metody k ozdobě nějakých tvrzení bez hlubší analýzy. Matematika dává cit pro objektivnost, intelektuální čestnost a chuť zkoumat. Svou náročností vede k úctě k práci druhého a k odpovědnosti za vlastní samostatnou práci.

Učební text by měl být průvodcem pro studium nejen nejruznějších fyzikálně chemických problémů, ale i obecným návodem pro řešení problémů z různých oborů přírodních věd. Obsah tohoto učebního textu je určen pro studenty vyšších stupňů vysokoškolského studia.

2. ŘEŠENÍ ALGEBRAICKÝCH A TRANSCENDENTNÍCH ROVNIC

Běžnou matematickou úlohou je řešit rovnici

$$f(x) = 0 \quad (1)$$

kde f je reálná funkce jedné proměnné. Znamená to nalézt všechna čísla x_i , pro která $f(x_i) = 0$. Každé číslo x_i nazýváme **kořenem** nebo též **řešením** rovnice.

Pro algebraické rovnice prvního či druhého stupně (lineární či kvadratické) a pro některé transcendentní rovnice jsou známy algoritmy přesného řešení. Tedy např. pro lineární rovnici $a \cdot x + b = 0$ pro $a \neq 0$ je řešením $x = -b/a$, pro kvadratickou rovnici $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$ jsou kořeny dva, a to $x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ pro $a \neq 0$.

Často se však setkáváme s rovnicemi, pro něž algoritmy přesného řešení neexistují nebo je jejich použití nevhodné.

Při hledání reálných kořenů zpravidla postupujeme tak, že

- zjistíme **interval**, ve kterém kořen event. kořeny leží (tomu říkáme **separace** kořenů),
- určíme kořen** s předepsanou přesností ϵ .

Při separaci u transcendentních rovnic se zpravidla opíráme o geometrický názor nebo o inženýrské představy o poloze kořenů na číselné ose. Pro separaci kořenů algebraických rovnic existuje mnoho metod, uváděných běžně v literatuře. Jedna z nejjednodušších je **pravidlo Descartovo**, které říká, že počet kladných kořenů algebraické rovnice

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0 \quad (2)$$

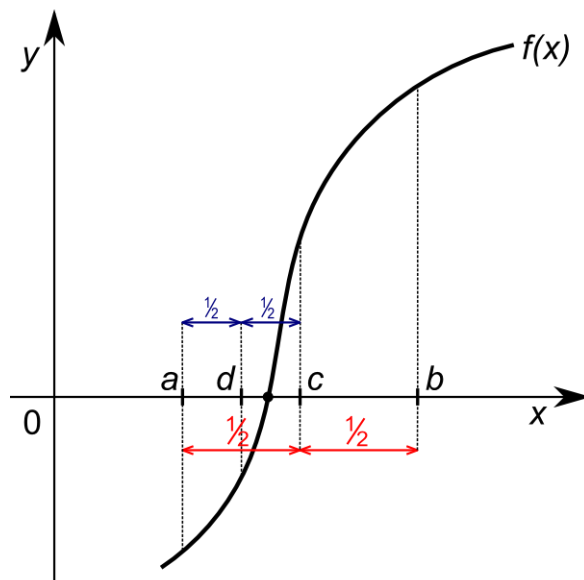
s reálnými koeficienty se rovná **počtu znaménkových změn** v posloupnosti jejich koeficientů $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$ nebo je o sudý počet menší. Počet záporných kořenů stanovíme tak, že za x dosadíme do rovnice $-x$. Např. rovnice $x^3 - 6x^2 + 9x - 4 = 0$ má tři znaménkové změny koeficientů, takže rovnice má buď tři nebo jeden kladný kořen. Kořeny jsou opravdu tři, a to $x_1 = x_2 = 1$, $x_3 = 4$. Dosadíme-li $-x$ za x , dostaneme posloupnost bez znaménkových změn a tedy původní rovnice nemá žádný záporný kořen. Velký význam Descartova pravidla spočívá právě v negativních závěrech, protože určí, kde reálný kořen neleží.

Další metody je možno nalézt v literatuře nebo jsou příslušnými algoritmy vybaveny programy pro vyhledávání kořenů. V následující části si ukážeme několik numerických postupů pro vyhledávání kořenů x_i .

2.1. METODA PŮLENÍ INTERVALU

Tato metoda je jednou z nejjednodušších metod pro určování kořene algebraických a transcendentních rovnic $f(x) = 0$ v intervalu $\langle a, b \rangle$, v němž je funkce spojitá a platí $f(a) \cdot f(b) < 0$. Interval $\langle a, b \rangle$ **rozdělíme na dvě části** $\langle a, c \rangle$ a $\langle c, b \rangle$, kde $c = (a+b)/2$. Jestliže $|a - b| < \epsilon$, pak c je aproximace kořenu, jinak $\langle a, c \rangle$ nebo $\langle c, b \rangle$ obsahuje kořen. Pro $f(a) \cdot f(c) < 0$ je kořen v intervalu $\langle a, c \rangle$, jinak je v intervalu $\langle c, b \rangle$.

Tento interval je znovu rozpuřen a celý proces se opakuje, až je splněna podmínka přesnosti. Nevýhodou je velký počet kroků, výhodou jednoduchá a snadná realizace na počítači. Tato metoda je vhodná tehdy, jsou-li počáteční informace o poloze kořene chudé. Princip je zřejmý z následujícího obr. 1.



Obr. 1 Metoda půlení intervalu

Příklad. Zjistěte objem 1 molu CO_2 při teplotě 500 K a tlaku 10,04 MPa, jsou-li konstanty van der Waalsovy rovnice
 $a = 0,365 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$,
 $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
 metodou půlení intervalu. Kritické hodnoty pro CO_2 jsou $T_k = 304 \text{ K}$,
 $p_k = 7 \text{ MPa}$. Stav plynu je tedy nad kritickou teplotou, proto existuje jen jeden kořen objemu.

Řešení: Z van der Waalsovy rovnice

$$\left[p + a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \cdot (V - b) = nRT$$

dosazením a úpravou se získá kubická rovnice

$$f(V) = V^3 - 4,568 \cdot 10^{-4} V^2 + 3,635 \cdot 10^{-8} V - 1,556 \cdot 10^{-12} = 0$$

Z počtu znaménkových změn podle Descartova pravidla může mít tato rovnice 3 nebo 1 kladný kořen, ale žádný záporný. Z principu zadání problému víme, že bude jen jeden kořen reálný, ostatní 2 kořeny jsou komplexně sdružené.

Pro odhad kořene použijeme aproximaci ze stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$, ze které je $V_{\text{id}} = 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Proto budeme hledat kořen V reálného plynu v intervalu např. $(2,5 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4})$. Výsledky sestavíme do tabulky

	$V \cdot 10^4 [m^3]$	$f(V) \cdot 10^{12}$	Pozn.
1	2,5	-5,39	
2	5,0	27,4	
3	3,75	0,572	
4	3,125	-4,29	min
5	3,4375	-2,42	
6	3,59375	-1,07	
7	3,671875	-0,291	min
atd.			

Ukončení výpočtu můžeme provést tak, že relativní chyba dvou posledních minim je menší než zvolené malé číslo ε . Sledování funkční hodnoty v nových polovinách intervalu svědčí o tom, že algoritmus je „slepý“, půlí intervaly zcela mechanicky, ale **vždy konverguje**. Poslední hodnota v tabulce zdaleka není hledaný objem, který má být $0,37 \text{ dm}^3$.

$$\left| \frac{V_{i+1} - V_i}{V_{i+1}} \right| < \varepsilon$$

2.2. METODA NEWTONOVA

Předpokládejme, že $f(x) = 0$ má v intervalu $\langle a, b \rangle$ jediný kořen a necht' $f'(x)$ a $f''(x)$ jsou v intervalu $\langle a, b \rangle$ spojité a nemění znaménko. Funkci $f(x)$ v bodě x_i **nahradíme Taylorovým polynomem**

$$y = f(x_i) + f'(x_i) \cdot (x - x_i) + \frac{1}{2} f''(x_i) \cdot (x - x_i)^2 + \dots \quad (3)$$

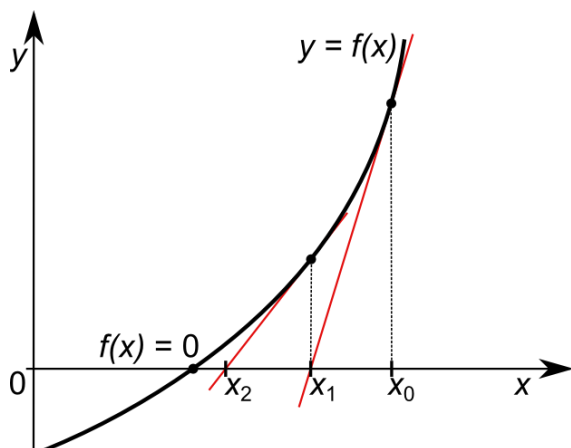
Jestliže zanedbáme člen s $(x - x_i)^2$ a další, pak můžeme určit průsečík tečny s osou x , kde $x = x_{i+1}$, tj.

$$f'(x_i) \cdot (x_{i+1} - x_i) + f(x_i) = 0 \quad (4)$$

a řešení pro x_{i+1} se získá

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (5)$$

Princip je zřejmý z obr. 2



Obr. 2 Metoda Newtonova

Příklad. Předchozí problém řešte metodou Newtonovou.

Řešení. Rovnici

$$f(V) = V^3 + 4,568 \cdot 10^{-4} V^2 + 3,635 \cdot 10^{-8} V - 1,556 \cdot 10^{-12} = 0$$

derivujeme podle V

$$f'(V) = 3V^2 - 9,136 \cdot 10^{-4} V + 3,635 \cdot 10^{-8}$$

Potom budeme psát podle (5)

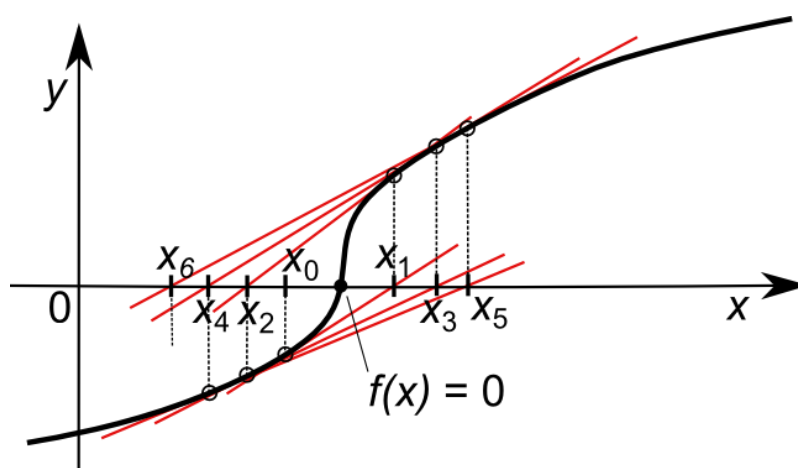
$$V_{i+1} = V_i - \frac{V_i^3 - 4,568 \cdot 10^{-4} V_i^2 + 3,635 \cdot 10^{-8} V_i - 1,556 \cdot 10^{-12}}{3V_i^2 - 9,136 \cdot 10^{-4} V_i + 3,635 \cdot 10^{-8}}$$

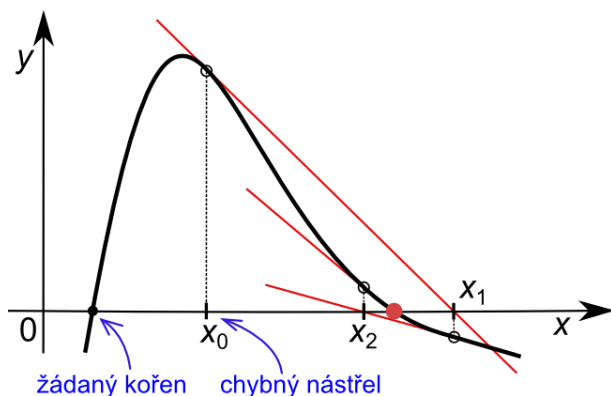
Budiž $V_0 = 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ z ideálního chování. Výsledky sestavíme do tabulky

i	$V_i \cdot 10^4 [\text{m}^3]$	$V_{i+1} \cdot 10^4 [\text{m}^3]$	$f(V_i) \cdot 10^{12}$
0	4,14	3,783	6,16
1	3,783	3,703	0,961
2	3,703	3,701	0,0434
3	3,701		0,0215
atd.			

Ukončení výpočtu můžeme provést např. tak, že relativní chyba dvou po sobě následujících je menší než malé zvolené číslo ε .

Z tabulky je vidět poměrně **rychlá konvergence** algoritmu ke správné očekávané hodnotě **objemu $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$** . V jiných konkrétních případech nemusí být výsledky tak optimistické. Možné nepříznivé příklady, kdy **nejdou splněny podmínky metody či konvergence** k jinému než očekávanému kořeni, jsou na obr. 3 a 4 - je porušena zásada stejného znaménka první a druhé derivace funkce.





Obr. 3 a 4 – nežádoucí postup řešení

V praxi se Newtonovy metody užívá velmi často. Je výhodná tehdy, je-li počáteční aproximace blízká skutečnému hledanému kořenu. Její nevýhodou je, že nemusí konvergovat. Proti tomu se dá jistit zařazením čítací smyčky do programu, což umožňuje omezit počet kroků. **Výpočtu derivace analyticky se dá vyhnout nahrazením $f'(x)$ diferencí**

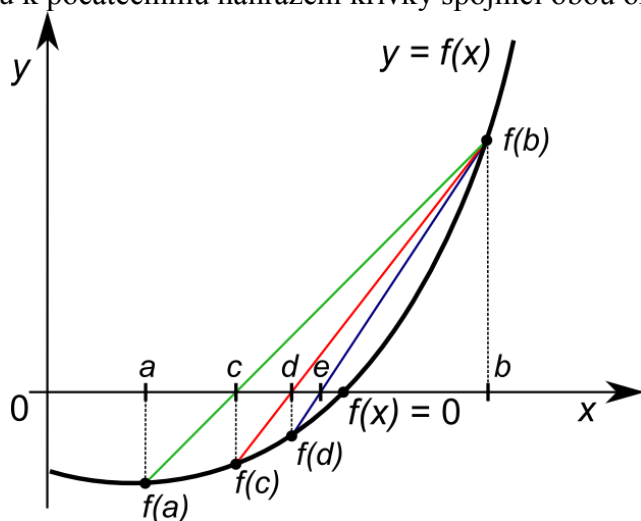
$$f'(x) = \frac{f(x_i + \Delta x) - f(x_i)}{\Delta x} \quad (6)$$

kde Δx je krok derivace. Pak tedy pro x_{i+1} se dostane

$$x_{i+1} = x_i + \frac{\Delta x}{1 - \frac{f(x_i + \Delta x)}{f(x_i)}} \quad (6a)$$

2.3. METODA REGULA FALSI

Geometrické znázornění uvedené na obr. 5 nás vede k metodě, spočívající v **nahrazení** části křivky v intervalu $\langle a, b \rangle$ **spojnicí bodů** $[a, f(a)]$, $[b, f(b)]$, je-li násobení $f(a) \cdot f(b) < 0$. Toto nahrazení není obecně přesné, místo toho dostáváme bod c , pro který je funkce nenulová. Algoritmus pak vytváříme na základě této představy tak, že ponecháme právě nalezený bod c a k němu přidáme bod, v němž funkce má opačné znaménko než $f(c)$. Získáme tak menší interval, ve kterém je uzavřen kořen a vracíme se znovu k počátečnímu nahrazení křivky spojnicí obou okrajových bodů.



Obr. 5 Metoda regula falsi

Přímka, procházející body A $[a, f(a)]$, a B $[b, f(b)]$, má rovnici

$$y - f(a) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a} \cdot (x - a) \quad (7)$$

a její průsečík bod C má s osou x pro $y = 0$ souřadnici c

$$c = a - f(a) \cdot \frac{b - a}{f(b) - f(a)} \quad (8)$$

Vytvoření menšího intervalu s funkčními hodnotami opačných znamének na okrajích je obdobou metody půlení intervalu a proto metoda **regula falsi konverguje** stejně tak jako metoda **půlení intervalu**.

Příklad. Řešte předchozí problém metodou regula falsi.

Řešení. Z tabulky výpočtu metodou půlení intervalu je vidět, že $f(2,5 \cdot 10^{-4}) < 0$ a $f(5 \cdot 10^{-4}) > 0$. Je tedy pro metodu regula falsi $a = 2,5 \cdot 10^{-4}$, $b = 5 \cdot 10^{-4}$. Pak pro první krok podle (8)

$$V_1 = c = 2,5 \cdot 10^{-4} - f(2,5 \cdot 10^{-4}) \cdot \frac{5 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}}{f(5 \cdot 10^{-4}) - f(2,5 \cdot 10^{-4})}$$

Výsledky sestavíme do tabulky

i	$V_i \cdot 10^4 [\text{m}^3]$	$f(V_i) \cdot 10^{12}$
	2,5	-5,39
	5	47,4
1	2,755	-5,30
2	2,981	-4,82
3	3,167	-4,09
atd.		

Řešení můžeme ukončit obdobným kritériem jako u Newtonovy metody. Z tabulky je vidět **pomalá, ale bezpečná konvergence** ke správnému řešení ve shodě teorií.

2.4. METODA ITERAČNÍ

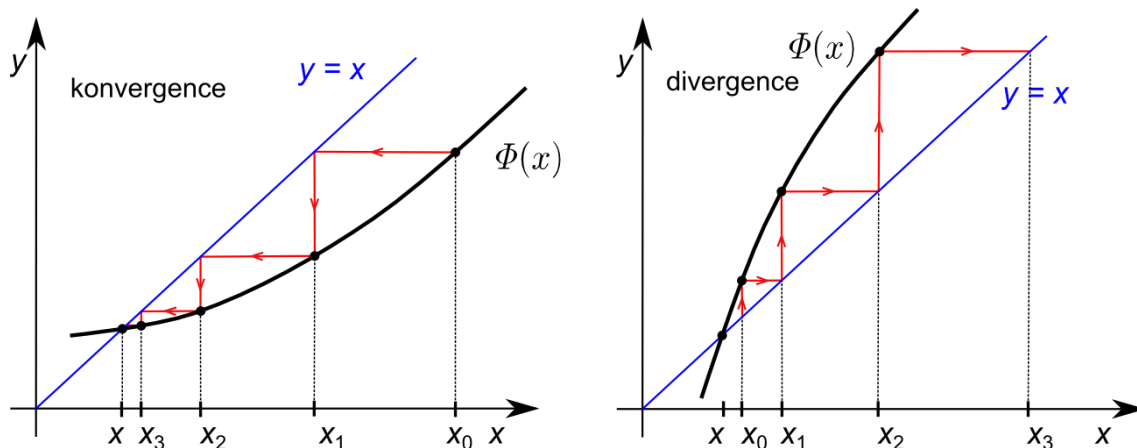
Při řešení rovnice $f(x) = 0$ iterační metodou se řešená rovnice **nahradí** některou **rovnocennou rovnicí** tvaru

$$x = \Phi(x) \quad (9)$$

Zvolí-li se počáteční aproximace x_0 , pak se další aproximace počítají podle rekurentního vzorce

$$x_{i+1} = \Phi(x_i) \quad (10)$$

Funkci $\Phi(x)$ nazýváme **iterační funkcí**. Konvergence metody a pracnost nezbytných výpočtů závisí na vhodné volbě iterační funkce Φ a na počáteční aproximaci x_0 , což je znázorněno na obr. 6a, b.



Obr. 6a, 6b Vhodný a nevhodný tvar iterační funkce

Příklad. Řešte předchozí příklad metodou iterační.

Řešení. Rovnici $f(V)$ upravíme např. na tvar

$$V_{i+1} = 4,281 \cdot 10^{-5} + 12566,7 V_i^2 - 2,751 \cdot 10^7 V_i^3$$

a první odhad použijeme opět z ideálního chování. Část výpočtu je v následující tabulce

i	$V_i \cdot 10^4 [\text{m}^3]$	$V_{i+1} \cdot 10^4 [\text{m}^3]$	$f(V_i) \cdot 10^{12}$
1	4,14	2,446	6,157
2	2,446	3,921	-5,361
3	3,921	3,165	2,755
4	3,165	4,294	-4,112
5	4,294	1,814	9,018
6	1,814	2,926	-4,0254

Z uvedené tabulky vyplývá, že úprava funkce $f(V)$ není vhodná pro iterační metodu. Jednotlivé hodnoty V_{i+1} oscilují zcela nahodile a nekonvergují ke správné hodnotě. Proto musíme provést úpravu $f(V)$ na jiný tvar

$$V_{i+1} = \sqrt[3]{4,568 \cdot 10^{-4} V_i^2 - 3,635 \cdot 10^{-8} V_i^1 + 1,556 \cdot 10^{-12}}$$

a z prvního odhadu $V_1 = 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ dostaneme následující výsledky shrnuté v tabulce

i	$V_{i+1} \cdot 10^4 [\text{m}^3]$	$f(V_{i+1}) \cdot 10^{12}$
1	4,014	2,868
2	3,929	2,015
3	3,867	1,434
4	3,821	1,030
5	3,788	0,745
6	3,765	0,542
atd.		

Po dvaceti iteracích se získá konečný výsledek $V = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

Ke stanovení reálných i komplexně sdružených kořenů je možno použít další metody popsané v literatuře, např.¹⁾

Závěrem této kapitoly je nutno si uvědomit, že při numerickém řešení rovnic zůstává poměrně hodně činností, které nemusí provádět počítač, např. **separaci kořenů, volbu metody a ověření jejich předpokladů, volbu počáteční aproximace, odhad chyby** apod.

Účinnost zvolené metody je nutno posuzovat z mnoha hledisek, např. **rychlosti konvergence, počtem iterací** k dosažení přesnosti, **pracností výpočtu iterací** apod. Volba metody závisí na předběžných znalostech o poloze kořene a na matematických předpokladech, které splňuje $f(x) = 0$. Jsou-li informace malé, musíme užít metodu bezpečně konvergující, byť konvergující pomalu, tedy např. metodu půlení intervalu či metodu regula falsi. Naopak, vyžadujeme spíše zpřesnění známé hodnoty kořene a jsou-li splněny matematické předpoklady, zvolíme metodu konvergující rychleji, např. metodu Newtonovu. Někdy je výhodné provádět i kombinace jednotlivých metod.

Příklady ke cvičení

1. Pro reakci $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$ při 25 °C je $\Delta G_r^\circ = 4,855 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_r = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nezávisí na teplotě. Vypočítejte rovnovážné molární zlomky při teplotách 25 °C a 100 °C a tlaku $p = p_0$. [25 °C: $x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,6883$, 100 °C: $x_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,0606$]
2. Pro reakci $\text{A} + 2\text{B} \leftrightarrow \text{C}$ v plynné fázi pro $p = p_0$ je rovnovážná konstanta $K = 0,19$. Vypočítejte rozsah reakce a rovnovážné molární zlomky po smíchání 2 molů látky A se 2 moly látky B. [$\xi = 0,0833 \text{ mol}$, $x_A = 0,5$, $x_B = 0,4783$, $x_C = 0,0217$]
3. Hydrogenace naftalenu na trans-dekalin probíhá v plynné fázi při 260 °C a $p = p_0$ podle reakce $5 \text{H}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Vstupní směs obsahuje vždy 5 molů vodíku a buď 1, 2 nebo 5 molů naftalenu. Vypočítejte iterační metodou rozsah reakce, je-li rovnovážná konstanta reakce $K = 0,5$. [$\xi_1 = 0,155$, $\xi_2 = 0,144$, $\xi_5 = 0,069 \text{ molů}$]
4. Zjistěte objem 1 molu CO_2 při teplotě 273 K a tlaku 11,132 MPa, jsou-li konstanty van der Waalovy rovnice $a = 0,365 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Výpočet srovnajte se stanovením objemu pomocí generalizovaného diagramu kompresibilitního faktoru, jsou-li kritické veličiny CO_2 $p_k = 7 \text{ MPa}$, $T_k = 304 \text{ K}$. [$V = 68 \text{ cm}^3$]
5. Stanovte rozpustnost solí ze součinu rozpustnosti solí:
 - a) $S_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 4,3 \cdot 10^{-6}$
 - b) $S_{\text{MgCO}_3} = 2,35 \cdot 10^{-8}$
 - c) $S_{\text{PbCl}_2} = 1,62 \cdot 10^{-5}$s pomocí Debye-Hückelova limitního zákona různými numerickými metodami.

$$[\text{a) } c_s = 0,0175, \text{ b) } c_s = 1,654 \cdot 10^{-4}, \text{ c) } c_s = 0,0335 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

6. Stanovte rozsah ξ při $T = 25^\circ\text{C}$ reakce $\text{O} + 3\text{A} \overset{K}{\rightleftharpoons} 3\text{E} + \text{G}$ za předpokladu ideálního chování, jsou-li počáteční podmínky: a) $n_{\text{A}0} = 3,0 n_{\text{O}0}$, b) $n_{\text{A}0} = 3,3 n_{\text{O}0}$, c) $n_{\text{A}0} = 3,6 n_{\text{O}0}$ a je-li $\Delta G_r^0 = -20,549 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$[K_{25} = 3983,2 \text{ a) } \xi = 0,8882, \text{ b) } \xi = 0,94, \text{ c) } \xi = 0,9787]$$

7. Je-li ΔH_r^0 z předchozího příkladu rovno $-7,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nezávislá na teplotě, vypočítejte ξ při teplotě 60°C s danými počátečními podmínkami.

$$[K_{60} = 2936, \text{ a) } \xi = 0,8803, \text{ b) } \xi = 0,9380, \text{ c) } \xi = 0,9736]$$

8. Vypočítejte pH 0,001 molárních roztoků:

- a) CH_3COONa
 b) HCOONa
 c) NH_4Cl
 d) NH_3

jsou-li disociační konstanty při 25°C $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCOOH}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{NH}_3} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ různými numerickými metodami.

$$[\text{a) pH} = 7,88, \text{ b) pH} = 7,41, \text{ c) pH} = 4,94]$$

9. Pro které bezrozměrné časy následné monomolekulární reakce $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ je relativní koncentrace meziprojektu rovna: a) 0,2, b) 0,4, c) 0,5, je-li $k_2/k_1 = 0,2$.

$$[\text{a): } \tau_1 = 0,2292, \tau_2 = 9,1596, \text{ b): } \tau_1 = 0,5528, \tau_2 = 5,6421, \text{ c): } \tau_1 = 0,7900, \tau_2 = 4,4355]$$

10. Rovnovážná konstanta K_x reakce $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \overset{K_x}{\rightleftharpoons} \text{SO}_3$ při 800 K a normálním tlaku je 35. Vypočítejte rovnovážné molární zlomky při použití:

- a) dvojnásobného
 b) čtyřnásobného látkového množství O_2 vůči SO_2 (ξ je rozsah reakce)

$$[\text{a) } \xi = 0,9645, x_{\text{SO}_2} = 0,0141, x_{\text{O}_2} = 0,6028, x_{\text{SO}_3} = 0,3831]$$

$$[\text{b) } \xi = 0,9686, x_{\text{SO}_2} = 0,0070, x_{\text{O}_2} = 0,7785, x_{\text{SO}_3} = 0,2145]$$

3. ÚVOD DO PROBLEMATIKY ŘEŠENÍ SOUSTAV LINEÁRNÍCH ROVNIC

S úlohou řešit soustavu algebraických lineárních rovnic se setkáváme při studiu mnoha problémů, je to jedna ze základních úloh matematiky.

Zjednodušený název soustava lineárních rovnic o n neznámých lze **maticově** zapsat

$$\mathbf{x} \mathbf{A} = \mathbf{b} \tag{1}$$

kde $\mathbf{A} = (a_{ij})$ je čtvercová matice n -tého stupně, $\mathbf{x} = (x_j)$ je vektor neznámých a $\mathbf{b} = (b_i)$ je **vektor pravých stran**, oba jsou n -rozměrné sloupcové vektory, index i znamená řádek, index j sloupec. V souřadnicích lze soustavu rovnic (1) napsat

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot x_j = b_i \quad i = 1, 2, \dots, n \tag{2}$$

V soustavách lineárních rovnic je možné provádět elementární úpravy, jejichž provedením vzniká soustava ekvivalentní:

- 1) Změna pořadí rovnic
- 2) Násobení libovolné rovnice číslem $k \neq 0$
- 3) Připojení rovnice, která je lineární kombinací ostatních
- 4) Připojení libovolného k -násobku k jiné rovnici
- 5) Vynechání rovnice, která je lineární kombinací ostatních.

Je-li matice **A regulární, tj. determinant matice A je nenulový**, pak má soustava rovnic jedno řešení. Dále budeme předpokládat nenulový vektor **b**, znamená to tedy řešit **nehomogenní** soustavy.

Metody řešení soustavy (2) lze dělit do dvou skupin:

- 1) **metody přímé**, při kterých je dán algoritmus teoreticky přesného řešení, $x_i = f_i(a_{ij}, b_i)$
- 2) **metody iterační**, při kterých se získá přibližné řešení.

Výběr typu metody řešení závisí na pravidelnosti rozložení nulových a nenulových prvků v matici **A**, na počtu neznámých, na kapacitě počítače a na dalších okolnostech.

3.1. PŘÍMÉ METODY

POUŽITÍ INVERZNÍ MATICE, CRAMEROVO PRAVIDLO

Pro soustavu lineárních rovnic (1), kde matice **A** je regulární, existuje inverzní matice \mathbf{A}^{-1} . Jestliže soustavu (1) vynásobíme zleva **inverzní maticí** \mathbf{A}^{-1} , dostaneme

$$\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{b} \quad (3)$$

Protože $\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{E}$, kde **E** je **jednotková matice** a $\mathbf{E} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{x}$, kde **x** je vektor řešení, tak dostaneme ze vztahu (3) pro vektor kořenů **x** vztah ve tvaru

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{b} \quad (4)$$

Řešení soustavy rovnic (1) lze tedy získat jako součin matice inverzní s vektorem pravých stran.

Z lineární algebry platí pro inverzní matici \mathbf{A}^{-1} ,

$$\mathbf{A}^{-1} = \tilde{\mathbf{A}} / \det \mathbf{A} \quad (5)$$

kde $\tilde{\mathbf{A}}$ je adjungovaná matice k matici **A**, tj. matice transponovaná k matici doplňků prvků matice **A**, tedy

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{21} & \dots & A_{n1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1n} & A_{2n} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix} \quad (6)$$

kde A_{ij} je doplněk prvku a_{ij} matice **A**, při $i = 1, 2, \dots, n$. Dosazením ze vztahu (5) do (4) získáme řešení soustavy lineárních rovnic (1) ve tvaru

$$\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{b} / \det \mathbf{A} \quad (7)$$

který rozepsán v souřadnicích

$$x_j = (\sum_{i=1}^n A_{ij} \cdot b_i) / \det \mathbf{A} \quad \text{pro } j = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

To je vlastně známé **Cramerovo pravidlo**. Součet $\sum_{i=1}^n A_{ij} \cdot b_i$ je rozvojem determinantu, který vznikne z determinantu matice **A** náhradou j-tého sloupce sloupcem pravých stran soustavy (1).

3.2. GAUSSOVA ELIMINACE

Většina přímých metod používaných na počítačích jsou různé modifikace Gaussova eliminačního procesu. Předpokládejme, že matice **A** je **regulární**, prvek $a_{11} \neq 0$ a v každém kroku je příslušný diagonální prvek nenulový. Gaussova eliminace má pak dvě fáze. V první, v tzv. **přímém chodu**, upravíme rozšířenou matici soustavy tak, aby pod diagonálou byly samé nuly. V druhé fázi, tzv. **zpětném chodu**, vypočítáme souřadnice vektoru **X**.

Matici soustavy (1)

$$\left(\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & b_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & b_n \end{array} \right),$$

postupně upravíme ekvivalentními úpravami na matici naddiagonální:

$$\left(\begin{array}{cccc|c} a_{11}^{(0)} & a_{12}^{(0)} & \dots & a_{1n}^{(0)} & b_1^{(0)} \\ 0 & a_{22}^{(1)} & \dots & a_{2n}^{(1)} & b_2^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn}^{(n-1)} & b_n^{(n-1)} \end{array} \right)$$

s nenulovými diagonálními koeficienty. Přitom je

$$a_{ij}^{(0)} = a_{ij}, \quad b_i^{(0)} = b_i, \quad \text{pro } i, j = 1, 2, \dots, n$$

Při zpětném chodu vypočítáváme souřadnice x_i pro $i = 1, 2, \dots, n$ podle vztahů

$$x_n = b_n^{(n-1)} / a_{nn}^{(n-1)}$$

$$x_{n-1} = (b_{n-1}^{(n-2)} - a_{n-1,n}^{(n-2)} \cdot x_n) / a_{n-1,n-1}^{(n-2)} \quad \text{atd.},$$

obecně:
$$x_i = (b_i^{(i-1)} - \sum_{j=i+1}^n a_{ij}^{(i-j)} \cdot x_j) / a_{ii}^{(i-1)} \quad (9)$$

Někdy vlivem nevýhodných absolutních hodnot dělitele $a_{ii}^{(i-1)}$ pro $i = 1, 2, \dots, n - 1$ dochází **k velkým zaokrouhlovacím chybám**. Proto se užívá Gaussova eliminace s **částečným nebo úplným výběrem hlavního prvku**. Podprogram pro tento typ eliminace bývá zpravidla uveden v každé knihovně programů.

Příklad. Zjistěte spektrofotometricky složení roztoku tří barevných látek X, Y a Z, které spolu nereagují.

Řešení. Máme-li určit složení, tedy koncentraci tří látek v roztoku, musíme mít k dispozici tři rovnice z experimentálních dat. Víme, že absorbance podle Lambert-Beerova zákona je lineárně závislá na koncentraci rozpuštěné látky a navíc má aditivní vlastnost.

Platí-li uvedené předpoklady pro látky X, Y a Z, můžeme psát pro absorbanci A:

$$A = \kappa \cdot c \quad \text{a} \quad A = \sum \kappa_i \cdot c_i$$

Musíme tedy změřit alespoň při třech různých vlnových délkách λ absorpenci směsi a při stejných vlnových délkách určit koeficienty úměrnosti κ (= molární absorpční koeficient násobený délkou kyvety) mezi absorpencí a koncentrací jednotlivých látek. Výsledky měření sestavíme do tabulky

	λ_1	λ_2	λ_3
A	0,8	0,5	1,0
κ [dm ³ mol ⁻¹]	1	0,5	2,0
κ [dm ³ mol ⁻¹]	10	20	25
κ [dm ³ mol ⁻¹]	100	10	60

Označíme-li postupně koncentrace látek X, Y a Z symboly x_1, x_2 a x_3 [mol·dm⁻³], můžeme přímo napsat soustavu tří rovnic o třech neznámých

$$\begin{aligned} x_1 + 10 \cdot x_2 + 100 \cdot x_3 &= 0,8 \\ 0,5 \cdot x_1 + 20 \cdot x_2 + 10 \cdot x_3 &= 0,5 \\ 2 \cdot x_1 + 25 \cdot x_2 + 60 \cdot x_3 &= 1,0 \end{aligned}$$

kteřou můžeme řešit libovolným způsobem.

1) Užití inverzní matice

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 10 & 100 \\ 10 & 20 & 25 \\ 100 & 10 & 60 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0,8 \\ 0,5 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

Inverzní matici můžeme vypočítat pomocí adjungované matice $\tilde{\mathbf{A}}$ a determinantu soustavy. Adjungovanou matici vypočítáme jako matici transponovanou k matici doplňků (minorů) prvků matice \mathbf{A}

$$A_{11} = (20 \cdot 60 - 10 \cdot 25) = \mathbf{950}, \quad A_{12} = -(0,5 \cdot 60 - 2 \cdot 10) = \mathbf{-10}, \quad A_{13} = (0,5 \cdot 25 - 2 \cdot 20) = \mathbf{-27,5}$$

$$A_{21} = -(10 \cdot 60 - 25 \cdot 100) = \mathbf{1900}, \quad A_{22} = (1 \cdot 60 - 2 \cdot 100) = \mathbf{-140}, \quad A_{23} = -(1 \cdot 25 - 2 \cdot 10) = \mathbf{-5}$$

$$A_{31} = (10 \cdot 10 - 20 \cdot 100) = \mathbf{-1900}, \quad A_{32} = -(1 \cdot 10 - 0,5 \cdot 100) = \mathbf{40}, \quad A_{33} = (1 \cdot 20 - 0,5 \cdot 10) = \mathbf{15}$$

Z toho adjungovaná matice

$$\tilde{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 950 & 1900 & -1900 \\ -10 & -140 & 40 \\ -27,5 & -5 & 15 \end{pmatrix}$$

Determinant soustavy

$$\det \mathbf{A} = 1 \cdot (20 \cdot 60 - 10 \cdot 25) - 10 \cdot (0,5 \cdot 60 - 2 \cdot 10) + 100 \cdot (0,5 \cdot 25 - 2 \cdot 20) = -1900$$

Potom inverzní matice

$$\mathbf{A}^{-1} = \tilde{\mathbf{A}} / (-1900)$$

Pro vektor kořenů \mathbf{X} pak můžeme psát

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 950 & 1900 & -1900 \\ -10 & -140 & 40 \\ -27,5 & -5 & 15 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0,8 \\ 0,5 \\ 1 \end{pmatrix} / (-1900)$$

$$x_1 = -(950 \cdot 0,8 + 1900 - 0,5 - 1900 \cdot 1) / 1900 = -190 / (-1900) = \mathbf{0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$x_2 = -(-10 \cdot 0,8 - 140 \cdot 0,5 + 40 \cdot 1) / 1900 = -38 / (-1900) = \mathbf{0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$x_3 = -(27,5 \cdot 0,8 - 5 \cdot 0,5 + 15 \cdot 1) / 1900 = -9,5 / (-1900) = \mathbf{0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

Koncentrace látek X, Y a Z ve směsi jsou 0,1, 0,02 a 0,005 mol·dm⁻³.

2) Cramerovo pravidlo

$$x_1 = \begin{vmatrix} 0,8 & 10 & 100 \\ 0,50 & 20 & 10 \\ 1 & 25 & 60 \end{vmatrix} / \begin{vmatrix} 1 & 10 & 100 \\ 0,5 & 20 & 10 \\ 2 & 25 & 60 \end{vmatrix} =$$

$$= (0,8 \cdot (20 \cdot 60 - 10 \cdot 25) - 10 \cdot (0,5 \cdot 60 - 10 \cdot 1) + 100 \cdot (0,5 \cdot 25 - 20 \cdot 1)) / (-1900) = \mathbf{0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$x_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0,8 & 100 \\ 0,5 & 0,5 & 10 \\ 2 & 1 & 60 \end{vmatrix} / (-1900) = \mathbf{0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$x_3 = \begin{vmatrix} 1 & 10 & 100 \\ 0,5 & 20 & 0,5 \\ 2 & 25 & 1 \end{vmatrix} / (-1900) = \mathbf{0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

3) Gaussova eliminace

Postupně z rozšířené matice ekvivalentními úpravami dostáváme

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 10 & 100 & 0,8 \\ 0,5 & 20 & 10 & 0,5 \\ 2 & 25 & 60 & 1 \end{array} \right)$$

První krok: první řádek násobíme postupně 0,5 a 2 a odečteme od druhého a třetího řádku

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 10 & 100 & 0,8 \\ 0 & 15 & -40 & 0,1 \\ 0 & 5 & -140 & -0,6 \end{array} \right)$$

Druhý krok: druhý řádek násobíme 1/3 a odečteme od třetího

$$\left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 10 & 100 & 0,8 \\ 0 & 15 & -40 & 0,1 \\ 0 & 0 & -140 + 40/3 & -0,6 - 0,1/3 \end{array} \right)$$

Zpětný chod: $x_3 \cdot (-140 + 40/3) = -0,6 - 0,1/3$
 $x_3 = \mathbf{0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$

$$15 \cdot x_2 - 40 \cdot 0,005 = 0,1$$

$$x_2 = \mathbf{0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$x_1 + 10 \cdot 0,02 + 100 \cdot 0,005 = 0,8$$

$$x_1 = \mathbf{0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

Existuje několik **modifikací Gaussovy metody**. Např. **metodou Jordanovou** se převádí původní matice na matici diagonální, tj. vynulují se vlastně nejen koeficienty pod úhlopříčkou, ale i nad ní v příslušném sloupci. Odpadá tedy zpětný chod a získá se

přímo řešení. Přesto, že tato metoda vypadá na první pohled elegantně, potřebuje k výpočtu více rovnic, proto se jí používá na počítačích jen ve zvláštních případech (např. pro výpočet se stejnou maticí \mathbf{A} , avšak s různými pravými stranami \mathbf{b}).

3.3. ITERAČNÍ METODY

Při iteračních metodách řešení soustav lineárních rovnic vytváříme **posloupnost postupných aproximací** $\mathbf{x}^{(k)}$, které konvergují k přesnému řešení \mathbf{x} dané soustavy a řešení \mathbf{x} nahrazujeme některou z těchto aproximací se zvolenou přesností. Teoreticky nekonečný konvergentní proces tak nahrazujeme konečným za současného vzniku chyb.

3.3.1 PROSTÁ ITERAČNÍ METODA

Při prosté iterační metodě převedeme soustavu (1) na ekvivalentní soustavu

$$\mathbf{x} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{v} \quad (10)$$

a vytvoříme posloupnost postupných aproximací podle vzorce

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}^{(k)} + \mathbf{v} \quad \text{pro } k = 0, 1, \dots \quad (11)$$

přičemž $\mathbf{x}^{(0)}$ je libovolná počáteční aproximace. Jestliže posloupnost postupných aproximací (11) **konverguje**, mluvíme o konvergentním iteračním procesu nebo o konvergentní metodě.

Celý proces je mechanické a velmi jednoduché počítání. Kámen úrazu je však ve splnění podmínek konvergence. Jedna z velmi jednoduchých podmínek konvergence je, že tzv. **řádková a sloupcová norma matice \mathbf{U}** je menší než jedna, tedy

$$\|\mathbf{U}\| = \max \sum |u_{ij}| < 1 \quad \text{přes řádek } i \text{ sloupec.}$$

Metodu prosté iterace (11) lze zapsat v souřadnicích ve tvaru

$$x_i^{(k+1)} = \sum_{j=1}^n u_{ij} \cdot x_j^{(k)} + v_i \quad i=1, 2, \dots, n, \quad k=0, 1, \dots \quad (12)$$

Příklad. Jaké jsou molární hmotnosti tří plynů za konstantní teploty 334,4 K, známe-li parciální tlaky a hustoty tří různých směsí (viz tabulka). Předpokládáme ideální chování.

ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	P_1 [Pa]	P_2 [Pa]	P_3 [Pa]
0,9999	10000	30000	60000
0,8484	20000	60000	20000
0,4604	60000	30000	10000

Řešení. Podle stavové rovnice ideálního plynu a s použitím Daltonova zákona dostaneme

$$p = \sum p_i = \frac{RT}{V} \sum n_i = \frac{RT \cdot m_s}{V \cdot M_s} = \frac{\rho_s RT}{\sum M_i x_i}$$

Protože platí $p_i = p \cdot x_i$, pak dosazením a úpravou získáme

$$\sum M_i \cdot p_i = RT \rho_s$$

což je vlastně soustava rovnic buď pro M_i nebo p_i . Pomocí tabulky tedy můžeme napsat soustavu rovnic po dělení 1000

$$\begin{aligned} 10 M_1 + 30 M_2 + 60 M_3 &= 2,78 \\ 20 M_1 + 60 M_2 + 20 M_3 &= 2,36 \\ 60 M_1 + 30 M_2 + 10 M_3 &= 1,28 \end{aligned}$$

Tuto soustavu budeme řešit prostou iterací úpravou podle (10) event. (11). Proto z první rovnice částečně vypočítáme M_3 , z druhé M_2 a ze třetí M_1 , tedy např.

$$\begin{aligned} M_3^{(k+1)} &= (-10 M_1^{(k)} - 30 M_2^{(k)} - M_3^k + 2,78) / 59 \\ M_2^{(k+1)} &= (-20 M_1^{(k)} - 2 M_2^{(k)} - 20 M_3^{(k)} + 2,36) / 58 \\ M_1^{(k+1)} &= (-3 M_1^{(k)} - 30 M_2^{(k)} - 10 M_3^{(k)} + 1,28) / 57 \end{aligned}$$

Úprava ovšem musí být taková, aby matice \mathbf{U} měla řádkovou a sloupkovou normu menší než jedna, např.

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} -\frac{10}{59} & -\frac{30}{59} & -\frac{1}{59} \\ -\frac{20}{58} & -\frac{2}{58} & -\frac{20}{58} \\ -\frac{3}{57} & -\frac{30}{57} & -\frac{10}{57} \end{pmatrix}$$

Protože $\|\mathbf{U}\|_1 = |(-10/59) + (-20/58) + (-3/57)| = 0,754 < 1$, bude iterační proces konvergentní. Výsledky prosté iterace jsou shrnuty v tabulce.

k	$M_1^{(k)}$ [kg·mol ⁻¹]	$M_2^{(k)}$ [kg·mol ⁻¹]	$M_3^{(k)}$ [kg·mol ⁻¹]
0	0	0	0
1	0,0224	0,0407	0,0471
2	-0,084	0,0153	0,0218
3	0,0110	0,0355	0,0404
4	-0,0039	0,0217	0,0265
5	0,0066	0,0321	0,0363
6	-0,0012	0,0248	0,0290
7	0,0046	0,0302	0,0342
8	0,003	0,0263	0,0304
9	0,0032	0,0292	0,0331
10	0,0011	0,0271	0,0311
atd.			

Z tabulky je vidět byt' pomalá a oscilující, ale přesto konvergující posloupnost ke správným hodnotám $M_1 = \mathbf{0,002}$, $M_2 = \mathbf{0,028}$ a $M_3 = \mathbf{0,032}$ kg·mol⁻¹. Rychlejší konvergence se dá dosáhnout podle dále popsané **Seidelovy iterační metody**.

3.3.2 SEIDELOVA ITERAČNÍ METODA

Při Seidelově iterační metodě vycházíme opět ze soustavy lineárních rovnic ve tvaru (10). Na rozdíl od prosté iterační metody při výpočtu i -té souřadnice vektoru

$(k + 1)$ -ní aproximace dosazujeme do pravé strany už vypočítané $x_1^{(k+1)}$, $x_2^{(k+1)}$, ... $x_{(i-1)}^{(k+1)}$ této $(k + 1)$ -ní aproximace. Výpočet souřadnic postupných aproximací tedy provádíme podle vzorce

$$x^{(k+1)} = U_1 x^{(k+1)} + U_2 x^{(k)} + v_i$$

$$\text{tedy } x_i^{(k+1)} = \sum_{j=1}^{i-1} u_{ij} \cdot x_j^{(k+1)} + \sum_{j=1}^n u_{ij} \cdot x_j^{(k)} + v_i \quad (13)$$

pro $i = 1, 2, \dots, n$ a $k = 0, 1, 2, \dots$

Příklad. Předchozí problém řešte Seidelovou iterační metodou.

Řešení. Získanou soustavu rovnic přepíšeme do tvaru

$$M_3^{(k+1)} = (-10 M_1^{(k)} - 30 M_2^{(k)} - M_3^{(k)} + 2,78) / 59$$

$$M_2^{(k+1)} = (-20 M_1^{(k)} - 2 M_2^{(k)} - 20 M_3^{(k+1)} + 2,36) / 58$$

$$M_1^{(k+1)} = (-3 M_1^{(k)} - 30 M_2^{(k+1)} - 10 M_3^{(k+1)} + 1,28) / 57$$

Výsledky opět shrneme do tabulky

k	$M_1^{(k)}$ [kg·mol ⁻¹]	$M_2^{(k)}$ [kg·mol ⁻¹]	$M_3^{(k)}$ [kg·mol ⁻¹]
0	0	0	0
1	0,00132	0,0244	0,0471
2	0,00186	0,0277	0,0337
3	0,00197	0,0280	0,0321
4	0,00199	0,0280	0,0320
5	0,00200	0,0280	0,0320

ze které je vidět mnohem rychlejší konvergence ke správným hodnotám.

3.3.3 JACOBIOVA A GAUSS-SEIDELOVA ITERAČNÍ METODA

Při Jacobiově a Gauss-Seidelově metodě vycházíme ze soustavy lineárních rovnic (1) a předpokládáme, že **všechny diagonální prvky matice A jsou nenulové**. Pak pro souřadnice x_i vektoru X řešení soustavy platí

$$x_i = \left(b_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n a_{ij} \cdot x_j \right) / a_{ii} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (14)$$

Soustavu (1) jsme tedy upravili na ekvivalentní ve tvaru

$$x = U_2 x + v_2 \quad (15)$$

$$\text{kde } U_2 = \begin{pmatrix} 0 & -a_{12}/a_{11} & \dots & -a_{1n}/a_{11} \\ -a_{21}/a_{22} & 0 & \dots & -a_{2n}/a_{22} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -a_{n1}/a_{nn} & -a_{n2}/a_{nn} & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad v_2 = \begin{pmatrix} b_1/a_{11} \\ b_1/a_{22} \\ \vdots \\ b_n/a_{nn} \end{pmatrix} \quad (15a)$$

Prostá iterační metoda takto speciálně upravené soustavy se nazývá Jacobiova iterační metoda. Pro souřadnice vektoru $(k+1)$ -ní aproximace platí vztah

$$x_i^{(k+1)} = \left(b_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n a_{ij} \cdot x_j^{(k)} \right) / a_{ii} \quad (16)$$

V maticovém zápisu potom dostaneme

$$x^{(k+1)} = \mathbf{U}_2 x^{(k)} + \mathbf{v} \quad (17)$$

Při Seidelově iteračním metodě jsme vycházeli ze soustavy lineárních rovnic tvaru (10). Jestliže soustavu (1) upravíme na tvar (15), kde prvky matice \mathbf{U}_2 a vektoru \mathbf{v}_2 jsou dány tvarem (15a) a pro řešení této soustavy použijeme Seidelovu metodu, dostáváme tzv. **Gauss-Seidelovu iterační metodu**. Při této metodě pro výpočet i -té souřadnice $(k+1)$ -ní aproximace užíváme již souřadnic $x_1^{(k+1)}, \dots, x_{i-1}^{(k+1)}$ a výpočet souřadnic postupných aproximací provádíme podle vzorce

$$x_i^{(k+1)} = \left(b_i - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} \cdot x_j^{(k+1)} - \sum_{j=i+1}^n a_{ij} \cdot x_j^{(k)} \right) / a_{ii} \quad (18)$$

nebo ve tvaru maticovém

$$x^{(k+1)} = \mathbf{U}_3 x^{(k)} + \mathbf{v}_3 \quad (19)$$

kde matici \mathbf{U}_3 a vektor \mathbf{v}_3 lze získat užitím matice \mathbf{U}_2 a vektoru \mathbf{v}_2 zcela obdobně jako jsme získali matici \mathbf{U}_1 a vektor \mathbf{v}_1 pro Seidelovu metodu užitím matice \mathbf{U} a vektoru \mathbf{v} pro prostou iterační metodu.

Existují další metody urychlující konvergenci uvedených metod. Mezi ně patří např. metody relaxační, superrelaxační¹⁾ apod. Použití jednotlivých metod je nutno vždy zvažovat podle charakteru soustavy rovnic z hlediska cílů, kvality a přesnosti řešení.

Příklad. Řešte předchozí spektrofotometrický problém Jacobiovou a Gauss-Seidelovou metodou.

Řešení.

1) Jacobiova iterační metoda

Z původní soustavy lineárních rovnic, která má diagonální prvky nenulové

$$\begin{aligned} x_1 + 10x_2 + 100x_3 &= 0,8 \\ 0,5x_1 + 20x_2 + 10x_3 &= 0,5 \\ 2x_1 + 25x_2 + 60x_3 &= 1,0 \end{aligned}$$

Vypočítáme podle (14) event. (16) z první rovnice x_1 , z druhé x_2 a z třetí x_3 .

$$\begin{aligned} x_1^{(k+1)} &= (0,8 - 10x_2^{(k)} - 100x_3^{(k)}) / 1 \\ x_2^{(k+1)} &= (0,5 - 0,5x_1^{(k)} - 10x_3^{(k)}) / 20 \\ x_3^{(k+1)} &= (1,0 - 2x_1^{(k)} - 25x_2^{(k)}) / 60 \end{aligned}$$

Nyní do pravých stran dosadíme vhodnou nultou aproximaci neznámých, např. $x_1^{(0)}, x_2^{(0)}$ a $x_3^{(0)} = 0$. Tak vypočítáme $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}$ a $x_3^{(1)}$ a výpočty opakujeme. Výsledky shrneme do tabulky.

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
0	0	0	0
1	0,8	0,0250	0,0167
2	-1,1167	-0,0033	-0,0200
3	2,8750	0,0630	0,0550
4	5,3590	-0,0740	0,1050

Z tabulky je vidět, že iterační proces nekonverguje. Příčinou je nevyhovující tvar matice U_2 a to

$$U_2 = \begin{pmatrix} 0 & -10 & -100 \\ -0,025 & 0 & -0,5 \\ -\frac{2}{60} & -\frac{25}{60} & 0 \end{pmatrix}$$

kteřá má řádkovou event. sloupcovou normu větší než jedna (řádkovou 110, sloupcovou 100,5). Proto tedy musíme převést soustavu rovnic ekvivalentní úpravou na jinou, kdy budou splněny podmínky konvergence, tj. kdy řádková a sloupcová norma bude menší než jedna. To lze např. tak, že od dvojnásobku třetí rovnice odečteme první rovnici a 1,98 násobek druhé rovnice a tak dostaneme

$$\begin{aligned} 2,01x_1 + 0,4x_2 + 0,2x_3 &= 0,21 \\ 0,5 x_1 + 20 x_2 + 10 x_3 &= 0,5 \\ 2 x_1 + 25 x_2 + 60 x_3 &= 1,0 \end{aligned}$$

Potom tedy podle Jacobiovy metody získáme

$$\begin{aligned} x_1^{(k+1)} &= (0,21 - 0,4 x_2^{(k)} - 0,2 x_3^{(k)}) / 2,01 \\ x_2^{(k+1)} &= (0,5 - 0,5 x_1^{(k)} - 10 x_3^{(k)}) / 20 \\ x_3^{(k+1)} &= (1,0 - 2,0 x_1^{(k)} - 25 x_2^{(k)}) / 60 \end{aligned}$$

Pro $x_1^{(0)}, x_2^{(0)}$ a $x_3^{(0)} = 0$ dostaneme konvergující alternující iterační proces, jehož část je v následující tabulce

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
0	0	0	0
1	0,1045	0,0250	0,0167
2	0,0987	0,0140	0,0075
3	0,1014	0,0212	0,0045
4	0,0995	0,0187	0,0056
5	0,1003	0,0203	0,0049
6	0,0999	0,0197	0,0051
atd.			

Z tabulky je vidět, že řešení se blíží správným hodnotám. Poměrně vysoký počet iterací lze ukončit pomocí kritéria podle požadované přesnosti výsledků.

2) Gauss-Seidlova iterační metoda

Podle výrazu (18) event. (19) přepíšeme vzniklou soustavu na

$$\begin{aligned}x_1^{(k+1)} &= (0,21 - 0,4 x_2^{(k)} - 0,2 x_3^{(k)})/2,01 \\x_2^{(k+1)} &= (0,5 - 0,5 x_1^{(k+1)} - 10 x_3^{(k)})/20 \\x_3^{(k+1)} &= (1,0 - 2 x_1^{(k+1)} - 25 x_2^{(k+1)})/60\end{aligned}$$

a dostaneme výsledky shrnuté v tabulce

k	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
0	0	0	0
1	0,1045	0,0224	0,0038
2	0,0996	0,0206	0,0048
3	0,0999	0,0201	0,0049
4	0,1000	0,0200	0,0050

Z tabulky je vidět daleko rychlejší konvergence ke správným výsledkům než u předchozí Jacobiovy metody.

Příklady ke cvičení.

1. Řešte spektrofotometrický problém z textu s následujícími daty a) pomocí inverzní matice, b) Cramerovým pravidlem, c) Gaussovou eliminací

	λ_1	λ_2	λ_3
A	0,3	0,26	0,51
κ_x [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	1	0,5	2
κ_y [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	10	20	25
κ_z [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	100	10	60

$$[c_x = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_y = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_z = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

2. Vypočítejte molekulové hmotnosti plynů tvořící směs s následujícími daty v tabulce a) metodou prosté iterace a Seidelovou metodou, b) Jacobiovou a Gauss-Seidelovou metodou

ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	p_1 [Pa]	p_2 [Pa]
1,1947	40000	60000
1,2270	60000	40000

$$[M_1 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, M_2 = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

3. Trojciferné přirozené číslo n má ciferný součet 15. Zapišeme-li číslice tohoto čísla v opačném pořadí, dostaneme číslo, které je o 99 menší než n . Dělíme-li se zbytkem prostřední číslici čísla n součtem jeho krajních číslic, dostaneme podíl jedna a zbytek rovněž jedna. Určete číslo n . [$n = 483$]

4. Máme k dispozici 20%, 30% a 40%-ní roztok lihu. Kolik kg prvního a druhého roztoku musíme smíchat v závislosti na množství třetího roztoku, abychom dostali 15 kg 35%-ního roztoku. $[m_1 = m_3 - 7,5 \text{ kg}, m_2 = 22,5 - 2m_3 \text{ kg}, m_3 \text{ kg}]$
5. Pomocí a) inverzní matice, b) Cramerova pravidla, c) Gaussovy eliminace vypočítejte koeficienty a, b, c v polynomu pro molární tepelnou kapacitu za konstantního tlaku $C_p = a + bT + cT^2$, je-li je dáno

A)

T [K]	300	330	380
C_p [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	8,53	8,84	9,32

B)

T [K]	300	400	500
C_p [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	38,45	42	42,25

[A) $a = 4,52, b = 0,0161, c = -9,17 \cdot 10^{-6}$, B) $a = 7,5, b = 0,15325, c = -1,675 \cdot 10^{-4}$]

6. Pro reakci druhého řádu v plynné fázi $2 \text{NO}_2 \xrightarrow{k} 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ byly stanoveny při dvou teplotách 348,6 K a 378 K rychlostní konstanty $0,00683 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ a $0,122 \text{ [s}^{-1}\text{]}$. Vypočítejte iteračními metodami frekvenční faktor A a aktivační energii E_a .
 $[A = 8,553 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}, E_a = 107,428 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
7. Řešte soustavy lineárních rovnic
- A) $2x + y + z = -1$
 $4x - y - z = 7$
 $-x + z = -6$
- B) $2x - 3y + z = 2$
 $x + 5y - 4z = -5$
 $4x + y - 3z = -4$
- [A) $x = 1, y = 2, z = -5$, B) $x = 5, y = 6, z = 10$]
8. Do kontinuálně pracující rektifikační kolony se nastříkuje směs obsahující 28% benzenu a 72% toluenu. Destilát obsahuje 52% benzenu a destilační zbytek 5% benzenu. Kolik % benzenu obsaženého v nástřiku se získá v destilátu (vše v hmotnostních procentech). Výpočet proveďte přímou a iterační metodou.
 $[m_{\text{benz v dest.}} = 48,936 \text{ kg}, m_{\text{benz ve zb}} = 51,064 \text{ kg ze } 100 \text{ kg, výtěžek} = 90,88 \text{ \%}]$

4. ÚVOD DO PROBLEMATIKY ŘEŠENÍ SOUSTAV NELINEÁRNÍCH ROVNIC

Předpokládejme soustavu n rovnic o n neznámých ve tvaru

$$f(x) = 0 \quad (1)$$

kde $f = (f_1, f_2, \dots, f_n)^T$ je **vektorová sloupcová funkce** n nezávislých proměnných x_1, x_2, \dots, x_n . Vektorový zápis (1) odpovídá zápisu ve složkách

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Řešit soustavu (1) znamená určit **všechny vektory** $\mathbf{x}^* = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$, pro něž $f(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$. **Vektor \mathbf{x}^*** nazýváme též **řešením uvedené soustavy**.

Řešení takových soustav bývá většinou náročnější problém. Někdy je možné substitucemi a algebraickými úpravami přejít na řešení o menším počtu rovnic. Úspěch závisí většinou na vhodné formulaci konkrétního problému. V následující části budou ukázány dvě metody řešení, a to **iterační** a **Newtonova**.

4.1. ITERAČNÍ METODA

Při iterační metodě upravíme soustavu (1) na ekvivalentní soustavu tvaru

$$x = \Phi(x) \quad (3)$$

kde funkci $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n)^T$ nazýváme **vektorovou iterační funkcí**. Vektorový zápis odpovídá zápisu ve složkách

$$\begin{aligned} x_1 &= \Phi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ x_2 &= \Phi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &\vdots \\ x_n &= \Phi_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{aligned} \quad (4)$$

Podstata iterační metody spočívá v **konstrukci posloupnosti aproximace** podle vzorce

$$x^{(k+1)} = \Phi(x^{(k)}) \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

kteřá konverguje k řešení \mathbf{x}^* soustavy (1).

Zde v praxi mohou vzniknout nemalé potíže, protože podmínky konvergence nemusí být splněny. Pak nezbývá, než hledat jinou iterační funkci Φ nebo volit jinou metodu řešení. Podrobné podmínky konvergence této metody nebudu uvádět, jsou např. v literatuře¹⁾.

Příklad. Zjistěte pH a koncentraci $[\text{SO}_3^{2-}]$ 0,1 molárního vodného roztoku Na_2SO_3 , jsou-li disociační konstanty kyseliny siřičité $K_1 = 1,29 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$ iterační metodou.

Řešení. Z podmínek I., II. a III. druhu (konstanty, látkové a nábojové bilance) plyne soustava nelineárních rovnic

$$\begin{aligned} c_s &= [\text{A}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right) \\ [\text{H}^+] + 2c_s &= \frac{P}{[\text{H}^+]} + [\text{A}^{2-}] \cdot \left(2 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right) \end{aligned}$$

kde P je iontový produkt vody roven $1 \cdot 10^{-14}$ a symboly $[\text{I}]$ znamenají rovnovážné koncentrace.

Soustavu upravíme do vhodného tvaru pro iterace podle (5), aby celý proces konvergoval. Označíme-li $[\text{H}^+] = x$ a $[\text{A}^{2-}] = y$, dostaneme např.

$$\begin{aligned} x^{(k+1)} &= K_1 K_2 \cdot \frac{c_s - y^{(k)}}{y^{(k)} \cdot (K_1 + x^{(k)})} \\ y^{(k+1)} &= K_2 \cdot \frac{x^{(k)2} + 2c_s x^{(k)} - P}{x^{(k)} \cdot (2K_2 + x^{(k)})} \end{aligned}$$

Pro 0,1 molární roztok Na_2SO_3 zvolíme nultou aproximaci $x^{(0)} = 10^{-7}$, $y^{(0)} = 0,09 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jednotlivé kroky můžeme sestavit do tabulky

k	$x^{(k)} [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$	$y^{(k)} [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$
0	$1,00\cdot 10^{-7}$	0,0900
1	$1,11\cdot 10^{-8}$	0,0667
2	$5,00\cdot 10^{-8}$	0,0947
3	$5,55\cdot 10^{-9}$	0,0800
4	$2,50\cdot 10^{-8}$	0,0973
5	$2,78\cdot 10^{-9}$	0,0880
atd.		
24	$1,00\cdot 10^{-10}$	0,0999

Z tabulky je vidět oscilující aproximace, které konvergují ke správným fyzikálně smysluplným hodnotám. **pH roztoku je tedy 10**, pro úplnost lze vypočítat v rámci přesnosti vedle koncentrace iontu $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,0999 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ též iontu $[\text{HSO}_3^-] = 0,0001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a nedisociované kyseliny $\text{H}_2\text{SO}_3 = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

4.2. METODA NEWTONOVA

Newtonova metoda je zobecnění Newtonova postupu pro řešení jedné rovnice o jedné neznámé $f(x) = 0$.

Předpokládejme, že je dána $x^{(k)}$ aproximace blízká řešení x^* soustavy (1). Při Newtonově metodě nahradíme každou funkci f_i lineární funkcí, která se v okolí bodu $x^{(k)}$ nejlépe „přimyká“ k funkci f_i .

Přechod od aproximace $x^{(k)}$ k aproximaci $x^{(k+1)}$ uskutečníme početně tak, že nahradíme funkci f_i **Taylorovým rozvojem prvního** stupně

$$f_i(x) = f_i(x^{(k)}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i(x^{(k)})}{\partial x_j} \cdot (x^{(k+1)} - x^{(k)}) \quad (6)$$

a $x^{(k+1)}$ určíme řešením soustavy n lineárních rovnic o n neznámých

$$f_i(x^{(k)}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i(x^{(k)})}{\partial x_j} \cdot (x^{(k+1)} - x^{(k)}) = 0 \quad (7)$$

Výhodnější je za neznámou považovat vektor přírůstků

$$\Delta^{(k)} = x^{(k+1)} - x^{(k)}, \text{ tj.} \quad (8)$$

$$\Delta^{(k)} = (x_1^{(k+1)} - x_1^{(k)}, x_2^{(k+1)} - x_2^{(k)}, \dots, x_n^{(k+1)} - x_n^{(k)})^T \quad (8a)$$

Existují také modifikace urychlení výpočtu, např. použitím vztahu

$$\Delta^{(k)} = (x^{(k+1)} - x^{(k)})/\lambda \quad \text{pro } \lambda \in (0, 1) \quad (8b)$$

Označíme-li matici (Jacobiova matice)

$$f' = \begin{pmatrix} \partial f_1(x)/\partial x_1 & \partial f_1(x)/\partial x_2 & \dots & \partial f_1(x)/\partial x_n \\ \partial f_2(x)/\partial x_1 & \partial f_2(x)/\partial x_2 & \dots & \partial f_2(x)/\partial x_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial f_n(x)/\partial x_1 & \partial f_n(x)/\partial x_2 & \dots & \partial f_n(x)/\partial x_n \end{pmatrix}$$

Pak lze soustavu (7) psát v maticovém tvaru

$$\mathbf{f}'(x^{(k)}) \cdot \Delta^{(k)} = -\mathbf{f}(x^{(k)}) \quad (9)$$

Je-li determinant této soustavy nenulový, pak má (9) jediné řešení

$$\Delta^{(k)} = -\mathbf{f}(x^{(k)})/\mathbf{f}'(x^{(k)}) \quad (10)$$

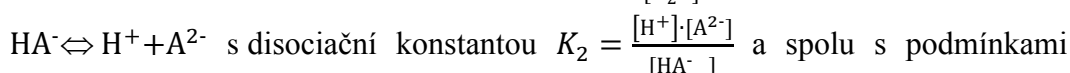
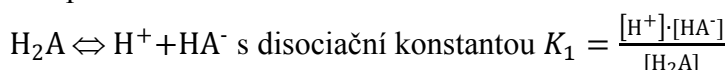
a platí podle vztahu (8) pro $(k+1)$ -ní aproximaci

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} - \mathbf{f}(x^{(k)})/\mathbf{f}'(x^{(k)}) \quad (11)$$

Z tohoto vztahu je zřejmé, že jde o zobecnění postupu Newtonovy metody pro řešení jedné rovnice $f(x) = 0$ o jedné neznámé. Podmínky pro volbu počáteční aproximace $x^{(0)}$ zajišťují konvergenci metody. Jestliže x^* je řešení soustavy (1), pak existuje $\delta > 0$ tak, že při libovolné volbě $x^{(0)}$, pro které platí, že $|x^{(0)} - x^*| < \delta$, tato metoda konverguje.

Příklad. Vypočítejte pH a koncentraci nedisociované formy 0,1 molárního vodného roztoku kyseliny šťavelové Newtonovou metodou řešením soustavy nelineárních rovnic, jsou-li disociační konstanty $K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,25 \cdot 10^{-5}$.

Řešení. Pro zadanou chemickou rovnováhu dvojsytné kyseliny ve vodném roztoku platí



a spolu s podmínkami látkové, nábojové bilance a iontovým produktem vody (podmínky I., II. a III. druhu) se získá soustava pěti nelineárních rovnic pro pět neznámých $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{HA}^-]$ a $[\text{A}^{2-}]$. Ze zadání problému máme určit $[\text{H}^+]$ a $[\text{H}_2\text{A}]$, proto upravíme soustavu pěti rovnic ekvivalentními úpravami na dvě rovnice, po označení $[\text{H}^+] = x$, $[\text{H}_2\text{A}] = y$ a úpravě

$$\begin{aligned} c_k - y \cdot (1 + K_1/x + K_1K_2/x^2) &= 0 = f_1(x, y) \\ x - P/x - y \cdot (K_1/x + 2K_1K_2/x^2) &= 0 = f_2(x, y) \end{aligned}$$

Nyní vypočítáme matici $\mathbf{f}'(x, y)$

$$\mathbf{f}'(x, y) = \begin{bmatrix} y \cdot (K_1/x^2 + 2K_1K_2/x^3) & -(1 + K_1/x + K_1K_2/x^2) \\ 1 + P/x^2 + y \cdot (K_1/x^2 + 4K_1K_2/x^3) & -(K_1/x + 2K_1K_2/x^2) \end{bmatrix}$$

Budeme tedy řešit soustavu **lineárních rovnic** podle (9) jakýmkoli již uvedeným způsobem

$$\Delta x^{(k)} \cdot y^{(k)} \cdot \left(\frac{K_1}{x^{(k)2}} + \frac{2K_1K_2}{x^{(k)3}} \right) + \Delta y^{(k)} \cdot \left[- \left(1 + \frac{K_1}{x^{(k)}} + \frac{K_1K_2}{x^{(k)2}} \right) \right] = -f_1(x^{(k)}, y^{(k)})$$

$$\begin{aligned} \Delta x^{(k)} \cdot \left[1 + \frac{P}{x^{2(k)}} + y \cdot \left(\frac{K_1}{x^{(k)2}} + \frac{4K_1K_2}{x^{(k)3}} \right) \right] + \Delta y^{(k)} \cdot \left[- \left(\frac{K_1}{x^{(k)}} + \frac{2K_1K_2}{x^{(k)2}} \right) \right] &= \\ = -f_2(x^{(k)}, y^{(k)}) & \end{aligned}$$

a potom

$$\begin{aligned} x^{(k+1)} &= x^{(k)} + \Delta x^{(k)} \\ y^{(k+1)} &= y^{(k)} + \Delta y^{(k)} \end{aligned}$$

je-li determinant $\mathbf{f}'(x, y) \neq 0$.

Výpočet můžeme sestavit do tabulky, když např. zvolíme počáteční odhady $x^{(0)} = y^{(0)} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

k	$x^{(k)}$ [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	$y^{(k)}$ [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	det $f'(x,y)$
0	0,1	0,1	3,068
1	0,05290	0,04707	3,0815
2	0,05199	0,04805	3,0805
3	0,05201	0,04804	3,0805
4	0,05201	0,04804	3,0805

Poslední dva řádky se prakticky neliší, máme tedy výsledek $[\text{H}^+] = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, tj. **pH = 1,28**, $[\text{H}_2\text{A}] = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro úplnost můžeme vypočítat z K_1 koncentraci $[\text{HA}^-] = 0,0519 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a z K_2 koncentraci $[\text{A}^{2-}] = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Poznámka: byla-li by dvojsytná kyselina silná (např. H_2SO_4), pak by $\text{pH} = 0,7$ a $[\text{A}^{2-}] = c_k$.

Příklady ke cvičení.

- Vypočítejte pH a koncentrace příslušného aniontu 0,001 molárních vodných roztoků následujících solí: a) K_3PO_4 , b) K_2HPO_4 , c) KH_2PO_4 pomocí iterační a Newtonovy metody, jsou-li dány disociační konstanty H_3PO_4 při 25°C $K_1 = 6,92 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,79 \cdot 10^{-13}$.
 [a) $\text{pH} = 10,98$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 4,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
 b) $\text{pH} = 8,15$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = 8,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
 c) $\text{pH} = 5,13$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$]
- Pro následnou konkurenční reakci $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_1} \text{C} + \text{D}$, $\text{C} + \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{E} + \text{D}$ za konstantního objemu s rychlostními konstantami $k_1 = 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ byly změřeny v jistém čase následující reakční rychlosti pro látku $\text{A} = 5 \cdot 10^{-3}$, $\text{B} = 5,25 \cdot 10^{-3}$, $\text{C} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Zjistěte aktuální koncentrace látek A , B a C v tomto čase oběma metodami.
 [$[\text{A}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{B}] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{C}] = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
- Řešte soustavu nelineárních rovnic

$$\begin{aligned} 2x^3 - y^2 - 1 &= 0 \\ xy^3 - y - 4 &= 0 \end{aligned}$$
 oběma metodami.
 [$x = 1,2343$, $y = 1,6615$]
- Řešte soustavu nelineárních rovnic

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 - 4 &= 0 \\ \ln(2 - x) - y &= 0 \end{aligned}$$
 Newtonovou metodou.
 [dvě řešení: $x_1 = 1,9634$, $y_1 = 0,3808$; $x_2 = 0,6509$, $y_2 = -1,8911$]

5. Řešte soustavu nelineárních rovnic

$$\begin{aligned}x^2 + y^2 - 4 &= 0 \\x^3 - y + 1 &= 0\end{aligned}$$

libovolnou metodou.

[dvě řešení: $x_1 = 0,9191, y_1 = 1,7763; x_2 = -1,3524, y_2 = -1,4735$]

6. Nalezněte průsečík dvou kuželoseček, který leží nejbliže počátku:

$$\begin{aligned}a) \quad & \begin{aligned}4y^2 + 20x + 4y - 15 &= 0 \\4x^2 - 4y^2 + 8x - 20y &= 0\end{aligned} \\b) \quad & \begin{aligned}x^2 - y^2 + x - y - 1 &= 0 \\x^2 + y^2 + 4x - 2y - 11 &= 0\end{aligned}\end{aligned}$$

metodou Newtonovou a iterační

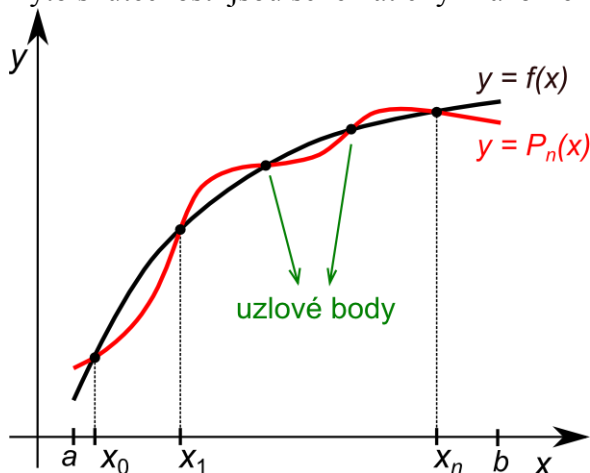
[a) $x = 0,7189, y = 0,1371$, b) $x = 1,0112, y = -1,6330$]

5. NUMERICKÁ INTERPOLACE

Úlohou interpolace je

- 1) najít k funkci $f(x)$ funkci $\Phi(x)$, např. **polynom** $P_n(x)$ n -tého stupně, který nabývá pro $n+1$ různých argumentů x_k pro $k = 0, 1, \dots, n$ týchž hodnot jako funkce $f(x)$ – **uzlové body**
- 2) počítat z tabulky funkce $f(x)$ sestavené pro $x = x_k$ přibližné hodnoty $f(x)$ pomocí funkce $\Phi(x)$ nebo např. polynomu $P_n(x)$.

Tyto skutečnosti jsou schematicky znázorněny na následujícím obr. 7



Obr.7

Je-li funkce $f(x)$ reálná v intervalu $\langle a, b \rangle$, pak uvažujeme **funkci $\Phi(x)$ jako lineární kombinaci** libovolných jednoduchých funkcí $\varphi(x)$ (např. goniometrické funkce)

$$\Phi(x) = a_0 \cdot \varphi_0(x) + a_1 \cdot \varphi_1(x) + \dots + a_n \cdot \varphi_n(x) = \sum_{i=0}^n a_i \cdot \varphi_i(x) \quad (1)$$

kde a_i jsou reálné koeficienty. Volíme-li za $\varphi_i(x) = x^i$, mluvíme o polynomicke interpolaci a pak hledáme polynom $\Phi(x) = P_n(x)$ tak, aby platilo pro x_i z daného intervalu pro $i = 0, 1, 2, \dots, n$, tedy $n + 1$ bodů polynomu n -tého stupně

$$\Phi(x_i) = P_n(x_i) = f(x_i) = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_n \cdot x^n \quad (2)$$

Dosazujeme-li postupně za $x = x_i$ pro $i = 0, 1, \dots, n$ do (2), dostaneme systém $(n+1)$ algebraických rovnic pro neznámé koeficienty a_i , maticově psáno

$$\mathbf{X} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{f} \quad (3)$$

nebo po rozepsání

$$\begin{aligned} a_0 + a_1x_0 + a_2x_0^2 + \dots + a_nx_0^n &= f(x_0) \\ a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + \dots + a_nx_1^n &= f(x_1) \\ &\vdots \\ a_0 + a_1x_n + a_2x_n^2 + \dots + a_nx_n^n &= f(x_n) \end{aligned} \quad (4)$$

Pro numerické řešení není tato soustava pro neznámé koeficienty a_i vhodná, je zbytečně složitá zvláště pro více bodů, proto byly navrženy metody usnadňující výpočet.

5.1. NEWTONOVA INTERPOLACE

Interpolační polynom může být vyjádřen pomocí diferencí ve tvaru Newtonova interpolačního polynomu

$$P_n(x) = c_0 + c_1(x - x_0) + c_2(x - x_0)(x - x_1) + \dots + c_n(x - x_0) \cdot \dots \cdot (x - x_{n-1}) \quad (5)$$

Polynom $P_n(x)$ opět hledáme takový, aby v **uzlových bodech** pro x_i nabyl hodnot $f(x_i)$, tj.

$$P(x_i) = f(x_i) \quad (6)$$

Úkolem je tedy určení koeficientů c_i pro $i = 0, 1, \dots, n$. Postupným dosazením pro x_i , $i = 0, 1, \dots, n$ do polynomu $P_n(x)$ ve vztahu (5) obdržíme pro **ekvidistantní dělení s krokem**

$$h = x_{i+1} - x_i \text{ pro } i = 0, 1, \dots, n$$

Označíme-li $f(x_i) = y_i$, pak se postupně dostane

$$\begin{aligned} y_0 &= c_0 \\ y_1 &= c_0 + c_1 \cdot h \\ y_2 &= c_0 + c_1 \cdot 2h + c_2 \cdot 2h^2 \\ &\vdots \\ y_n &= c_0 + c_1 \cdot nh + c_2 \cdot n(n-1) \cdot h^2 + c_n \cdot n! \cdot h^n \end{aligned} \quad (7)$$

Řešení systému lineárních rovnic (7) lze Gaussovou eliminací – přímým chodem a tak určíme koeficienty c_i

$$\begin{aligned} c_0 &= y_0 \\ c_1 &= \frac{y_1 - c_0}{h} = \frac{\Delta y_0}{h} \\ c_2 &= \frac{y_2 - c_1 \cdot 2h - c_0}{2h^2} = \frac{\Delta y_2 - \Delta y_1}{2h^2} = \frac{\Delta^2 y_0}{2h^2} \\ &\vdots \\ c_n &= \frac{\Delta^n y_0}{n! h^n} \end{aligned} \quad (8)$$

Dosazením do Newtonova interpolačního polynomu (5) dostaneme konečný vztah (9)

$$P_n(x) = y_0 + \frac{\Delta y_0(x-x_0)}{h} + \frac{\Delta^2 y_0(x-x_0)(x-x_1)}{2h^2} + \dots + \frac{\Delta^n y_0(x-x_0)(x-x_1) \dots (x-x_{n-1})}{n! h^n} \quad (9)$$

Symbol $\Delta^i y_j$ se nazývají i -té diference v j -tém bodě a uvedený výraz je tzv. **první Newtonova interpolační formule**, která se hodí pro začátek tabulky dat a nehodí se pro konec tabulky. Pro konec tabulky se používá **druhá Newtonova interpolační formule** ve tvaru (10)

$$P_n(x) = y_n + \frac{\Delta y_{n-1}(x-x_n)}{h} + \frac{\Delta^2 y_{n-2}(x-x_n)(x-x_{n-1})}{2h^2} + \dots + \frac{\Delta^n y_0(x-x_n)(x-x_{n-1})\dots(x-x_1)}{n!h^n} \quad (10)$$

Možný výpočet diferencí je znázorněn na následujícím schématu

y_0					
	Δy_0				
y_1		$\Delta^2 y_0$			
	Δy_1		$\Delta^3 y_0$		
y_2		$\Delta^2 y_1$	$\Delta^4 y_0$		
	Δy_2		$\Delta^3 y_1$	$\Delta^5 y_0$	
y_3		$\Delta^2 y_2$	$\Delta^4 y_1$		
	Δy_3		$\Delta^3 y_2$		
y_4		$\Delta^2 y_3$			
	Δy_4				
y_5					

Příklad. Nalezněte hodnotu $\ln 1,04$ užitím a) lineární, b) kvadratické interpolace Newtonovým interpolačním vzorcem a výsledky porovnejte s tabelární hodnotou 0,03922, je-li dáno

x	1	1,1	1,2
$\ln x$	0	0,0953	0,1823

Řešení. Z uvedených dat je vidět ekvidistantní dělení v uzlových bodech. Pro lineární a kvadratickou interpolaci je zapotřebí vypočítat příslušné diference. Potřebné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce

x	$\ln x$	$\Delta \ln x$	$\Delta^2 \ln x$
1,0	0,0	0,0953	-0,0083
1,1	0,0953	0,0870	
1,2	0,1823		

Potom podle (9) pro $h = 0,1$

a) $P_1(x) = \ln x_0 + \Delta \ln x_0 \cdot (x - x_0)/h = 0,953 \cdot (x - 1)$
 $P_1(1,04) = 0,03812 \approx \ln 1,04$

b) $P_2(x) = \ln x_0 + \Delta \ln x_0/h \cdot (x - x_0) + \Delta^2 \ln x_0/2h^2 (x - x_0) \cdot (x - x_1) =$
 $= 0,953 (x - 1) - 0,415 (x - 1) (x - 1,1)$
 $P_2(1,04) = 0,03912 \approx \ln 1,04$

Porovnáním výsledků z kvadratické interpolace s tabelární hodnotou plyne chyba 0,25%.

5.2. LAGRANGEOVA INTERPOLACE

Newtonova interpolace je výhodná pro ekvidistantní dělení intervalu nezávisle proměnných v uzlových bodech. Jestliže **rozložení uzlových bodů je libovolné**, pak se často používá **Lagrangeova interpolace**, opět polynomická.

Je-li v intervalu $\langle a, b \rangle$ dáno $(n+1)$ různých bodů x_0, x_1, \dots, x_n a známe-li v nich hodnoty funkce $y = f(x_i)$ pro $i = 0, 1, \dots, n$, pak sestavíme polynom nejvýše n -tého stupně $P_n(x)$, který v uzlových bodech nabývá stejných hodnot jako funkce $f(x)$, tj. platí

$$P_n(x_i) = y_i = \sum_{i=0}^n y_i \cdot \varphi_i \quad \text{pro } i = 0, 1, \dots, n \quad (11)$$

Nejdříve definitoricky sestavíme polynom $P_n(x)$ tak, že platí

$$\varphi_i(x_j) = 0 \quad \text{pro } j \neq i$$

$$\varphi_i(x_j) = 1 \quad \text{pro } j = i$$

Protože hledaný polynom je **roven nule** pro x_0, x_1, \dots, x_n (kromě x_i) má tvar

$$\varphi_i = A_i \cdot (x - x_0) \cdot (x - x_1) \cdot \dots \cdot (x - x_{i-1}) \cdot (x - x_{i+1}) \cdot \dots \cdot (x - x_n) \quad (11a)$$

kde A_i je konstanta. Dosadíme do výrazu (11) za $x = x_i$ a protože $\varphi_i(x_i) = 1$, pak pomocí (11) se vypočítá číselná hodnota konstanty A_i

$$A_i = \frac{1}{(x_i - x_0) \cdot (x_i - x_1) \cdot \dots \cdot (x_i - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1}) \cdot \dots \cdot (x_i - x_n)} \quad (12)$$

Dosadíme-li tuto hodnotu do (11), získáme

$$\varphi_i = \frac{(x - x_0) \cdot (x - x_1) \cdot \dots \cdot (x - x_{i-1}) \cdot (x - x_{i+1}) \cdot \dots \cdot (x - x_n)}{(x_i - x_0) \cdot (x_i - x_1) \cdot \dots \cdot (x_i - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1}) \cdot \dots \cdot (x_i - x_n)} \quad (13)$$

Potom polynom splňující podmínky interpolace má tvar

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n \varphi_i(x) \cdot y_i \quad (14)$$

A dosadíme-li výraz (13) do vztahu (14), dostaneme **Lagrangeův interpolační polynom**

$$P_n(x) = \sum_{i=0}^n y_i \cdot \frac{(x - x_0) \cdot (x - x_1) \cdot \dots \cdot (x - x_{i-1}) \cdot (x - x_{i+1}) \cdot \dots \cdot (x - x_n)}{(x_i - x_0) \cdot (x_i - x_1) \cdot \dots \cdot (x_i - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1}) \cdot \dots \cdot (x_i - x_n)} \quad (15)$$

Výhodou této Lagrangeovy interpolace je, že nezávisle proměnná x nemusí být rozdělena ekvidistantně a výraz (15) se poměrně dobře programuje. Nevýhodou ovšem je, že při případném zpřesňování aproximace přidáním dalších uzlových bodů se musí výpočet provádět znovu, u Newtonovy interpolace po přidání bodů lze pokračovat.

Příklad. Proved'te předchozí aproximaci Lagrangeovou interpolací a) lineární, b) kvadratickou. Data použijte stejná.

Řešení.

$$a) \quad P_1(x) = y_0 \cdot \frac{x - x_1}{x_0 - x_1} + y_1 \cdot \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} = \frac{0,0953(x-1)}{1,1-1}$$

$$P_1(1,04) = 0,0381 \approx \ln 1,04$$

$$\begin{aligned}
\text{b) } P_2(x) &= y_0 \cdot \frac{(x-x_1)(x-x_2)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)} + y_1 \cdot \frac{(x-x_0)(x-x_2)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2)} + y_2 \cdot \frac{(x-x_0)(x-x_1)}{(x_2-x_0)(x_2-x_1)} = \\
&= 0,0953 \cdot \frac{(x-1)(x-1,2)}{0,1 \cdot (-0,1)} + 0,1823 \cdot \frac{(x-1)(x-1,1)}{0,2 \cdot 0,1} = \\
&= -9,53 \cdot (x-1)(x-1,2) + 9,115 \cdot (x-1)(x-1,1)
\end{aligned}$$

$$P_2(1,04) = 0,03912$$

Výsledky jsou prakticky stejné jako u Newtonovy metody.

Poznámka. V případě, že daná funkce $f(x)$ je periodická a je třeba stanovit její dobrou aproximaci v daném intervalu, užívá se nejčastěji interpolace trigonometrickými polynomy s periodou 2π , neboť libovolná perioda velikosti $2 \cdot d$ se jednoduchou lineární transformací $t = \pi \cdot \frac{x}{d}$ převede na uvažovaný případ. Potom trigonometrický polynom n -tého stupně má tvar ve $(2n + 1)$ rozměrném prostoru polynom n -tého stupně

$$P_n(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{i=1}^n (a_i \cdot \cos i \cdot x + b_i \cdot \sin i \cdot x) \quad (16)$$

Příklad. Stanovme interpolační trigonometrický polynom $P_4(x)$ periodické funkce $f(x)$ s periodou 2π , pro kterou jsou dány hodnoty

$$f(0) = 1, f\left(\frac{\pi}{2}\right) = 8, f(\pi) = 1, f\left(\frac{3\pi}{2}\right) = -2, f\left(\frac{11\pi}{6}\right) = -1$$

Řešení. Postupným dosazením do vztahu (16) pro $n = 2$ (známe 5 hodnot, tedy $2n + 1 = 5$) se dostane soustava pěti rovnic pro neznámé koeficienty a_0, a_1, a_2, b_1, b_2 . Jejím řešením se dostane výsledný polynom

$$P_4(x) = 2 + 5 \cdot \sin x - \cos 2x$$

Příklady ke cvičení.

1) Vypočítejte $e^{0,14}$ Newtonovou aproximací pomocí polynomu třetího stupně

$$[P_3(x) = 1,0 + 1,037x + 0,49x^2 + 0,2x^3; 1,15533, \text{ Taylor } e^x = 1 + x + 0,5x^2 + 0,166x^3]$$

2) Určete Lagrangeův interpolační polynom pro data předepsaná tabulkou

x_i	-1	1	2	3
y_i	-6	-2	-3	2

$$[P_3(x) = x^3 - 3x^2 + x - 1]$$

3) Při studiu využitelnosti jistého antibiotika dostal pacient postupně tyto dávky: ve formě roztoku antibiotikum A, ve formě suspenze B a ve formě kapsle C. Byly získány závislosti koncentrace na čase uvedené v následující tabulce. Vypočítejte pro každé antibiotikum Newtonův interpolační polynom $P_3(t)$ pro začátek tabulky.

Čas t [hod]	1	2	3	4
A konc.	6,3	5,0	4,0	3,2
B suspenze	5,0	7,0	7,4	7,0
C kapsle [mmol/l]	3,1	4,7	5,2	5,3

[A: $P_3(t) = 8 - 1,9333 t + 0,25 t^2 - 0,0167 t^3$, B: $P_3(t) = 0,6 + 5086 t - 1,6 t^2 + 0,133 t^3$,
C: $P_3(t) = 2,3 + 1,1667 t - 0,45 t^2 + 0,0833 t^3$ [mmol·dm⁻³]]

- 4) Určete pro následující data uvedená v tabulce Lagrangeův polynom třetího stupně $P_3(x)$

x_i	-2	-1	1	2
y_i	10	4	6	3

[$P_3(x) = 4,5 + 1,917 x + 0,5 x^2 - 0,917 x^3$]

- 5) Jako 4) s následujícími daty pro polynom čtvrtého stupně $P_4(x)$

x_i	-1	0	2	3	5
y_i	-2	1	0	2	-1

[$P_4(x) = -3/20 x^4 + 11/10 x^3 - 109/60 x^2 - 1/15 x + 1$]

- 6) Změřená závislost molární koncentrace kyseliny octové na čase, uvolněné při enzymatické hydrolýze acetylcholinu pomocí acetylcholinesterázy, je v následující tabulce. Aproximujte ji Newtonovým polynomem třetího stupně a vypočítejte koncentraci kyseliny octové v čase 40 minut a 65 minut.

čas [s]	1800	2700	3600	4500
konc. [mol/l]	0,002193	0,002809	0,003235	0,003525

Časy jsou na začátku a na konci tabulky, je nutno vypočítat obě Newtonovy interpolační formule.

$$[P_3(t) = 1,751 \cdot 10^{-4} + 1,472 \cdot 10^{-6} t - 2,172 \cdot 10^{-10} t^2 + 1,234 \cdot 10^{-14} t^3,$$

$$P_3(2400) = 0,002629]$$

$$[P_3(t) = 1,751 \cdot 10^{-4} + 1,472 \cdot 10^{-6} t - 2,172 \cdot 10^{-10} t^2 + 1,234 \cdot 10^{-14} t^3,$$

$$P_3(3900) = 0,003343]$$

Z výsledku je vidět, že v tomto případě je málo experimentálních bodů (4, $n = 3$), a proto jsou polynomy získané z první a druhé formule stejné.

- 7) Vypočítejte hustotu vody ρ v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ při teplotě $T = 18^\circ\text{C}$ z následujících dat:
 $\rho(15^\circ\text{C}) = 0,999126$, $\rho(20^\circ\text{C}) = 0,998230$, $\rho(25^\circ\text{C}) = 0,997071$, $\rho(30^\circ\text{C}) = 0,995673$
 $[\rho(18^\circ\text{C}) = 0,998621 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}]$

6. NUMERICKÁ DERIVACE A INTEGRACE

Pro aplikace poznatků matematické analýzy je nutné umět provádět operace derivování a integrování funkcí. Klasické exaktní metody diferenciálního a integrálního počtu v praxi selhávají např. tehdy, je-li funkce zadána tabulkou nebo je pro danou operaci příliš „složitá“. Většina metod numerické derivace a integrace je založena na **aproximaci funkce jejím interpolačním polynomem n -tého stupně $P_n(x)$** .

6.1. NUMERICKÁ DERIVACE

Různé vztahy pro numerickou derivaci dostaneme derivací **vhodného interpolačního polynomu $P_n(x)$** .

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{dP_n(x)}{dx} + \frac{dP_{n+1}(x)}{dx} \quad (1)$$

kde $P_{n+1}(x) = f(x) - P_n(x)$ je **chyba interpolace**.

Vezmeme-li např. Newtonův interpolační polynom s novou proměnnou $s = \frac{x-x_0}{h}$, kde h je ekvidistantní krok, pak

$$\frac{x-x_i}{h} = \frac{x-x_0-x_i+x_0}{h} = s - i \quad (1a)$$

a tedy

$$\frac{(x-x_0)(x-x_1)\dots(x-x_{i-1})}{h^i} = s \dots (s - i + 1) \quad (1b)$$

Dosadíme-li do polynomu $P_n(x)$ podle (9) předchozí kapitoly 5, dostaneme

$$P_n(x) = y_0 + s \cdot \Delta y_0 + s(s-1) \cdot \frac{\Delta^2 y_0}{2!} + s(s-1)(s-2) \cdot \frac{\Delta^3 y_0}{3!} + \dots \\ + s(s-1)(s-2) \cdot \dots \cdot (s-n+1) \cdot \frac{\Delta^n y_0}{n!} \quad (2)$$

Provedeme-li příslušné derivace vztahu (2) podle pravidla o derivaci složené funkce

$$y = f(s(x)) \quad \text{a tedy} \quad \frac{dy}{dx} = \frac{dy}{ds} \cdot \frac{ds}{dx} = \frac{dy}{ds} / h \quad (2a)$$

získáme příslušný vzorec připravený k použití na počítači. Jeho celé znění je prakticky v každé učebnici numerické matematiky. Uvedeme některé jednoduché případy numerické derivace, a to za předpokladu, že:

- 1) $s = 0$, tj. $x = x_0$, kde x_0 může být libovolný bod nezávisle proměnné x , ale vždy brán jako první a pak tedy

$$\frac{dy_0}{dx} = \frac{\Delta y_0 - \frac{\Delta^2 y_0}{2} + \frac{\Delta^3 y_0}{3} - \dots}{h} \quad (3)$$

Po úpravě získáme vzorec pro derivaci v prvním bodě x_0 a to pro

$$n = 1 \text{ (užití prvních dvou bodů)} \quad \frac{dy_0}{dx} = f'(x_0) \approx \frac{y_1 - y_0}{h} \quad (4)$$

$$n = 2 \text{ (užití prvních tří bodů)} \quad \frac{dy_0}{dx} = \frac{1}{h} \left(-\frac{3y_0}{2} + 2y_1 - \frac{y_2}{2} \right) \quad (5)$$

$$n = 3 \text{ (užití prvních čtyř bodů)} \quad \frac{dy_0}{dx} = \frac{1}{h} \left(-\frac{11y_0}{6} + 3y_1 - \frac{3y_2}{2} + \frac{y_3}{3} \right) \quad (6)$$

Obdobně získáme derivace pro y_1, y_2 , atd. vynecháním předchozích bodů.

- 2) $s = 1$, tj. $x = x_1$, tedy derivace v druhém bodě a pak tedy pro $n = 2$ (užití prvního a třetího bodu, derivace ve druhém bodě)

$$\frac{dy_1}{dx} = \frac{-y_0 + y_2}{2h} \quad (7)$$

- 3) $s = 2$, tj. $x = x_2$, tedy derivace ve třetím bodě a pak tedy $n = 3$ (užití tří bodů, derivace ve třetím)

$$\frac{dy_2}{dx} = \frac{y_0 - 4y_1 + 3y_2}{2h} \quad (8)$$

$n = 4$ (užití čtyř bodů vyjma prostřední, derivace ve třetím bodě)

$$\frac{dy_2}{dx} = \frac{y_0 - 8y_1 + 8y_3 - y_4}{12h} \quad (9)$$

Další vzorce lze odvodit kombinací polynomu (2) s pomocí výrazu (2a) s možnostmi použití různého počtu bodů a výpočet derivace v libovolném bodě.

Numerický výpočet derivace je zvláště choulostivá operace, při výpočtu je nutno být velmi opatrný a volit na počítači co nejvýhodnější a nejpřesnější postup.

Příklad. Byly sledovány koncentrace peroxidu vodíku při jeho rozkladu v závislosti na čase, výsledky měření jsou shrnuty v následující tabulce

čas [s]	0	120	240	360	480	600
konc. H_2O_2 [mol/l]	25,4	22,39	19,74	17,40	15,34	13,53

Zjistěte počáteční reakční rychlost a reakční rychlost v čase 240 s numerickou derivací.

Řešení. Musíme zjistit hodnoty první derivace v bodě čas $t = 0$ a $t = 240$ s. Hodnoty koncentrací jsou měřeny s ekvidistantním krokem $h = 120$ s, proto můžeme např. volit vzorce buď (4) nebo (5)

pro $t = 0$

$n = 1$

$$r.r._{t=0} = \left(\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{t=0} \approx \frac{22,39 - 25,4}{120} = -0,0251 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$n = 2$

$$r.r._{t=0} = \left(\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{t=0} \approx \frac{-19,74/2 + 2 \cdot 22,39 - 1,5 \cdot 25,4}{120} = -0,0265 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

pro $t = 240 \text{ s}$

$n = 1$

$$r.r._{t=240} = \left(\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{t=240} \approx \frac{17,4 - 19,74}{120} = -0,0195 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$n = 2$

$$r.r._{t=240} = \left(\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} \right)_{t=240} \approx \frac{-15,34 \cdot 0,5 + 2 \cdot 17,4 - 1,5 \cdot 19,74}{120} = -0,0207 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Poznámka: Rozklad peroxidu vodíku je reakcí I. řádu s koncentrační závislostí na čase, v našem případě danou výrazem $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 25,4 \cdot e^{-0,00105 \cdot t}$, tedy s rychlostní konstantou $k = 0,00105 \text{ s}^{-1}$. Potom pro reakční rychlost r.r. platí

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = -0,02667 \cdot e^{-0,00105 \cdot t}$$

a potom pro $t = 0 \text{ s}$ je r.r. = $-0,02667 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ a pro $t = 240 \text{ s}$ je r.r. = $-0,02073 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Ze srovnání tříbodových derivací plyne chyba menší než 1%, tedy výsledek nadmíru optimistický, což při numerické derivaci není pravidlem.

Příklady ke cvičení.

- 1) Pro reakci $2A \xrightarrow{k} P$ byla naměřena následující závislost koncentrace látky A [v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$] na čase v minutách

t [min]	0	0,5	1	1,5	2	2,5
konc.	1	0,667	0,5	0,4	0,333	0,286

Vypočítejte v jednotlivých časech pomocí numerické derivace reakční rychlosti a z diferenciální kinetické rovnice určete rychlostní konstantu.

$n = 1$ (dvoubodová derivace)

-r.r.	0,667	0,333	0,2	0,133	0,094
k	0,667	0,75	0,8	0,831	0,85

$n = 2$ (tříbodová derivace)

-r.r.	0,833	0,4	0,233	0,153
k	0,833	0,9	0,932	0,956

- 2) Vypočítejte několika způsoby numericky derivaci funkce $f(x) = (1 - x)e^x$ v bodě $x = 1$ pomocí následující tabulky

x	0,9	1,0	1,1	1,2
$f(x)$	0,2460	0	-0,3004	-0,6640

- 3) Vypočítejte přibližné hodnoty první derivace pro funkci $f(x) = \sin x$ v bodě $x = 1$ několika způsoby a porovnejte s přesnými hodnotami z následujících dat a porovnejte hodnoty derivací z numerických a analytické metody pomocí relativní chyby.

x	0,99	1,00	1,01	1,02
$\sin x$	0,836026	0,841471	0,846832	0,852109

[$f'(1) = \cos 1 = 0,540302$, ze dvou bodů 0,536100 atd.]

- 4) Na základě experimentu byla naměřena následující data

x	10	12	14	16	18	20	22
y	45	55	66,2	87,4	12,1	131	142

Vypočítejte ve všech bodech první derivaci pomocí tří bodů.

- 5) Závislost hustoty ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] roztoku glycerol-voda na hmotnostním zlomku glycerolu ξ je v následující tabulce

ξ	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ρ	998,2	1022,1	1046,9	1072,7	1099,3	1126,3

Vypočítejte derivace $d\rho/d\xi$ různými způsoby a výsledky porovnejte mezi sebou. [např. v bodě $\xi = 0$ je ze dvou bodů derivace 239, ze tří bodů 234,5 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

- 6) Vypočítejte molární tepelnou kapacitu za konstantního objemu $C_v = (dE/dT)_v$ numerickou derivací v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ z příkladu 6) z následující kapitoly 6.2. ve tvaru konstanta – číselná hodnota pro všechny zadané kovy a $\Theta/T = 1$ numerickou derivací třibodovou.

6.2. NUMERICKÝ VÝPOČET URČITÉHO INTEGRÁLU

Jestliže lze k funkci $f(x)$ určit v intervalu $\langle a, b \rangle$ **primitivní funkci $F(x)$** spojitou v intervalu $\langle a, b \rangle$, zpravidla užíváme k výpočtu daného určitého integrálu **Newtonův vzorec**.

$$I = \int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a) \quad (10)$$

V praxi však často tato možnost nenastává a proto je nutné opět se obrátit na vhodnou numerickou metodu. Uvedeme dvě tradiční, geometricky velmi názorné metody – **lichoběžníkovou a Simpsonovu**.

6.2.1 LICHOBĚŽNÍKOVÁ METODA

Možnost přibližného určení integrálu $I = \int_a^b f(x) dx$ spočívá v jeho aproximaci integrálem $\int_a^b P_1(x) dx$, kde $P_1(x)$ je **interpoláčn** **polynom prvního stupně** s uzlovými body a a b , tedy

$$\int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b P_1(x) dx \quad (11)$$

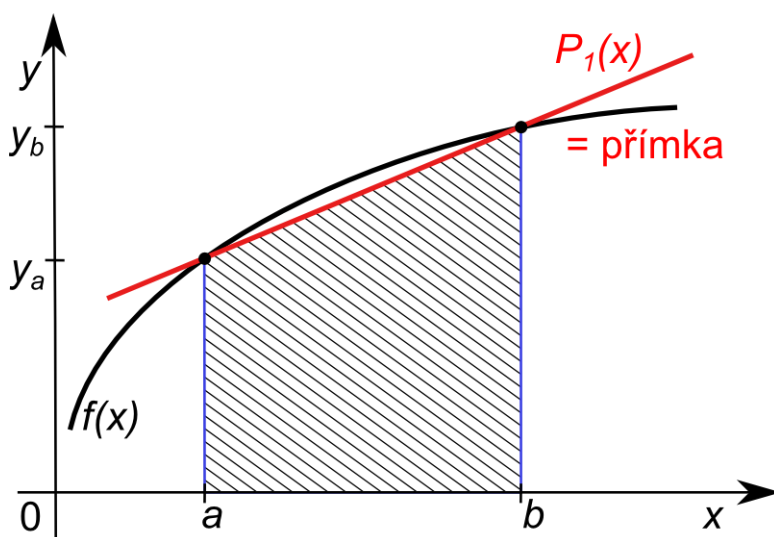
Podle Newtonova vzorce pro interpolaci je

$$P_1(x) = y(a) + \Delta y(a) \cdot (x - a) \quad (11a)$$

kde $\Delta y(a) = \frac{y(b) - y(a)}{b - a}$, pak

$$\int_a^b P_1(x) dx = (b - a) \cdot \frac{y(a) + y(b)}{2} \approx \int_a^b f(x) dx \quad (12)$$

Grafická interpretace je na následujícím obr. 8 pro spojitou funkci $f(x)$



Obr. 8 Lichoběžníková metoda numerické integrace

Plocha plošného obrazce ohraničeného přímkami $y = 0$, $x = a$, $x = b$ a grafem funkce $f(x)$ je hodnota integrálu I . Tuto plochu jsme pro numerický výpočet integrálu nahradili plochou lichoběžníku o stranách $y = 0$, $x = a$, $x = b$ a $P_1(x)$.

Vztah (12) udává velmi hrubý odhad integrálu I , tvoří pouze základ lichoběžníkové metody. Rozdělíme interval $\langle a, b \rangle$ na n stejných dílů délky $h = \frac{b-a}{n}$, dělicí body jsou pak $x_i = a + i \cdot h$, $i = 0, 1, \dots, n$. Potom vypočítáme pomocí lichoběžníkového pravidla numerickou hodnotu v každém částečném intervalu a všechny získané hodnoty sečteme. Tím dostaneme

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &\approx \sum_{i=0}^{n-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \approx h \cdot \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(y_i + y_{i+1})}{2} = \\ &= h \cdot \left(\frac{y_0 + y_n}{2} + y_1 + y_2 + \dots + y_{n-1} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Zjemňováním dělení intervalu $\langle a, b \rangle$ lze **zvyšovat přesnost** výpočtu integrálu I .

6.2.2 SIMPSONOVA METODA

Základní myšlenkou odvození Simpsonovy metody pro numerický výpočet integrálu je aproximace funkce $f(x)$ **interpolačním polynomem druhého stupně $P_2(x)$** s uzly $a, c = \frac{a+b}{2}$ a b , (bod c je střed intervalu) viz obr. 9, tedy

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b P_2(x) dx \quad (14)$$

Podle prvního interpolačního vzorce vpřed pro $h = \frac{b-a}{2}$ je

$$\int_a^b P_2(x) dx = \int_a^b \left(y(a) + \frac{\Delta y(a)(x-a)}{h} + \frac{\Delta^2 y(a)(x-a)(x-c)}{2h^2} \right) dx \quad (15)$$

Jeho úpravou se dostane

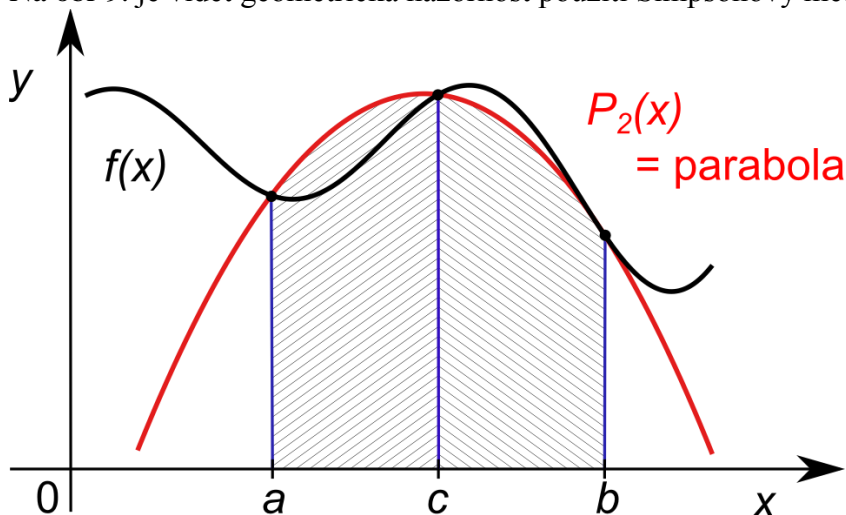
$$\int_a^b P_2(x) dx = \frac{h}{3} (y(a) + 4y(c) + y(b)) \approx \int_a^b f(x) dx \quad (16)$$

Toto je opět základem pro přesnější numerický výpočet obdobně jako u lichoběžníkové metody. Pro každé **sudé přirozené číslo $n = 2m$** rozdělíme interval $\langle a, b \rangle$ na n stejných dílů délky $h = \frac{b-a}{2}$ dělicími body $x_i = a + i \cdot h$, $i = 0, 1, \dots, n$. Jako obvykle po označení $y_i = f(x_i)$ v každém částečném intervalu vypočítáme hodnotu integrálu (16) a všechny hodnoty sečteme, tedy

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \sum_{i=0}^{m-1} \int_{x_{2i}}^{x_{2i+2}} f(x) dx = \frac{h}{3} \cdot \sum_{i=0}^{m-1} (y_{2i} + 4y_{2i+1} + 2y_{2i+2}) \\ &= \frac{h}{3} \cdot (y_0 + y_n + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{n-2})) \end{aligned} \quad (17)$$

Opět dalším **zjemňováním intervalu h** pro sudá n lze **zvyšovat přesnost** hodnoty integrálu I .

Na obr 9. je vidět geometrická názornost použití Simpsonovy metody.



Obr. 9 Simpsonova metoda numerické integrace

Příklad. Při reverzibilní expanzi plynu byla naměřena závislost tlaku na objemu (viz tabulka). Zjistěte vykonanou práci A v J .

p [kPa]	1000	789	646	543	466	406	359
V [dm ³]	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5

Řešení. Plyn vykonal objemovou práci, pro kterou platí

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \quad [J]$$

Protože závislost tlaku na objemu je známa pouze z tabulky, je nutno provést integraci numericky.

1) Lichoběžníkové pravidlo

Podle vztahu (13) s krokem $h = 0,5 \text{ dm}^3$ můžeme psát

$$A = -0,5 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1000+359}{2} + 789 + 646 + 543 + 466 + 406 \right) \cdot 10^3 = \mathbf{1764,75 \text{ J}}$$

2) Simpsonova metoda

Podle vztahu (17) můžeme psát, protože $n = 6$, tedy číslo sudé

$$A = - \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{3} (1000 + 359 + 4(789 + 543 + 406) + 2(646 + 466)) \cdot 10^3 =$$

$$A = \mathbf{1764,83 \text{ J}}$$

Poznámka. Uvedená závislost tlaku na objemu při expanzi plynu je dána rovnicí polytropy $p = \frac{414,31}{V^{1,3}}$.

Potom můžeme provést **výpočet integrálu** pro práci v uzavřeném tvaru

$$A = - \int_{0,0025}^{0,0055} \frac{414,31}{V^{1,3}} dV = \frac{414,31}{0,3} \cdot \left(\frac{1}{0,0055^{0,3}} - \frac{1}{0,0025^{0,3}} \right) = \mathbf{-1755,38 \text{ J}}$$

Porovnáním s numerickou integrací je vidět, že Simpsonova metoda přináší výborné výsledky (v našem případě relativní chyba menší než 0,03 %).

Příklady ke cvičení.

- 1) Vypočtete přibližnou hodnotu integrálu $I = \int_2^3 \sqrt{1+x^4} dx$ pomocí lichoběžníkové a Simpsonovy metody s krokem 0,125

$$I_L = \left(\frac{f(2)+f(3)}{2} + f(2,125) + f(2,25) + f(2,375) + f(2,5) + f(2,625) + f(2,75) + f(2,875) \right)$$

$$[I_L = 6,41846]$$

$$I_S = \frac{0,125}{3} \cdot (f(2) + f(3) + 4 \cdot (f(2,125) + f(2,375) + f(2,625) + f(2,875)) + 2 \cdot (f(2,25) + f(2,5) + f(2,75)))$$

$$[I_S = 6,416]$$

Pro srovnání, hodnota integrálu po zaokrouhlení na 7 desetinných míst je 6,4160012.

- 2) Vypočtete přibližnou hodnotu integrálu $I = \int_0^2 e^{-x^2} dx$ s krokem 0,5 pomocí lichoběžníkové a Simpsonovy metody.

$$[I_L = 0,5 \cdot ((f(0) + f(2)) / 2 + f(0,5) + f(1) + f(1,5)) \approx 0,8806]$$

$$[I_S = 0,5 \cdot (f(0) + f(2) + 4(f(0,5) + f(1,5)) + 2f(1)) / 3 = 0,88094]$$

- 3) Vypočtete přibližnou hodnotu integrálu $I = \int_{-1}^2 e^{x^2} dx$ pro $n = 8$ lichoběžníkovou metodou. $[I \approx 20,4163]$

- 4) Vypočítejte přibližnou hodnotu integrálu $I = \int_0^1 f(x) dx$ lichoběžníkovou a Simpsonovou metodou s krokem $h = 0,25$ a $f(0, 0,25, 0,5, 0,75, 1) = 1, 0,57, -0,3, -0,71$ a $1,28$. $[I \approx 0,31]$

- 5) Vypočítejte přibližnou hodnotu integrálu $I = \int_1^2 \frac{\sin x}{x} dx$ s krokem 0,25 Simpsonovou metodou. $[I \approx 0,6586]$

- 6) Pro Debyeovu aproximaci energie E krystalů na teplotě T za konstantního objemu platí

$$E = \text{konst} \cdot (T/\Theta)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \text{konst} \cdot f(\Theta/T)$$

Vypočítejte přibližnou hodnotu funkce $f(1)$ a $f(2)$ pro různé kovy lichoběžníkovou a Simpsonovou metodou, jejichž charakteristické teploty (Debyeovy teploty) jsou uvedeny v následující tabulce

Prvek	Al	Fe	Cu	Au
Θ [K]	428	470	343	165

- 7) Specifické teplo c_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] vody v závislosti na teplotě t [$^{\circ}\text{C}$] při tlaku 101325 Pa je v následující posloupnosti při teplotách od 0°C po 100°C s krokem 10°C : 4217,8; 4192,2; 4181,8; 4178,4; 4178,4; 4180,5; 4184,3; 4189,7; 4196,4; 4205,2.

Vypočítejte množství tepla potřebného k zahřátí 200 g vody z 0°C postupně na 20°C , 40°C , 60°C , 80°C a 100°C .

- 8) Vypočítejte množství tepla, které je zapotřebí na zahřátí 1 molu isooktanu z teploty 27°C na 77°C , je-li molární tepelná kapacita C_p na teplotě t dána tabulkou; lichoběžníkovou a Simpsonovou metodou

t [$^{\circ}\text{C}$]	27	37	47	57	67	77	87
C [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	24,426	25,076	25,716	26,176	26,986	27,606	28,811

[cca $1300 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

- 9) Dokažte, že rozklad $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ je reakcí II. řádu, bylo-li naměřeno za konstantní teploty a objemu při ideálním chování

čas [s]	0	15	30	50	98
p [torr]	258	268	278	288	298

pomocí reakčních rychlostí a z integrálních dat.

7. NUMERICKÉ ŘEŠENÍ OBYČEJNÝCH DIFERENCIÁLNÍCH ROVNIC

Teorie diferenciálních rovnic tvoří obsáhlou oblast matematiky nezbytnou pro řešení mnohých fyzikálních a technických problémů. V klasické teorii se ukazuje velmi **málo** tříd a typů rovnic, které lze řešit přímo – analyticky, tj. řešení vyjádřit v uzavřeném tvaru. Proto se v technické praxi neobejdeme bez numerických metod, které jsou poměrně jednoduché a vhodné pro zpracování na počítači, a to někdy i v těch případech, kdy je analytické řešení známé. Máme-li jednou v paměti počítače k dispozici jeden nebo i více programů pro numerické řešení diferenciálních rovnic, vyžaduje jeho aplikace minimálního množství času a především **výpočetní technika je vždy úplně stejná**. To má velký význam i při **modelování**. Při počátečním jednoduchém modelu vystačíme např. s jednoduchým exaktním řešením, zvolíme-li model složitější, musíme se pak uchylovat k úplně jiné metodice.

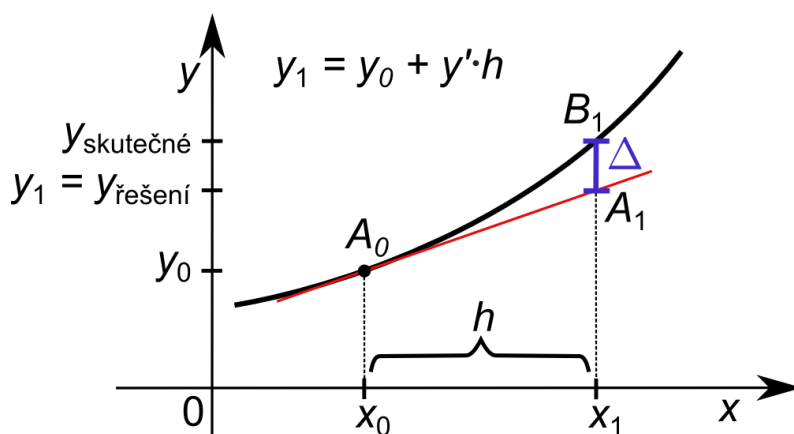
Numerické metody pro **přibližné řešení diferenciální rovnice** $y' = f(x,y)$ dávají výsledek ve tvaru **tabulky hodnot partikulárního integrálu**, které přísluší zvolené posloupnosti hodnot argumentu. Nejobvyklejší je případ, kdy rozdíl po sobě následujících argumentů je stálá veličina $h > 0$, které říkáme **krok argumentu** či **krok integrace**. Řešením nebo **integrálem** diferenciální rovnice je **funkce** $y(x)$, která obsahuje jeden volený parametr, zpravidla určovaný z počátečních podmínek (x_0, y_0) , tedy $y = f(x, x_0, y_0)$.

7.1. EULEROVA METODA

Naznačme si graficky průběh integrální křivky $y(x)$, která je jedním z partikulárních řešení diferenciální rovnice $y' = f(x, y)$. Nahrádíme-li integrální křivku $y(x)$ v bodě x_0 tečnou, lze pak vyjádřit přibližný **přírůstek funkce $y(x)$** , jestliže x_0 se zvětší o h , tj. na $x_1 = x_0 + h$, vztahem

$$y_1 = y_0 + f(x_0, y_0) \cdot h \quad (1)$$

což je zřejmé z následujícího obr. 10. Nepřesnost této aproximace je úsek A_1B_1 .



Obr. 10. Eulerova metoda

Přesné řešení $y = f(x_i)$ je nahrazeno tečnou y_i v daných bodech x_i a hodnoty y_i jsou dány vztahy

$$\begin{aligned} y_1 &= y_0 + f(x_0, y_0) \cdot h \\ y_2 &= y_1 + f(x_1, y_1) \cdot h \\ &\vdots \\ y_n &= y_{n-1} + f(x_{n-1}, y_{n-1}) \cdot h \end{aligned} \quad (2)$$

což je **princip Eulerovy metody**. Tato metoda není příliš přesná. Proto je snahou pro zvýšení přesnosti metodu modifikovat. Je popsáno několik způsobů, jejich užití je nutno zvážit pro konkrétní případy.

7.2. METODA RUNGE-KUTTA

Základní myšlenkou metod Runge-Kutta je vyjádřit přírůstkové zobrazení tak, aby jeho Taylorův rozvoj souhlasil s Taylorovým rozvojem přesného relativního přírůstku v mocninách kroku h (až na chybu).

Zobecníme-li předchozí metody, lze nalézt vícebodové vzorce, známé jako **metody Runge-Kutta**. Nejznámější je vzorec **čtvrtého řádu**

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} \cdot (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (3)$$

kde

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_n, y_n) \\ k_2 &= f(x_n + h/2, y_n + h \cdot k_1/2) \\ k_3 &= f(x_n + h/2, y_n + h \cdot k_2/2) \\ k_4 &= f(x_n + h, y_n + h \cdot k_3) \end{aligned} \quad (3a)$$

Pro tento i jiné vzorce metody Runge-Kutta jsou v každé knihovně programů k dispozici uživatelské programy. Výběr a vhodnost postupu tak plně závisí na řešiteli.

Metody Runge-Kutta je možno použít i pro řešení **soustav diferenciálních rovnic**. Ve vzorcích (3) nahradíme funkci y vektorem $\mathbf{y}(y_1, y_2, \dots, y_n)$ a funkci $f(x, y)$ vektorem $\mathbf{f}(f_1(x, \mathbf{y}), f_2(x, \mathbf{y}), \dots, f_n(x, \mathbf{y}))$.

Příklad. Určete řešení diferenciální rovnice $\mathbf{y}' = -\mathbf{y}^2$ s počáteční podmínkou $y(0) = 4$ v intervalu $\langle 0, 1 \rangle$ s krokem $h = 0,1$:

a) Eulerovou metodou,

b) Runge-Kuttovou metodou 4. řádu

Hodnoty přibližného řešení porovnejte s analytickým řešením v daných bodech.

Řešení. Výpočet přibližného řešení provedeme v bodech $x_i = 0, 1 \cdot i$ pro $i = 1, 2, \dots, 10$ s respektováním $x_0 = 0$ a $y_0 = 4$

pro **Eulerovu metodu** podle vztahu (2) pro $i = 1, 2, \dots, 10$

$$y_{i+1} = y_i - h \cdot y_i^2$$

$$y_1 = 4 - 0,1 \cdot 4^2 = 2,4, \quad y_2 = 2,4 - 0,1 \cdot 2,4^2 = 1,824, \quad \text{atd.}$$

Pro **Runge-Kuttovu metodu 4. řádu** podle vztahu (3) pro $i = 1, 2, \dots, 10$

$$y_{i+1} = 0,1 \cdot (y_i + (k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4)) / 6$$

kde podle vztahů (3a) platí

$$\begin{aligned} k_1 &= -y_i^2 \\ k_2 &= -(y_i + 0,05 \cdot k_1)^2 \\ k_3 &= -(y_i + 0,05 \cdot k_2)^2 \\ k_4 &= -(y_i + 0,1 \cdot k_3)^2 \end{aligned}$$

$$\text{tj. } y_1 = y_0 + \frac{0,1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$\text{kde } k_1 = -4^2 = -16$$

$$k_2 = -(4 - 0,05 \cdot 16)^2 = -10,24$$

$$k_3 = -(4 - 0,05 \cdot 10,24)^2 = -12,166$$

$$k_4 = -(4 - 0,1 \cdot 12,166)^2 = -7,747$$

$$\text{tedy } y_1 = 4 + 0,01667 \cdot (-16 - 2(10,24 + 12,166) - 7,747) = 2,85734 = y(0,1)$$

atd.

Analytické řešení je po separaci proměnných

$$\frac{dy}{y^2} = -dx$$

a po integraci v mezích 0 a 1 se dostane $y = \frac{1}{0,25+x}$.

Výsledky shrneme do následující tabulky

i	x_i	y_{anal}	y_{Eul}	y_{RK}
0	0	4,0	4,0	4,0
1	0,1	2,85714	2,4	2,85734
2	0,2	2,22222	1,824	2,22340
3	0,3	1,81818	1,149	1,81832
4	0,4	1,53846	1,2689	1,53857
5	0,5	1,33333	1,10789	1,33342
6	0,6	1,17647	0,98515	1,17654
7	0,7	1,05263	0,88809	1,05269
8	0,8	0,95238	0,80923	0,95243
9	0,9	0,86956	0,74374	0,86960
10	1,0	0,80000	0,68843	0,80003

Ze srovnání obou numerických metod s analytickým řešením vyplývají jednoznačně lepší výsledky u Runge-Kuttovy metody 4. Řádu.

Metoda Runge-Kutta 4. řádu je dosti pracná, ale je stabilní a velmi přesná. Je také snadno programovatelná, nevyžaduje žádné derivování, ale jen výpočet funkčních hodnot.

Příklady ke cvičení.

- 1) Řešte pomocí Eulerovy metody diferenciální rovnici $y' = \cos x - y$ na intervalu $\langle 0, 1 \rangle$ s krokem $h = 0,25$, je-li $y(0) = 1$ a hodnoty porovnejte s hodnotami získanými z analytického řešení.

$$[\text{např. } y(1)_{\text{Eul}} = 0,9056, y(1)_{\text{anal}} = 0,8748, y(x)_{\text{anal}} = \frac{1}{2}(\cos x + \sin x + e^{-x})]$$

- 2) Řešte předchozí diferenciální rovnici metodou Runge-Kutta za jinak stejných podmínek.

$$[\text{např. } y(0,5)_{\text{RK}} = 0,98176, y(0,5)_{\text{anal}} = 0,98177, \\ k_1 = -0,10418, k_2 = -0,15778, k_3 = 0,15108, k_4 = -0,21231]$$

- 3) Rychlost rozpadu radia je reakce I. řádu s poločasem rozpadu 1590 let. Kolik % radia se rozpadne za 20 let. Výpočet proveďte analyticky a metodami Eulerovou a Runge-Kutta s krokem 2 roky pro Eulerovu a s krokem 5 let pro metodu Runge-Kutta.

[cca 1,25 %]

- 4) Káva v hrníčku se ochlazuje z teploty T_0 na teplotu T při konstantní venkovní teplotě T_v . Rychlost ochlazování je přímo úměrná rozdílu teplot kávy a venkovní s koeficientem k z experimentu stanoveném s hodnotou $0,04 \text{ min}^{-1}$. Je-li $T_0 = 100 \text{ °C}$, $T_v = 20 \text{ °C}$, za jak dlouho se káva ochladí na 50 °C . Výpočet proveďte oběma numerickými metodami s krokem $\Delta T = 10 \text{ °C}$ a výsledek porovnejte s analytickým řešením. [cca 24,52 min]
- 5) Řešte diferenciální rovnici $y' = 0,3 \cdot y \cdot \sin x$ s podmínkou $y(1) = 2$ na intervalu $\langle 1, 3 \rangle$ s krokem $h = 0,5$ metodou Eulerovou a srovnajte výsledky s analytickým řešením. [např. $y(2)_{\text{Eul}} = 2,5895$, $y(2)_{\text{anal}} = 2,6647$]
- 6) Je-li podíl rychlostních konstant $k_2/k_1 = 2$ pro následnou reakci I. řádu $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, vypočítejte závislost relativní koncentrace meziproductu $\varphi_B = [B]/a$ na bezrozměrném čase $\tau = a \cdot k_1$ v intervalu $\langle 0, 1 \rangle$ s krokem $\Delta\tau = 0,2$ metodami Eulerovou, Runge-Kutta a výsledky porovnejte s analytickým řešením. Podíl k_2/k_1 označte η .
$$\left[\varphi_B^{\text{anal}} = \frac{e^{-\eta\tau} - e^{-\tau}}{1-\eta} \right]$$
- 7) Kulička z naftalinu o poloměru $r = 8 \text{ mm}$ v šatníku sublimuje. Rychlost sublimace je úměrná povrchu kuličky s konstantou úměrnosti $k = 5,71 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{den}^{-1}$. Vypočítejte Eulerovou metodou, za jak dlouho kulička zmizí a výsledek zkontrolujte s přesným analytickým řešením. [14 dní]

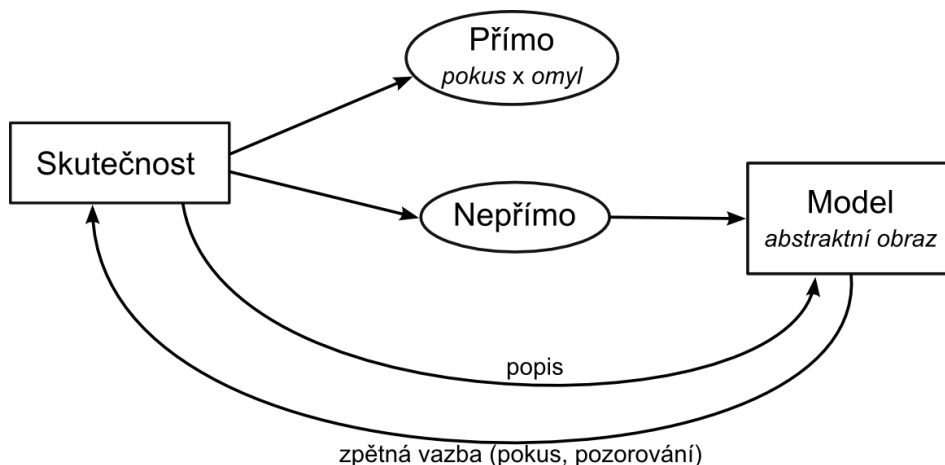
8. FORMULACE PROBLÉMU

8.1 FYZIKÁLNÍ SKUTEČNOST A JEJÍ MODEL

Má-li řešitel vyřešit nějaký inženýrský problém na vymezeném objektu (systému), může v zásadě postupovat dvěma způsoby:

- 1) **přímo** – tj. bez vědomého využívání pomocných objektů pro hledání řešení, je to řešení typu **pokus – omyl**
- 2) **nepřímo** – řešení hledá prostřednictvím pomocného objektu - **modelu**, který se vytvoří nebo vybere z již existujících modelů podobných původnímu objektu.

Tyto postupy jsou znázorněny na následujícím schématu (obr. 11). V této kapitole půjde hlavně o druhý postup hledání řešení problémů.



Obr. 11

Fyzikální podstatou řešení problémů jsou nejčastěji dva různé objekty, **prototyp a model**. Obvykle nemusí být mezi prototypem a modelem žádná vnější podoba. Modelem může být **materiální objekt**, jehož prototypem je určité formální, **teoretické schéma**. Často vystupuje model jako určité **abstraktní schéma** a prototyp naopak jako **reálný jev** v celé mnohotvárnosti svých znaků. Model a prototyp mohou představovat teoretické konstrukce. Toho se využívá při odhalování analogií, např. mezi logikou a algebrou, mezi různými fyzikálními, chemickými a matematickými teoriemi apod. Nesmírně praktický význam má **objevení podmínek, za nichž závěry podle analogie mají určitou pravděpodobnost**. Tím je pak možné potvrdit oprávněnost využití příslušných modelů při zkoumání konkrétních jevů a problémů.

Při studiu problémů budeme důsledně zdůrazňovat, že všechna naše poznání v oblasti přírodních věd a fyzikální chemie obzvláště jsou založena na **experimentu a pozorování**. Zkoumáme objektivní realitu existující mimo nás a vytváříme si o ní **subjektivní představy**. Tyto představy vyjadřujeme víceméně kvalitativně i kvantitativně ve formě **fyzikálních modelů**, které v mezích přesnosti a dokonalosti našich znalostí vysvětlují chování fyzikální reality samotné. **Model** je tedy abstrakcí získaný obraz určitých vlastností objektu. „Kvalita“ modelu je přitom dána přesností vystižení objektu, jednoduchostí a stupněm věrnosti popisu zákonitostí, které platí pro objekt. Modely slouží mimo jiné k získávání znalostí a k přípravě podkladů pro rozhodování a prognózy. Z chování modelu usuzujeme zpětně na chování objektu.

Nemůžeme však nikdy prohlásit, že model je totožný se skutečností, kterou popisuje.

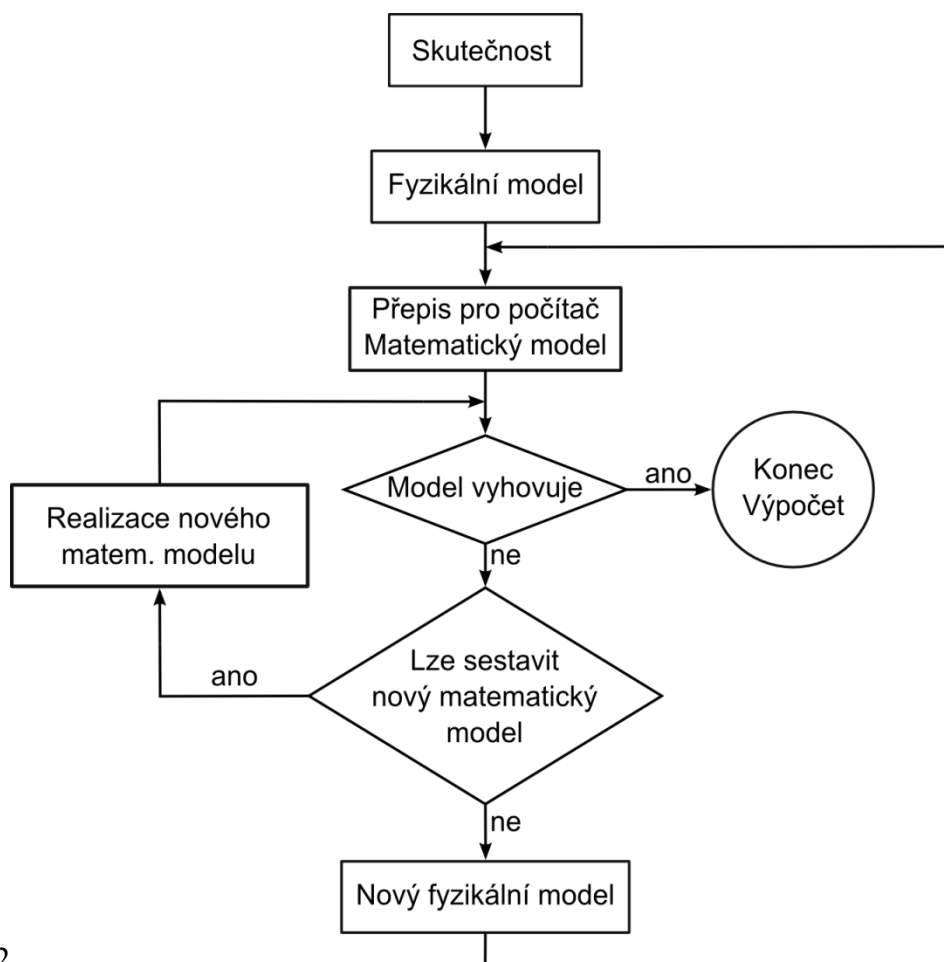
Model popisuje realitu s danou přesností v určitém rozsahu proměnných. Během vytváření modelu a práce s ním se stále mění a zvětšují naše znalosti o něm. V současné době se při vytváření modelu často kombinují fyzikální, fyzikálně-chemické a matematické úpravy. S vývojem poznání, neplatí-li původní model dostatečně přesně, vytváříme model nový, přesnější, avšak obvykle složitější a méně názorný.

Model nedokáže v žádném případě obsáhnout samotnou realitu, nýbrž je zjednodušeným pohledem a nahlíží jen na určitou část reálného světa. Pro úspěšné dotvoření a využití modelu je třeba pochopit problém, který chceme zachytit, mít předem specifikovaný cíl a zároveň mít k dispozici kvalitní data.

8.1. MODELOVÁNÍ

Modelování je často používanou metodou v odborné a vědecké praxi v mnoha oborech lidské činnosti. Podstatou modelování ve smyslu výzkumné techniky je náhrada zkoumaného systému jeho modelem, jehož cílem je získat pomocí pokusů s modelem informaci o původním zkoumaném problému. Modelování slouží nejen pro řešení problémů z praxe, ale je určeno k provádění nejrůznějších výzkumů a experimentů z mnoha oborů v přírodě i ve společnosti. Při modelování není otázka, jestli budeme modely používat, ale jaké modely budeme používat.

V poslední době s rozvojem počítačů a používání nových výpočetních metod došlo k velmi významným změnám v modelování. Na základě **teorie podobnosti a teorie rozměrů** se přechází k **bezrozměrným rovnicím**, které mají stejný tvar pro celou skupinu dějů. Myšlenky ze zobecněné teorie podobnosti vedou k nahrazení reálného **fyzikálního modelu modelem matematickým**, vytvořeným soustavou rovnic v nejširším slova smyslu. Toto je vlastně nejobtížnější krok řešení problému modelování, další postup je založen na čistě **matematických principech**. Původní soustavu rovnic, kterou jsme popsali – namodelovali – naši objektivní realitu, zpravidla upravujeme. Proto rozlišujeme **původní model fyzikální od sekundárního, vznikajícího modelem matematického**, který je vhodný ke zpracování pomocí výpočetní techniky. Schéma postupu od skutečnosti k počítači může být znázorněno např. následujícím vývojovým diagramem (viz obr. 12).



Obr.12

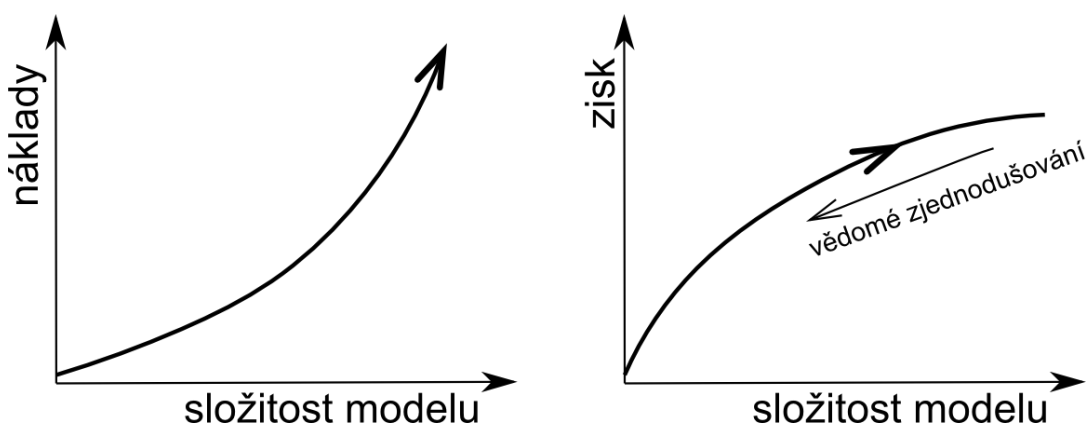
8.2. POSTUP MODELOVÁNÍ

Modelování a práce s modelem lze pracovníě rozdělit do několika fází:

- 1) **Přípravná fáze** – uspořádání úsudku, znalostí a parciálních výsledků (rešerše, sdělení, exkurze apod.), pozorování o reálném objektu, rozhodnutí o analogických vztazích, ujasnění účelu modelu
- 2) **Fáze výstavby modelu** – cílem je vytvoření fyzikálního a matematického modelu (intuice, zkušenosti, vzdělání, rady). Používáme přitom pracovní metodiky jednotlivých vědeckých disciplín (fyziky, chemie, matematiky atd.)
- 3) **Fáze pokusů na modelu** – z ní vyplývají výsledky, které vedou k výrokům o reálném objektu (mravenčí práce, úměrně pečlivá a přesná)
- 4) **Fáze optimalizace** – ze všech možných alternativ modelu musíme vyhledat takovou, která je pro daný účel optimální (bez počítačů se neobejde)
- 5) **Fáze prověření modelu** – výsledky řešení a tím také model se musí prověřit na základě vybraných kritérií (důkazy, zkoušky, legislativa atd.). K tomu mohou sloužit další pokusy na objektu
- 6) **Fáze rozhodnutí a provedení** – využití získaných výsledků v praxi (realizace a postupný návrat vynaložených prostředků, námahy a umu)

8.3. ZJEDNODUŠOVÁNÍ A ZOBECŇOVÁNÍ

Při řešení problému se v první fázi snažíme vytvořit co **nejjednodušší model**. Albert Einstein říká: Vše dělat tak jednoduše, jak je to jen možné, ale ne jednodušeji. Náklady na vytvoření jednoduchého modelu jsou malé a při jeho řešení zjistíme v poměrně krátkém čase spoustu kvalitních informací. Často se však prokáží i neshody se skutečností a potom je nutno věnovat v dalších fázích daleko více energie, úsilí a času **upřesňování** původního modelu. Schematicky tyto trendy jsou na obr. 13



Obr. 13. Nákladové a ziskové funkce modelů

Někdy je však nutno vědomě **zjednodušovat skutečnost** na základě osobních zkušeností, stupně poznání a úrovně teoretických znalostí. Typy zjednodušování mohou být např.:

- a) Vlivy, o kterých si myslíme, že jsou malé, zanedbáváme (např. vliv tlaku při studiu rovnovah v kondenzovaných systémech)
- b) Okolí zkoumaného systému se pokládá během děje za neměnné (termodynamické okolí)
- c) Látkové vlastnosti se pokládají za konstanty (např. $\Delta H_{\text{výp}} \neq f(T)$ v Clausius-Clapeyronově rovnici)
- d) Závislosti proměnných v systému se pokládají za lineární (např. koncentrace v těsném okolí elektrody při polarizaci, řešení Fickova zákona). Tento typ zjednodušování je velmi častý a nepochybně možný v dostatečně malém intervalu proměnných.
- e) Zanedbává se náhodný charakter některých veličin (např. náhodné nečistoty ve výchozích látkách)

Zobecnování nalezených jevů je další, vyšší a náročnější stupeň zpracování poznatků. Snaha po obecnosti se projevuje ve dvou hlavních směrech. Především se snažíme najít **výpočetní postupy – algoritmy**, které se hodí pro řešení co největšího počtu úloh blízkého typu. Potom postupně uvádíme do života obecnosti v programování.

K řešení problémů je nutno přistupovat se základními znalostmi, které máme k dispozici:

- a) **zákon zachování hmotnosti** a celkové energie, **zachování hybností**, entalpie, entropie apod. Vztahy, vyjadřující zachování hmotnosti a energie označujeme jako **látkové a energetické bilance**
- b) **definiční rovnice veličin**, s nimiž hodláme pracovat, např. rovnice a vztahy popisující fázové a chemické rovnováhy, pohybové rovnice, diferenciální rovnice v chemické kinetice apod.

8.4. VELIČINY A JEJICH KLASIFIKACE

Mezi pojmy, které jsou zásadní z hlediska modelování obecně a inženýrského a výpočtového zvlášť, je pojem **veličina**. Intuitivně chápeme veličinu jako prostředek, kterým vymezené vlastnosti reálného objektu přiřazujeme číslo vyjadřující kvantitativní charakteristiku této vlastnosti – její **míru, velikost, mohutnost** apod. V technické praxi se veličina chápe především jako veličina fyzikální, např. ve fyzice se definuje jako **součin číselné hodnoty a měrové jednotky**. Toto nemusí být správné především proto, že některé vlastnosti systému jsou patrné až z kontextu. Např. veličina 50 N·m může vyjadřovat jak práci, tak moment. O co skutečně jde, musí vyplynout z textu.

Veličina je tedy pojem, který má:

- a) **Formu** - výraz běžného jazyka (písmena, indexy, doplňky, identifikátory apod).
- b) **Specifické přiřazení** k objektu na základě míry ve srovnání s jiným objektem – **etalonem**.

Veličiny obecně můžeme rozdělit do tří skupin:

- 1) Veličina **výpočtová**:
 - a) **číselná**, s významem podle oboru, s číselnou hodnotou a přiřazenou jednotkou
 - b) **logická**, s charakteristickým vztahem pravdivosti k etalonu - výrok je pravdivý – ano,(1), výrok nepravdivý – ne,(0)
- 2) Veličina **geometrická**, s charakteristickým vztahem geometrickým – konfiguračním vzhledem k etalonu. Realitě je přiřazen geometrický útvar stejných nebo jiných parametrů
- 3) Veličina **matematická** se všeobecným etalonem SI (ve fyzice hmotnost, v matematice velikost – obojí např. v kg. Matematické veličiny mají obecnou, nad oborovou platnost.

Běžně považujeme za veličiny **číselné veličiny** (s rozměrem či bez rozměru), u nichž je tedy **kvantifikátor číslo** a jemu přiřazená **jednotka** (ta může chybět). Tyto číselné veličiny dělíme na **skalární, vektorové, tenzorové** (zobecňují skalár a vektor, nezávisí na volbě souřadnic, jsou vyjádřené pomocí složek v n -rozměrném prostoru), **maticové atd.** Rozvoj výpočetní techniky vyžaduje k veličinám řadit i to, co se dosud k veličinám nepočítalo.

8.5. KLASIFIKACE MODELŮ

Modely se třídí podle nejrůznějších hledisek, přičemž hranice mezi nimi nejsou vždy přesně určeny.

Kritériem při klasifikaci modelů mohou být např. **vlastnosti originálu**, které mají být v modelu obsaženy. Tak rozlišujeme:

- 1) **Funkční modely** – modelování požadovaného funkčního chování objektu k okolí, kopírování okolí objektem
- 2) **Strukturní modely** – vzájemné uspořádání prvků objektu a vazeb mezi prvky
- 3) **Modely chování** – modelování interakcí objektu s okolím, napodobování, analogie

Vycházíme-li z účelu upotřebení modelu, pak rozlišujeme:

- 1) **Demonstrační modely** předvádějí částečně nebo úplně chování nebo vlastnosti objektu – (demo-modely) - velkou měrou v počítačích
- 2) **Experimentální modely** – aktuální preference experimentu
- 3) **Rozhodovací modely** – usnadní další cesty řešení problému

Klasifikace, která přihlíží pouze k vlastnostem modelu, vyjadřuje současně různý stupeň abstrakce:

- 1) **Výpovědní modely** – pouze slovní vyjádření, představy
- 2) **Fyzické modely** – fyzikální a technické zobrazovací prostředky
- 3) **Grafické modely** – grafické vyjadřovací prostředky, črty, schémata, grafy apod.
- 4) **Formální - matematické modely** – zobrazovací prostředky jsou matematické a logické symboly, aritmetika, algebra, geometrie apod.

Matematické modely se dělí na:

- 1) **Deterministické** (proměnné, prvky nepodléhají náhodným vlivům) a **stochastické** (proměnné, prvky se považují za náhodnou veličinu s daným rozdělením četnosti)
- 2) **Spojité** (proměnné se mění kontinuálně, spojitě) a **nespojité** (proměnné nabývají diskrétních hodnot)
- 3) **Statické** (ustálené, stacionární, nemění se s časem, např. chemická nebo fázová rovnováha) a **dynamické** (mění se s časem, popis většinou diferenciálními rovnicemi, např. průběh chemické reakce)
- 4) **Jednostupňové a vícestupňové** (na první dílčí model navazují další)

Další důležité třídění může být podle typů rovnic modelu:

- 1) **Statistické (empirické) modely** – modelové rovnice mají čistě empirický charakter a pokud možno volíme jejich co nejjednodušší tvar)
- 2) **Mechanistické modely** – odvozené na základě přírodních zákonitostí (fyzikálně-chemicky odůvodnitelné modely z dosud dostupného stupně lidského poznání)

Bylo by možné uvádět řadu dalších hledisek a typů modelů. Nebylo by to účelné, neboť v klasifikaci lze průběžně pokračovat podle konkrétních požadavků oboru, problému a přístupu.

V následující tabulce je srovnání hlavních znaků statistických a mechanistických modelů. Přechody mezi nimi jsou plynulé a každý, jen poněkud složitější technický systém obsahuje zpravidla jak empirické, tak fyzikálně-chemicky odůvodněné rovnice (např. termodynamické, kinetické apod.)

	Modely statistické	Modely z přírodních zákonů, mechanistické
Přednosti	Jednoduchý tvar Parametry se snadno určují Lze použít statistické plánování pokusů Jednoduchá optimalizace	Reprodukování skutečných zákonitostí Je možno extrapolovat Parametry mají fyzikální smysl Často je lze získat z měření nebo v tabulkách Většinou malý počet parametrů
Nedostatky	Parametry nemají fyzikální význam Parametry nelze určit nezávisle Není možno vůbec nebo jen omezeně extrapolovat	Rovnice jsou většinou složité, nelineární Regresní analýza obtížná Optimalizace složitá Analýza chyb obtížná
Obor užití	Pro složitější systémy	Pro jednodušší systémy

8.6. METODY SESTAVOVÁNÍ MODELU

Pracovní postupy zde popsané se budou týkat druhé fáze – výstavby modelu. Lze je zhruba rozčlenit do tří kroků:

- 1) **Výběr významných vstupních veličin** (nezávisle mezi sebou)
- 2) **Volba vhodného typu modelu** (podle libovolných kritérií)
- 3) **Určení velikosti parametrů** (s pomocí výpočetní techniky)

Je zřejmé, že tyto kroky nelze oddělit od třetí fáze (experiment s modelem) a páté fáze (prověřování modelu). Jednotlivé kroky se musí opakovat tak dlouho, až se ukáže, že model znázorňuje reálný systém s dostatečnou přesností.

Nejprve uvedeme **použitelné metody** výpočtu parametrů statistického modelu a potom modelu na základě fyzikálně-chemickém.

8.7.1 STATISTICKÉ MODELY

Aniž bychom přihlíželi k fyzikálněchemickým nebo jiným zákonitostem, budeme se snažit popsat chování původního systému soustavou rovnic co nejjednoduššího tvaru. Při volbě modelových rovnic mohou být rozhodující kritéria:

- 1) **Matematicky co nejjednodušší tvar** (podle velikosti intervalu a počtu parametrů)
- 2) **Co nejmenší počet parametrů**
- 3) **Zachování typického průběhu funkce** (např. asymptotické přiblížení k limitní hodnotě)

Důležitým rozlišovacím znakem je **linearita vzhledem k parametrům** (nezaměňovat s linearitou vzhledem k nezávisle proměnným). Modelová rovnice lineární v parametrech má tvar

$$y = \sum_{i=1}^n a_i \cdot f_i(x_1, x_2, \dots)$$

např.

$$y = a \cdot x + b$$

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2$$

$$y = a_1 \cdot e^{x_1} + a_2 \cdot e^{x_2}$$

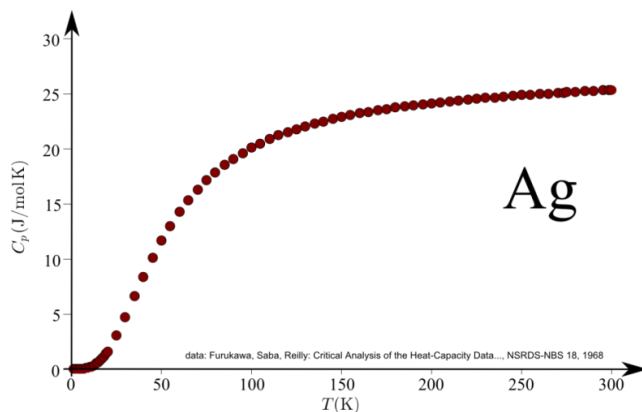
Nelineární jsou naproti tomu rovnice

$$y = a \cdot x^b$$

$$y = a \cdot e^{b \cdot x}$$

$$y = \frac{a \cdot x}{1 + b \cdot x}$$

Změříme-li např. závislost molární tepelné kapacity C_p dané látky na teplotě T , můžeme dostat následující závislost na obr. 13.



Obr. 13

Exaktní funkční závislost $C_p = f(T)$ je sice z kvantové teorie principiálně známá, ale i u nejjednodušších látek pro praktické výpočty je příliš komplikovaná, proto lze provést náhradu v intervalu $\langle T_1, T_2 \rangle$, např.

$$C_p = a + b \cdot T \text{ nebo až polynom } C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

Když je tedy stanoven **typ modelové rovnice**, je dalším úlohou a **vypočítat parametry** (koeficienty), které se v ní vyskytují. Ve shodě s empirickým charakterem modelu je vždy získáme z experimentálních výsledků. Přitom mohou nastat dvě typické situace:

- 1) Experimenty již byly provedeny nebo experimentální body nemohou být vybrány podle hlediska vyhodnocování (např. jde o **pasivní pozorování** – astronomie, meteorologie)
- 2) Experimentální body mohou být **předem plánovitě určeny**. Tuto možnost většinou máme při chemických laboratorních pokusech a často i při pokusech na provozním zařízení.

Metody **statistického plánování pokusů** umožňují získat s malými náklady na experimenty a výpočty velké množství informací. Vycházejí z **regresní analýzy**, o níž bude pojednáno v dalších kapitolách.

8.7.2 MODEL Y ZALOŽENÉ NA PŘÍRODNÍCH ZÁKONECH –MECHANISTICKÉ

V každém chemickotechnologickém procesu má ústřední místo **chemická reakce**. Neznamená to však, že tato reakce určuje sama celý děj. Už v samotném **reaktoru** je průběh reakce určován také výměnou tepla event. i hmoty. Před reaktorem i za ním mohou být zařazeny další **pracovní operace** (doprava, separace apod.) Konečně tato stanice je součástí **celého závodu** či průmyslového odvětví, jak je znázorněno na následujícím schéma.

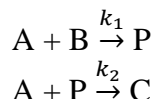
Systém, závod odvětví			
Proces, doprava separace			
Reaktor, ohřev, chlazení			
Konkrétní chemická reakce			

Z toho tedy vyplývají různé úrovně modelování:

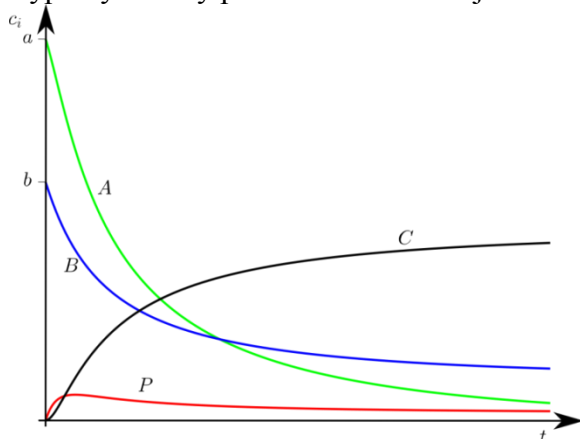
- Modelování chemické reakce
- Modelování reaktoru
- Modelování procesu
- Modelování systému

Každý z těchto modelů je tedy dílčím modelem pro model následující. Na jejich řešení se musí podílet více různých profesí.

V další části probereme **modelování reakce** na příkladu následné reakce druhého řádu s jedním meziproductem P



Typický časový průběh koncentrací je na obr. 14.



Obr. 14

Z obrázku je vidět, že koncentrace meziproductu probíhá maximem. Jestliže od hledaného modelu žádáme pouze uspokojivé zjištění souřadnic maxima při daných reakčních podmínkách, pak by stačilo modelovat statisticky, tj. nahradit složitou neznámou funkci koncentrace meziproductu $[P]=f(t)$ jednodušší funkcí s požadovanou přesností a pak určit extrém. Pokud se však nespokojíme s takovými výsledky a položíme si úkol zjistit všechny časové průběhy koncentrací v širokém rozmezí času, teploty, počátečních koncentrací apod., pak je exaktní modelování na základě diferenciálních kinetických rovnic mnohem významnější. Takový problém obvykle obsahuje dvě dílčí úlohy:

- 1) Určení rychlostních konstant dílčích reakčních kroků
- 2) Výpočet průběhu koncentrací reakčních komponent, které nás zajímají.

Obě úlohy jsou spolu svázány a zpravidla ta první je obtížnější.

Matematická formulace tohoto problému je poměrně jednoduchá. Podle zákona o působení aktivních hmot a z principu superpozice reakčních rychlostí za předpokladu konstantního objemu lze napsat systém diferenciálních kinetických rovnic, kde symbol $[I]$ je aktuální koncentrace, t – čas.

$$-d[A]/dt = k_1[A][B] + k_2[A][P] \quad (1)$$

$$-d[B]/dt = k_1[A][B] \quad (2)$$

$$d[P]/dt = k_1[A][B] - k_2[A][P] \quad (3)$$

$$d[C]/dt = k_2[A][P] \quad (4)$$

Tato soustava diferenciálních rovnic není lineární a nelze ji proto jednoduše integrovat v uzavřeném tvaru. Přesto máme řadu možností, jak stanovit rychlostní konstanty a počítat průběh koncentrací reakčních komponent na čase. Nabízí se např. jednoduchá diferenční metoda (náhrada derivací diferencemi) nebo výpočet souřadnice extrému, jsou to však postupy velmi nepřesné, vhodné pro dobrý přehled o řádových velikostech jednotlivých rychlostních konstant. Výhodnější je vyhodnocovat celý časový průběh křivek, jinak zůstává většina informací nevyužita. To však je podmíněno integrací diferenciálních rovnic. Zde se nabízí řešení grafická pomocí různých nomogramů a grafů ke ztotožnění s experimentálním průběhem nebo je možné použít k řešení některou z numerických metod (např. Runge-Kutta). K tomu je pak obvykle nutné přidat i optimalizační metody na základě součtu čtverců odchylek experimentálních a vypočítaných hodnot a stanovit co nejpřesněji rychlostní konstanty (viz další kapitoly).

Uvedenou soustavu diferenciálních rovnic lze však řešit v uzavřeném tvaru pro vztahy typu koncentrace-koncentrace, které také obsahují rychlostní konstanty. Tak např. podělením rovnice (3) rovnicí (2) se dostane následující diferenciální rovnice

$$-\frac{d[P]}{d[B]} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[P]}{[B]}$$

kteřou lze snadno řešit v uzavřeném tvaru (substitucí $x = [P]/[B]$ nebo metodou variace konstanty) a získá se závislost koncentrace meziprojektu P na výchozí látce B ve tvaru

$$[P] = [B] \cdot \frac{1 - \left(\frac{[B]}{b}\right)^{\eta-1}}{\eta - 1}$$

kde $\eta = k_2/k_1$. V této závislosti se již vyskytují rychlostní konstanty a lze je potom postupně stanovit ještě pomocí dalších řešitelných závislostí koncentrace-koncentrace.

8.7. LÁTKOVÉ A ENTALPICKÉ BILANCE

Látkové a entalpické bilance patří mezi nejdůležitější a nejpoužívanější přírodní zákonitosti pro formulaci a modelování fyzikálně-chemických problémů. **Látkové bilance** jsou zvláštní případy **vět o zachování veličin**, v tomto případě se jedná o hmotnost (např. kg) nebo látkové množství (např. mol). Potom můžeme zapsat pro látkovou bilanci vztah (1) takto:

Vstup + Zdroj = Akumulace + Výstup (1)

platící pro každý časový okamžik.

Pokud máme pečlivě vymezen systém, který bilancujeme, pak **vstupem** rozumíme množství bilancované veličiny, která do systému během zvoleného časového intervalu vstoupí. **Zdroj** zachycuje to množství bilancované veličiny, které během zvoleného časového intervalu v systému vzniklo (kladný) nebo zaniklo (záporný) – např. produkty či výchozí látky při chemické reakci. **Výstup** je to množství bilancované veličiny, které během zvoleného časového intervalu ze systému vystoupí. **Akumulace** vyjadřuje přírůstek nebo úbytek bilancované veličiny v systému za zvolený časový

interval při neustáleném ději (např. v zásobníku kapaliny stoupá hladina, protože přítok je větší než odtok).

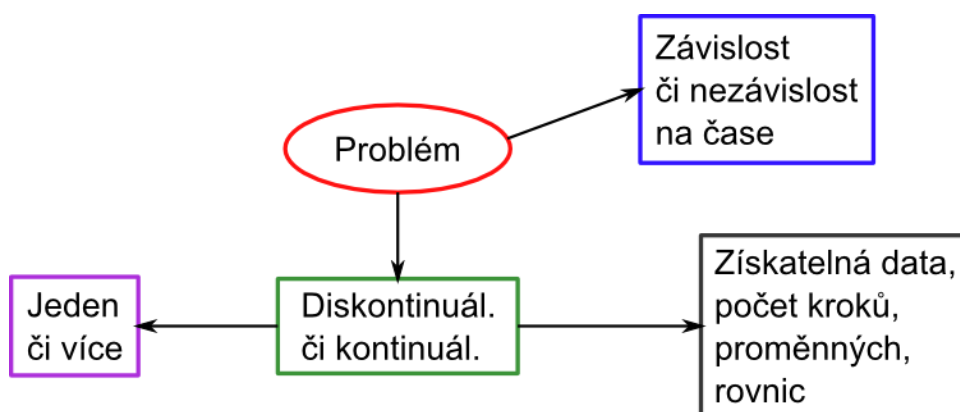
Entalpické bilance, pro které platí stejný obecný vztah (1) jako pro látkové bilance, jsou zvláštním případem obecných energetických bilancí, tj. **první věty termodynamické** pro otevřený termodynamický systém.

Při formulaci problému pro **stacionární děj** můžeme bilanční vztahy psát pro **libovolný čas** i libovolný časový interval příslušného děje. Jinak je tomu ovšem pro **neustálené děje**. Potom bilanční rovnice píšeme pouze pro **velmi malý časový interval** (diferenciálně malý) a výsledkem je pak diferenciální rovnice nebo jejich soustava. Ještě složitější situace při formulaci problémů nastává tehdy, když **veličiny jsou spojitě proměnné s místem**, tj. závislé na jedné či více prostorových souřadnicích.

Přesný popis neustálených dějů v chemickém průmyslu nabývá na důležitosti zejména při řízení provozu počítači. Proto je **nezbytná schopnost formulovat problémy v diferenciálním tvaru**.

8.8. STACIONÁRNÍ A NESTACIONÁRNÍ DĚJE

Problematiku formulování, modelování a simulace systémů je možno posuzovat podle dvou hledisek: jednak podle **počtu „prvků“ proměnných** nebo raději podle počtu rovnic, kterými je systém popisován a jednak podle **závislosti vlastností systému na čase**. Posuzování problematiky je schematicky znázorněno na obr. 15



Obr. 15

Podle počtu „prvků“ budeme rozeznávat systémy s **konečným počtem**, a to **jedním a více** jako systémy **nespojité**. Systémy s **nekonečným počtem** označíme jako systémy **spojité**. Systémy **nezávislé na čase** budeme označovat jako **ustálené či rovnovážné**, systémy **proměnné v čase** jako **neustálené**. V následující tabulce je uveden přehled řešených systému s charakterizací použití základních matematických kategorií.

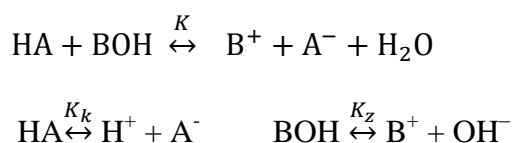
Systémy	Počet prvků	Nezávislé na čase Ustálené	Závislé na čase Neustálené
nespojité	jeden	Obyčejné rovnice algebraické	Obyčejné rovnice diferenciální
	více	Soustava obyčejných algebraických rovnic	Soustava obyčejných diferenciálních rovnic

Z tabulky, která nemusí být úplná, je vidět, s jakým **matematickým aparátem** se bude řešitel zabývat při řešení konkrétního problému. Některé modely mohou vést k obyčejné lineární rovnici s jednoduchým řešením, jiné modely mohou poskytovat tak složitý systém rovnic v širším slova smyslu, že k řešení musí být známy velmi specifické a originální znalosti a postupy.

8.8.1 VÝPOČETNÍ ASPEKTY STACIONÁRNÍCH SYSTÉMŮ

Při řešení systémů ve stacionárním stavu se vyskytuje zpravidla následující problematika: zjišťování **průběhu funkce**, která je dána rovnicí (tj. vlastně **tabelace funkce** jedné či více proměnných), pak může navazovat **aproximace** složitě zadané funkce jednodušším tvarem, dále bude třeba znát **kořeny** lineárních a nelineárních rovnic (mnohdy bude stačit **separace kořenů**), v neposlední řadě je nutno provádět **numerickou derivaci a integraci** získaných vztahů. Z toho je vidět, že bez dobré výpočetní techniky a solidního programového vybavení včetně jeho vhodného výběru a použití se řešitel neobejde.

Příklad stacionárního systému: Zjistěte průběh závislosti pH na koncentraci zásady při titraci slabé kyseliny slabou zásadou za konstantního objemu podle stechiometrické rovnice



Řešení: Z obecného matematického postupu řešení acidobazických rovňovah plyne použití podmínek I., II. a III. druhu:

I. Podmínky termodynamické (disociační konstanty, iontový produkt vody atd.)

$$K_k = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, K_z = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}, P = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

II. Podmínky o analytických koncentracích

$$c_k = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

$$c_z = [\text{B}^+] + [\text{BOH}]$$

III. Podmínka elektroneutality

$$[\text{B}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Dostali jsme tedy soustavu šesti algebraických rovnic. Jejím řešením můžeme dostat šest kořenů pro uvedenou acidobazickou rovnováhu. Tak např. známe-li K_k , K_z , P , c_k a c_z , můžeme určit za těchto podmínek numerickými metodami kořeny $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{B}^+]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ a $[\text{BOH}]$. Z hlediska formulace zadání problému však stačí zjistit $-\log [\text{H}^+] = \text{pH}$ v závislosti na c_z . Ostatní proměnné nás nezajímají, proto je můžeme eliminovat. Úpravou uvedené soustavy rovnic dostaneme

$$\frac{c_z}{1 + \frac{P}{K_z \cdot [\text{H}^+]}} = \frac{c_k}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_k}} + \frac{P}{[\text{H}^+]}$$

a nyní po substituci $[H^+] = 10^{-pH}$ budeme zjišťovat průběh titrační křivky tabelární nebo grafickou formou. Na první pohled je však vidět, že uvedená funkce není explicitně vyjádřená vzhledem k pH. Proto pro každou zvolenou hodnotu c_z se musí řešit numericky nelineární rovnice pro reálný kořen pH, který má fyzikální smysl. Je to tedy poměrně obtížný úkol a neobejde se bez počítače. Uvedený funkční vztah však nabízí jinou možnost, a to, že pro zvolené hodnoty pH s fyzikálním smyslem vypočítáme hodnotu c_z , tedy provést inverzi – záměnu závisle a nezávisle proměnné. Výsledky tak mohou být dokonce přesnější než původním postupem. Komplikace by však mohly nastat při dalším, hlavně statistickém zpracovávání získaných dat. Proto i zdánlivě jednoduché postupy je nutno volit s rozvahou a citlivě.

8.8.2 VÝPOČETNÍ ASPEKTY NESTACIONÁRNÍCH SYSTÉMŮ

Proti stacionárním systémům zde půjde o výpočetní problematiku týkající se systémů, jejichž stav se **obecně mění s časem**. Chemici označují někdy takové chování systémů jako „dynamiku systému“ nebo „**kinetiku systému**“.

Matematická a výpočetní problematika neustálených systémů vede k řešení **obyčejných diferenciálních rovnic**, zpravidla prvního a druhého řádu, **jejich soustav**, řešení parciálních diferenciálních rovnic a numerickou derivací a integrací.

Příklad nestacionárního systému: Za konstantního objemu a teploty z reakční komponenty A o počáteční koncentraci a vzniká rovnovážnou reakcí produkt B o počáteční koncentraci b s rychlostními konstantami k_1 a k_{-1} . Zjistěte časový průběh výchozí reakční komponenty A a produktu B.

Řešení: Pro rovnovážnou reakci $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_{-1}} B$ platí z formální reakční kinetiky systém kinetických diferenciálních rovnic

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Je to soustava dvou diferenciálních rovnic, kterou po dosazení ze vztahu koncentrace–koncentrace

$$[B] = -[A] + a + b$$

řešíme separací proměnných

$$-\frac{d[A]}{(k_1 + k_{-1}) \cdot [A] - k_{-1} \cdot (a + b)} = dt$$

a následnou integrací dostaneme závislosti komponent A a B na čase

$$[A] = \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t} + \frac{k_{-1}(a + b)}{k_1 + k_{-1}}$$

$$[B] = \frac{k_1(a + b)}{k_1 + k_{-1}} - \frac{k_1 \cdot a - k_{-1} \cdot b}{k_1 + k_{-1}} \cdot e^{-(k_1 + k_{-1}) \cdot t}$$

Vzhledem k formulaci zadání problému je řešení hotové, ale komplexní vyřešení problematiky uvedené nejjednodušší rovnovážné reakce prvního řádu obsahuje další fáze a postupy. Tak např. půjde o stanovení hodnot rychlostních konstant, stanovení rovnovážných koncentrací, stanovení rovnovážné konstanty, určení čistoty obou reakčních komponent apod. K tomu je pak nutné použít metody statistické matematiky, metody optimalizace apod. O některých z nich bude zmínka v dalších kapitolách.

Poznámka: Uvedené diferenciální rovnice prvního řádu lze řešit převodem dalším zderivováním na diferenciální rovnici druhého řádu s konstantními koeficienty bez pravé strany

$$\frac{d^2[A]}{dt^2} + (k_1 + k_{-1}) \cdot \frac{d[A]}{dt} = 0$$

a tu vyřešit pomocí charakteristické rovnice $\alpha^2 + (k_1 + k_{-1}) \cdot \alpha = 0$ s kořeny $\alpha_1 = -\frac{1}{k_1+k_{-1}}$, $\alpha_2 = 0$ a tedy

$$[A] = C_1 + C_2 \cdot e^{-(k_1+k_{-1}) \cdot t}$$

kde integrační konstanty C_1 a C_2 lze vypočítat z počátečních a rovnovážných podmínek.

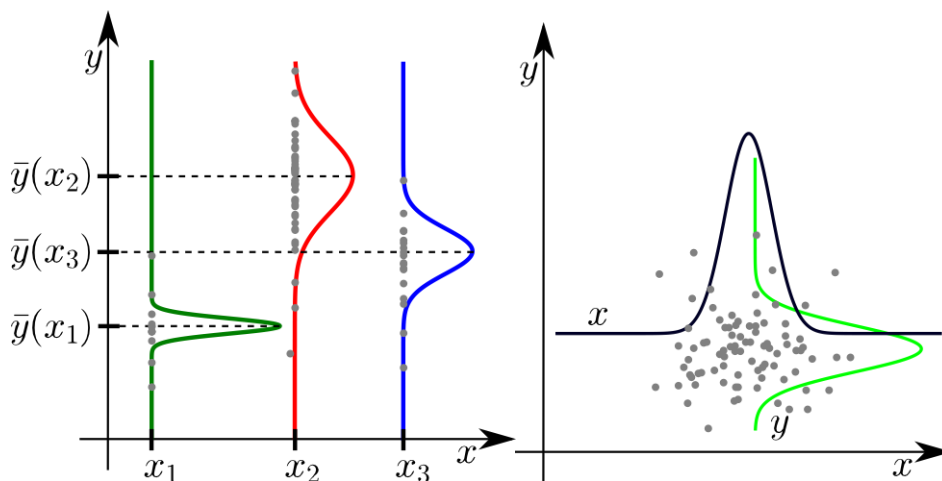
9. ANALÝZA VZTAHŮ MEZI VELIČINAMI

Při řešení různých problémů získáváme měřením dvě nebo více veličin, tzn., že výsledkem je pak výběr dvojic hodnot, trojic hodnot atd. hodnot. Nyní se budeme zajímat o **stupně závislosti** mezi těmito např. páry hodnot a o **povaze vztahu mezi nimi**.

Můžeme tak rozeznávat z hlediska statistiky dva druhy závislosti:

- 1) Bude-li ze dvojice (x_i, y_i) , např. x_i **nějaká známá konstanta nezatížená chybou**, můžeme také říci, že x_i je pevná hodnota nezávisle proměnné x a y_i bude pozorovaná veličina závislá na x_i . Tato skutečnost se nazývá **regrese**. V chemické kinetice se např. za regresi považuje závislost koncentrace látek na čase. Nezávislý proměnný čas lze měřit dostatečně přesně a lze jej tak považovat za pevnou hodnotu x_i , zatímco aktuální koncentrace jsou zatíženy daleko větší chybou se statistickým rozložením. Pak tedy koncentrace je **závisle náhodně proměnná y_i** .
- 2) Budou-li obě veličiny x_i a y_i náhodně proměnné a měřitelné s relativně velkou chybou, pak se jedná o vztah **korelace**. Příkladem může být analýza produktu při stanovení dvou nečistot. Korelací je vztah mezi procenty obou nečistot. Může nás zajímat např. proto, že lze vysledovat společnou příčinu změn v obou znacích.

Závislosti jsou znázorněny na následujícím obr. 15 a 16



Regrese obr.15

Korelace obr. 16

Vyhodnocování experimentálních dat lze považovat za **optimalizaci hodnot parametrů** předpokládané funkční závislosti matematického modelu. Při různých postupech určení parametrů podle druhu funkční závislosti je nutno používat jistá kritéria, nazývaná jako **kritéria přiléhavosti**. Kromě metod vycházejících z klasické matematické analýzy, které jsou základem **lineární regrese**, setkáváme se při vyhodnocování dat nejčastěji s matematickými metodami souhrnně nazývanými jako metody **nelineárního programování**.

Základními **formami interpretace** naměřených experimentálních dat jsou:

- 1) **Tabulka**, kde zvoleným hodnotám nezávisle proměnných jsou přiřazeny hodnoty závisle proměnných veličin.
- 2) **Graf**, kde na jedné ose (ose úseček) vynášíme zvolené hodnoty nezávisle proměnné a na druhé ose (ose pořadnic) naměřené hodnoty závisle proměnné veličiny.
- 3) Matematická **funkční závislost typu** $y = f(x, \bar{a})$, kde y je naměřená hodnota závisle proměnné veličiny, x je zvolená hodnota nezávisle proměnné veličiny a \bar{a} je **vektor určených parametrů** („konstant“).

Pro další zpracování budeme předpokládat znalost tvaru funkce $y = f(x, \bar{a})$ z formulace problému z jeho matematického modelu. Pro naměřené hodnoty x a y bude cílem dalších numerických postupů stanovení parametrů. **Důležitým kritériem** pro volbu postupu při vyhodnocování dat je **linearita modelu vzhledem k parametrům**.

Kinetická rovnice pro reakci prvního řádu, která má tvar $r.r. = k \cdot c$ je lineární vzhledem k rychlostní konstantě k , ale po integraci se získá závislost koncentrace–čas ve tvaru $c = a \cdot e^{-k \cdot t}$ a ta je vzhledem ke k nelineární.

Metodika vyhodnocování dat u **lineárních modelů** je podstatně jednodušší než u **nelineárních**. Proto se nejprve budeme zabývat **regresí lineárních modelů**.

Nejužívanějším kritériem přiléhavosti je nalezení **minima sumy čtverců odchylek Q**

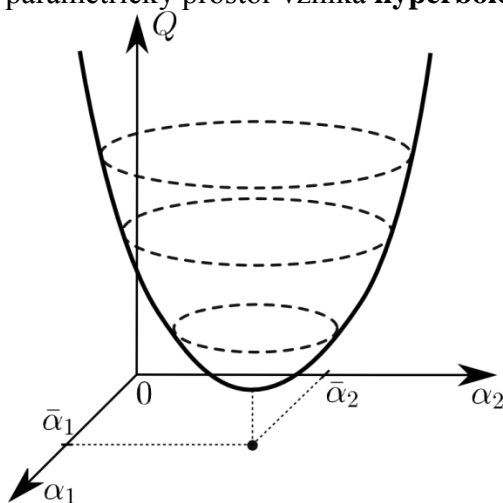
$$Q = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - f(x_i, \bar{a}))^2 = \text{minimum}$$

kde n je počet experimentálních bodů. Funkci Q též nazýváme **účelovou funkcí**. Jestliže označíme

$$\Delta_i = y_{i,\text{exp}} - f(x_i, \bar{a}),$$

pak kromě uvedeného tvaru nejčastěji využívaného se také používají následující tvary:

$pQ = \sum |\Delta_i|$ nebo $Q = \sum |\Delta_i| / f(x_i)$ nebo $Q = \sum (\Delta_i)^4$ nebo $Q = \sum w_i \cdot \Delta_i^2$, kde w_i je statistická váha jednotlivých bodů atd. Z matematické analýzy plyne, že je nutno nalézt souřadnice minima funkce Q závislé na $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$. Geometrická představa uvedené situace znamená řízenou volbu parametrů a hledání cest po nadploše Q v $(k + 1)$ rozměrném prostoru s neustálým sestupem do nejnižšího bodu údolí, viz obr. 17 pro α_1 a α_2 , kde k je počet parametrů. Pro každou zvolenou úroveň účelové funkce existuje vlastně nekonečný počet kombinací α_1 a α_2 a tyto kombinace tvoří pak **izočáry** sumy čtverců odchylek. Jediná kombinace parametrů $\bar{\alpha}$ odpovídá minimální hodnotě účelové funkce Q_{\min} . Charakteristické pro lineární modely je, že pro dva parametry jsou **izočáry eliptické**, pro n -parametrický prostor vzniká **hyperboloid** (viz obr.17)



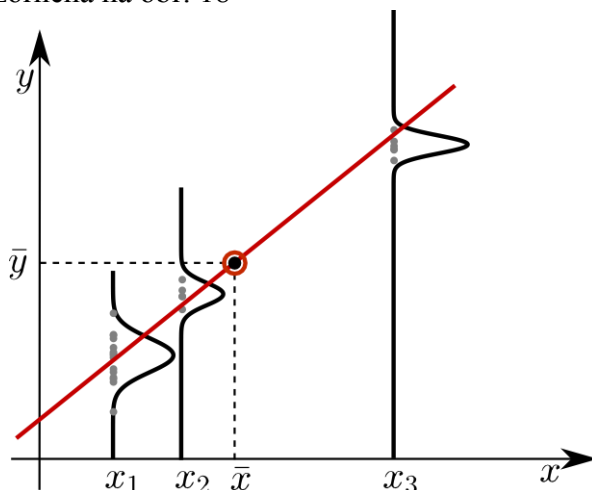
Obr. 17

9.1. JEDNODUCHÁ LINEÁRNÍ REGRESE

Nejjednodušší model lineární regrese znamená, že každá hodnota y_i s normálním rozdělením (Gaussovo) a konstantním rozptylem je lineárně závislá na pevně nezávislé proměnné veličině x_i . Očekávané hodnoty leží pak na přímce

$$y = a_1 \cdot x + a_0$$

kterou nazýváme **regresní přímkou**. Parametr a_1 se nazývá **regresní koeficient**. Uvedená situace je znázorněna na obr. 18



Maximálně věrohodné odhady parametrů a_1 a a_0 dostaneme s použitím **metody nejmenších čtverců**, tzn., že účelová funkce Q

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_i - a_1 \cdot x_i - a_0)^2 \quad (1)$$

nabyde svého minima. Proto musí být splněna nutná podmínka pro extrém účelové funkce Q proměnných a_0 a a_1

$$\frac{\partial Q}{\partial a_0} = 0 \quad \text{a} \quad \frac{\partial Q}{\partial a_1} = 0 \quad (2)$$

Po provedení parciálních derivací, jejich vynulování a úpravě získáme soustavu dvou lineárních rovnic

$$\begin{aligned} a_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + a_0 \cdot n &= \sum_{i=1}^n y_i \\ a_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + a_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_i &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{aligned} \quad (3)$$

a jejím řešením dostaneme nejlepší odhady pro parametry a_0 a a_1 ve tvaru

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \\ a_1 &= \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Jestliže označíme $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$, $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$, pak z první rovnice soustavy je vidět, že regresní přímka prochází právě bodem (\bar{x}, \bar{y}) . Znamená to první, velmi jednoduchou kontrolu výpočtu.

V praxi se obvykle nespokojujeme s odhadem koeficientů a_0 a a_1 , ale provádí se další testy regrese. Testují se především **koeficienty regrese** a dále se stanovuje **interval spolehlivosti (konfidenční interval)**. Užívané vztahy pro významnost regresních koeficientů a jejich intervalů není třeba uvádět, neboť jsou v převážné části uživatelských programů lineární regrese. Snad jen pro informaci lze uvést, že jejich principem je porovnávání určitých hodnot výrazů s kritickými hodnotami Studentova rozdělení.

9.1.1 TRANSFORMACE NA LINEÁRNÍ REGRESI

Lineární regrese je nejčastější případ regresní závislosti. Často je ovšem hned z pozorovaných dvojic patrná nelineární závislost. Potom vzniká otázka, zda můžeme předpokládat existenci takového regresního vztahu, který **transformací** jedné nebo více proměnných přejde na **lineární vztah** nebo zda předpokládaný tvar nelineární závislosti nelze jednoduše transformovat a pak je nutno jej řešit prostředky nelineární regrese. Metody nelineární regrese budou vyloženy později. Nejčastější formy nelineárních závislostí používaných v chemii jsou v následující tabulce i s jejich možnostmi transformace.

Funkce	Transformace	X	Y	a_1	a_0
$y = \alpha \cdot e^{\beta \cdot x}$	$\ln y = \beta \cdot x + \ln \alpha$	x	$\ln y$	β	$\ln \alpha$

$y = \alpha \cdot e^{\beta/x}$	$\ln y = \beta/x + \ln \alpha$	$1/x$	$\ln y$	β	$\ln \alpha$
$y = \alpha \cdot x/(1+\beta \cdot x)$	$1/y = 1/\alpha x + \beta/\alpha$	$1/x$	$1/y$	$1/\alpha$	β/α
$y = \alpha \cdot x^\beta$	$\ln y = \beta \cdot \ln x + \ln \alpha$	$\ln x$	$\ln y$	β	$\ln \alpha$

Z tabulky je tedy vidět, že nová závislost mezi X a Y je opět lineární a lze tedy obecně psát

$$Y = a_1 \cdot X + a_0$$

a regresní koeficienty počítat obdobným způsobem jako v předchozí kapitole. V praxi se však může stát, že netransformované veličiny y_i sice mají normální rozdělení s konstantním rozptylem, ale jejich transformovaná veličina již nikoli. Potom ovšem při použití transformace pro lineární regresi **nedostáváme nejlepší odhady** ve smyslu principu maximální věrohodnosti. Pokud budou na hodnoty původních parametrů regrese α a β kladeny přísnější požadavky, je nutno transformaci zavrhnout a použít metod **nelineární regrese**.

9.1.2 VÍCENÁSOBNÁ (VÍCEPARAMETROVÁ) LINEÁRNÍ REGRESE

V mnoha případech, kdy analyzujeme nějaká data, nemůžeme předpokládat, že pozorované hodnoty y závisí pouze na hodnotách jedné známé proměnné. Také není možné nebo není žádoucí v těchto případech provádět řadu pokusů pro řadu hodnot jednoho faktoru a přitom zachovávat ostatní faktory konstantní. Je tedy třeba mít k dispozici takovou výpočetní techniku, která umožní proložit pozorovanými hodnotami model, v němž několik faktorů současně ovlivňuje hodnotu závisle proměnné.

Uvažujme tedy lineární regresi s větším počtem pevných nezávisle proměnných x_1, x_2, \dots, x_m , na kterých závisí proměnná y podle vztahu

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + \dots + a_m \cdot x_m \quad (5)$$

Použijeme-li u měření závisle proměnné y_i , pak můžeme pro $m < n$ nalézt hodnoty odhadů a_0, a_1, \dots, a_m použitím metody nejmenších čtverců jako souřadnice minima účelové funkce Q

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 \cdot x_{i1} - \dots - a_m \cdot x_{im})^2 \quad (6)$$

Pro extrém (minimum) musí platit

$$\frac{\partial Q}{\partial a_j} = 0 \quad \text{pro } j = 0, 1, \dots, m. \quad (7)$$

Derivací a úpravou získáme soustavu lineárních rovnic pro neznámé a_0, a_1, \dots, a_m

$$\begin{aligned} a_0 \cdot n &+ a_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} + \dots + a_m \sum_{i=1}^n x_{im} = \sum_{i=1}^n y_i \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} &+ a_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 + a_2 \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{i2} + \dots + a_m \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{im} = \sum_{i=1}^n x_{i1} y_i \\ &\vdots \\ a_0 \sum_{i=1}^n x_{im} &+ a_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{im} + a_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} x_{im} + \dots + a_m \sum_{i=1}^n x_{im}^2 = \sum_{i=1}^n x_{im} y_i \end{aligned} \quad (8)$$

kteřou řešíme některou vhodnou metodou uvedenou v kapitole 3.

Opět je možné provést testy významnosti koeficientů a_0, a_1, \dots, a_m pomocí statistických t a F testů, které bývají součástí standardních uživatelských programů pro tento typ regrese.

9.1.3 NELINEÁRNÍ (POLYNOMICKÁ) REGRESE

Předpokládejme, že naměřená proměnná veličina y závisí na jedné pevně nezávisle proměnné x **polynomickou funkcí** ve tvaru

$$y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + \dots + a_k \cdot x^k \quad (9)$$

V určitých případech nečiní potíží určit stupeň k nelineární regrese z fyzikální podstaty, charakteru grafu apod. Postup určení koeficientů a_0, a_1, \dots, a_k totiž závisí na stupni polynomu. Ukazuje se, že při stupni polynomu **menším než pět či šest** užitím metody nejmenších čtverců se získají docela dobré výsledky.

Postup řešení spočívá v převedení polynomické regrese na vícenásobnou regresi substitucí

$$x_1 = x, \quad x_2 = x^2, \dots, \quad x_k = x^k \quad (10)$$

a tu potom zpracovat normálním postupem nejmenších čtverců a řešením vzniklé soustavy lineárních rovnic.

Volíme-li však hodnoty k větší než šest, získáme tím horší aproximace, dokonce nezávisle na tom, jakým způsobem řešíme vzniklé soustavy rovnic.

U polynomické regrese je opět oprávněnost testovat jednotlivé koeficienty v regresní funkci pomocí t a F testů. Testování u polynomické regrese je však důležité právě z hlediska počtu určování parametrů a tím i stupně polynomu k . Může se tak projevit skutečnost, že další zvyšování stupně polynomu už nemá význam.

9.2. NELINEÁRNÍ REGRESE

V předchozích kapitolách jsme se přesvědčili, že problém nalezení optimálních hodnot parametrů v nějakém modelu pro naměřená data spočívá v **minimalizaci kritéria přiléhavosti** naměřených a vypočítaných hodnot. Hledáme tedy souřadnice minima sumy čtverců odchylek

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - f(x_i, \bar{\alpha}))^2 = \min \quad (11)$$

U lineárních modelů vzhledem k parametrům stačilo derivovat minimalizační funkci Q podle parametrů, jednotlivé derivace položit rovny nule a vzniklou soustavu **lineárních rovnic** řešit různými metodami.

Jestliže je **model nelineární** vzhledem k parametrům, není tento postup možný a minimum funkce Q je nutno najít buď zkusmo nebo linearizací po úsecích – tedy zjednodušovat. Metody řešení tohoto problému mají tedy **iterativní charakter**: zvolíme-li nebo nějakým způsobem odhadneme nultou aproximaci parametrů $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_k^0$, potom můžeme jistým způsobem měnit hodnoty parametrů tak, aby hodnota kritéria účelové funkce Q (11) klesala. Výpočet zakončíme tehdy, když se již nedosahuje podstatného zlepšení. Na tomto místě je třeba připomenout, že **minimalizační metody nelineární regrese**, které budou popisovány, jsou pouze částí obecných metod hledání extrémů funkce více proměnných. Tato část je většinou označována jako **optimalizační metody**. Jejich zvláštností je právě ta skutečnost, že zpracovávají kritérium (11) a nemají žádné další omezovací či vazebné podmínky.

9.2.1 MINIMALIZAČNÍ METODY

Cílem minimalizačních metod je najít takovou **strategii volby parametrů** $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$, aby **cesta** od jejich počátečních odhadů k jejich optimálním hodnotám v minimu byla co **nejpřímější**, aby se minimum dosáhlo s co **nejmenším počtem iterací**. Tvar izokřivek účelové funkce Q záleží na analytickém tvaru studované funkce s určenými parametry. V ideálním případě jsou **izočáry** pro dva parametry α_1, α_2 **téměř kruhové**, což je známkou toho, že mezi parametry α_1 a α_2 nejsou silné interakce a citlivost sumy čtverců je k oběma parametrům přibližně stejná. V praxi se často stává, že izočáry mají tvar velmi **protáhlé elipsy**, což signalizuje **zvýšenou interakci** mezi parametry α_1 a α_2 . Důsledkem toho je, že účelová funkce Q je citlivější k některému parametru a ten je pak minimalizačními postupy přesněji určen. Všechny tyto skutečnosti musíme mít na paměti při výběru a aplikaci minimalizační metody na řešení konkrétního problému.

Metody pro hledání volného extrému, minima účelové funkce Q , můžeme rozdělit do dvou skupin:

- 1) **metody přímého hledání extrému**
- 2) **metody gradientové.**

9.2.2 METODY PŘÍMOHLEDAJÍCÍ

V literatuře je uváděna celá řada těchto metod, např. **relaxační** metoda, **Rosenbrockova** metoda, metoda **paralelních tangent (PARTAN)**, metoda **pružného mnohostěnu (SIMPLEX)** apod. V této kapitole se omezíme na popis metody **SIMPLEX**, jejíž algoritmus je poměrně jednoduchý, velmi často užívaný při počátečních výpočtech a proto tato metoda bývá součástí programového vybavení většiny počítačů.

9.2.2.1 METODA PRUŽNÉHO MNOHOSTĚNU (SIMPLEX)

Jak je již z předchozího zřejmé, snažíme se minimalizovat účelovou funkci $Q(\bar{\alpha})$, která je funkcí proměnných $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$. **Simplexový algoritmus** začíná nalezením **$(k + 1)$ parametrů**, které z geometrického hlediska vytvářejí **vrcholy polyedru – simplex**.

Při optimalizaci musíme provést **počáteční odhad** proměnných $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ a ty upřesňovat tak, aby minimalizovaly funkci $Q(\bar{\alpha})$. Označme počáteční odhad jako bod $\bar{\alpha}_0$ v n -rozměrném prostoru $\bar{\alpha}_0 = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$ pro k parametrů, který použijeme k určení dalších bodů $\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2, \dots, \bar{\alpha}_k$, kde

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_1 &= (1,1 \cdot \alpha_1, & \alpha_2, & \dots & \alpha_k) \\ \bar{\alpha}_2 &= (\alpha_1, & 1,1 \cdot \alpha_2, & \dots & \alpha_k) \\ & \vdots \\ \bar{\alpha}_i &= (\alpha_1, & \alpha_2, & \dots & 1,1 \cdot \alpha_k) \end{aligned} \quad \text{pro } i = 1, 2, \dots, k \quad (12)$$

Takto získáme $(k + 1)$ vrcholů simplexu $(\bar{\alpha}_0, \bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2, \dots, \bar{\alpha}_k)$.

Podle hodnoty $Q(\bar{\alpha}_0), Q(\bar{\alpha}_1), \dots, Q(\bar{\alpha}_k)$ označme minimální funkce Q pro $\bar{\alpha}_i$ jako $\bar{\alpha}_I$ (I – infimum), pro maximální hodnotu $\bar{\alpha}_S$ (S – supremum). Způsob nalezení nového vrcholu dalšího simplexu (zavržení původního horšího) je založen na čtyřech operacích:

- 1) **Odras (Reflexe)**

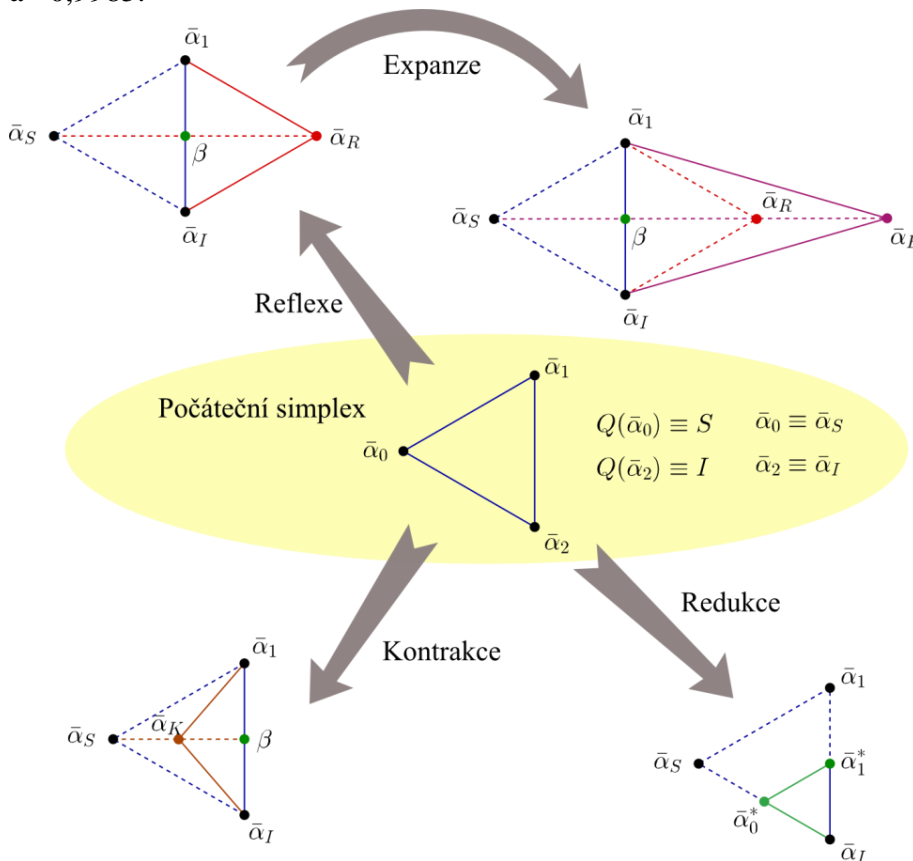
Nejprve definujeme **těžiště** všech vrcholů (vzorec pro výpočet souřadnic těžiště)

$$\beta = \frac{(\sum_{i=0, i \neq s}^k \bar{\alpha}_i)}{k}$$

Zrcadlovým promítnutím $\bar{\alpha}_S$ přes β je určen další vrchol

$$\bar{\alpha}_R = (1 + a) \cdot \beta - a \cdot \bar{\alpha}_S$$

Pro $a = 1$ se $\bar{\alpha}_R$ nachází ve stejné vzdálenosti od β jak $\bar{\alpha}_S$, ale na opačné straně, viz obr. 19. Pro zabránění případného vynulování některého parametru je doporučeno volit $a = 0,9985$.



Obr.19 Simplex

2) Prodloužení (Expanze)

V případě, že je v etapě odrazu získáno nové minimum, tedy platí-li, že $Q(\bar{\alpha}_R) < Q(\bar{\alpha}_I)$, je zřejmé, že výpočet je prováděn **ve správném směru**. Je proto vhodné prodloužení

$$\bar{\alpha}_E = b \cdot \bar{\alpha}_R + (1 - b) \cdot \beta$$

Pro $b = 2$ bude prodloužení dvojnásobné oproti prodloužení $\bar{\alpha}_E$ odrazu, viz obr 19. V praxi je doporučeno $b = 1,95$, aby se zabránilo případné nestabilitě.

Podle toho, jestli je $Q(\bar{\alpha}_R)$ nebo $Q(\bar{\alpha}_E)$ menší, přemístíme $\bar{\alpha}_R$ resp. $\bar{\alpha}_E$ na $\bar{\alpha}_S$ (tedy eliminujeme nejvyšší hodnotu Q). Tím vznikne nový simplex, určíme nové těžiště β a proces odrazu se opakuje.

3) Zkrácení (Kontrakce)

V případě, že $Q(\bar{\alpha}_R) > Q(\bar{\alpha}_I)$, je zřejmé, že výpočet je prováděn v nesprávném směru. Určíme

$$\bar{\alpha}_K = (1 - c) \cdot \beta + c \cdot \bar{\alpha}_S,$$

kde při $c = 0,5$ je zkrácení provedeno na polovinu mezi $\bar{\alpha}_S$ a β , viz obr. 19. V praxi se volí $c = 0,4985$. Záměnou $\bar{\alpha}_K$ na $\bar{\alpha}_S$ vznikne nový simplex a přejde se na výpočet odrazu.

4) Zmenšení (Redukce)

Ke zmenšení se přistoupí v případě, že nebylo ani v etapě prodloužení ani v etapě zkrácení dosaženo lepšího bodu než $\bar{\alpha}_S$. Je pak proto použito bodu, který je určený vztahem

$$\bar{\alpha}_i^* = \bar{\alpha}_i + 0,5 \cdot (\bar{\alpha}_I - \bar{\alpha}_i) \quad i = 1, 2, \dots, k$$

Tím se zmenší všechny hrany polyedru při zachování jeho orientace a vrcholu $\bar{\alpha}_I$, viz obr. 18., kde nový polyedr je označen $\bar{\alpha}_0^*$, $\bar{\alpha}_1^*$, $\bar{\alpha}_I$. Tento simplex nahrazuje původní a přejde se na výpočet odrazu. Geometrický názor je na obr. 19.

Vhodným ukončení výpočtu je např.

$$|Q(\bar{\alpha}_I) - Q(\bar{\alpha}_{I+1})| < \varepsilon \quad (13)$$

9.2.3 DERIVAČNÍ METODY (GRADIENTOVÉ)

Společným znakem těchto metod je znalost **první, případně vyšších derivací účelové funkce Q** . Derivace účelové funkce lze zadat v jednodušších případech analyticky, ve složitějších případech je výpočet gradientu prováděn numericky obvykle s konstantními přírůstky.

Gradient účelové funkce

$$\nabla Q = (\partial Q / \partial \alpha_1, \partial Q / \partial \alpha_2, \dots, \partial Q / \partial \alpha_k)$$

udává **směr**, na kterém účelová funkce Q v daném bodě $\bar{\alpha}$ roste nejrychleji. Pomocí gradientu lze účelovou funkci aproximovat. Vycházíme přitom z Taylorova rozvoje v okolí bodu $\bar{\alpha}$. Pro zjednodušení předpokládejme, že $k = 1$ a pak platí

$$Q(\alpha + d\alpha) = Q(\alpha) + \frac{\partial Q}{\partial \alpha} \cdot d\alpha + \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial \alpha^2} \cdot (d\alpha)^2 + \dots$$

Pro lineární aproximaci dostaneme

$$Q(\alpha + d\alpha) \approx Q(\alpha) + \frac{\partial Q}{\partial \alpha} \cdot d\alpha$$

Zobecněním tohoto vztahu pro k proměnných platí následující lineární aproximace

$$Q(\bar{\alpha} + d\bar{\alpha}) \approx Q(\bar{\alpha}) + \frac{\partial Q}{\partial \alpha_1} \cdot d\alpha_1 + \frac{\partial Q}{\partial \alpha_2} \cdot d\alpha_2 + \dots + \frac{\partial Q}{\partial \alpha_k} \cdot d\alpha_k, \text{ tedy zkráceně} \quad (14)$$

Tento vztah je vlastně základem pro **rekurentní formule** gradientových metod.

V praxi se užívá i druhých derivací a tak je možno jednoduše odvodit i **kvadratickou aproximaci**.

9.2.3.1 METODA NEJVĚTŠÍHO SPÁDU

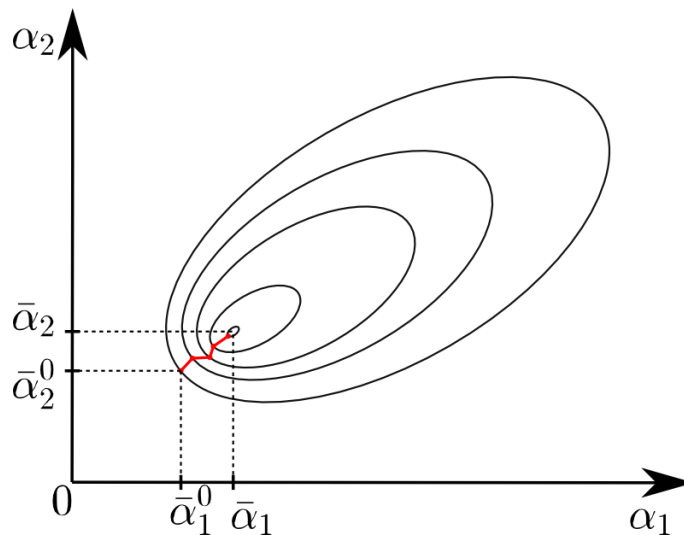
Tato populární metoda vychází z počátečního odhadu $\bar{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k)$, který se v následujících krocích mění o přírůstek $\delta\bar{\alpha}$, a to tak, aby se hodnota účelové funkce Q zmenšila. Protože přírůstek $\delta\bar{\alpha}$ je vektor, je definován směrem a velikostí. Změny parametrů $\bar{\alpha}$ jsou voleny tak, aby byly ve směru záporného gradientu

$$\delta\bar{\alpha} = -a \cdot \nabla Q(\bar{\alpha})$$

Kladná konstanta a se volí tak, aby v daném směru gradientu byl co největší pokles účelové funkce. Obvykle se toho dosáhne normováním derivací vztahem

$$a = 1 / \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\delta Q}{\delta \alpha_i} \right)^2}$$

Hodnoty $\delta Q / \delta \alpha_i$ pro výpočet gradientu pro k -rozměrný vektor event. konstantu a , určíme buď analyticky, nebo použijeme numerický výpočet. Princip této metody je schematicky znázorněn na obr. 20.



Obr. 20

9.2.3.2 GAUSS-NEWTONOVA METODA

Tato metoda je jedním z nejčastěji používaných postupů při vyhodnocování dat. Princip metody spočívá v jakési **kvasilinearizaci modelu** $f(x, \bar{\alpha})$ pomocí Taylorova rozvoje, když zanedbáme členy vyšších řádů než prvního. Pak lze napsat rekurentní vztah

$$f^{(r+1)}(x, \bar{\alpha} + \Delta\bar{\alpha}) = f^{(r)}(x, \bar{\alpha}) + \sum_{i=1}^k \partial f^{(r)} / \partial \alpha_i \cdot \Delta\alpha_i^{(r)} \quad (15)$$

kde i je index parametru, r je index iterace a

$$\Delta\alpha_i^{(r)} = \alpha_i^{(r+1)} - \alpha_i^{(r)} \quad (15a)$$

Dosadíme-li vztah (15) do účelové funkce, získáme rovnici

$$Q = \sum_{j=1}^n (y_j - f_j^{(r)}(x_j, \bar{\alpha}) - \sum_i^n (\partial f_j^{(r)} / \partial \alpha_i) \cdot \Delta \alpha_i^{(r)})^2 \quad (16)$$

V této rovnici ze znalosti počátečního odhadu $\bar{\alpha}$ známe na pravé straně vše, kromě korekce $\Delta \alpha_i$. Vztah (15) je však vzhledem k těmto korekcím lineární (a tím i k parametrům $\alpha_i^{(r+1)}$, protože $\alpha_i^{(r)}$ známe). Proto můžeme nalézt extrém funkce Q z nulových derivací Q podle $\Delta \alpha_i$ a získáme tak soustavu k lineárních rovnic (tolik, kolik je parametrů).

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \left(y_j - f_j^{(r)} - \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \cdot \Delta \alpha_1 - \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_2} \cdot \Delta \alpha_2 - \dots - \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \cdot \Delta \alpha_k \right) \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} &= 0 \\ &\vdots \\ \sum_{j=1}^n \left(y_j - f_j^{(r)} - \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \cdot \Delta \alpha_1 - \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_2} \cdot \Delta \alpha_2 - \dots - \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \cdot \Delta \alpha_k \right) \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

kde j je index experimentálních bodů. Úpravou dostaneme soustavu k lineárních rovnic pro neznámé $\Delta \alpha_i$

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \right)^2 \cdot \Delta \alpha_1 + \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_2} \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \Delta \alpha_2 + \dots + \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \Delta \alpha_k \right] &= \sum_{j=1}^n (y_j - f_j^{(r)}) \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \\ &\vdots \\ \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_1} \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \Delta \alpha_1 + \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_2} \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \Delta \alpha_2 + \dots + \left(\frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \right)^2 \cdot \Delta \alpha_k \right] &= \sum_{j=1}^n (y_j - f_j^{(r)}) \cdot \frac{\partial f_j^{(r)}}{\partial \alpha_k} \end{aligned} \quad (18)$$

kteřou v maticovém tvaru můžeme přepsat

$$\mathbf{A} \cdot \Delta \alpha = \mathbf{g} \quad (19)$$

kde $\mathbf{A} = \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J}$, $\mathbf{g} = \mathbf{J}^T (\mathbf{y} - \mathbf{f}^{(r)})$, $\mathbf{J} = (\partial f_j / \partial \alpha_1, \partial f_j / \partial \alpha_2, \dots, \partial f_j / \partial \alpha_k)$.

Nový vektor parametrů pak vypočítáme ze vztahu

$$\alpha_i^{(r+1)} = \alpha_i^{(r)} + \Delta \alpha_i \quad (19a)$$

Gauss-Newtonova metoda rychle konverguje v blízkosti minima. Symetrická matice \mathbf{A} se nazývá **Gauss-Newtonovou maticí** nebo také **maticí variací a kovariací**. **Špatný počáteční odhad** parametrů může vést **k divergenci** výpočtu. V takovém případě je vhodné kombinovat Gauss-Newtonovu metodu s metodou největšího spádu.

9.2.3.3 MARQUARDTOVA METODA

Tato metoda je jednoduchou a přirozenou **kombinací Gauss-Newtonovy metody s metodou největšího spádu**. Korekce parametrů $\Delta \alpha$ se získají řešením soustavy rovnic, což zapsáno maticově

$$(\mathbf{A} + \lambda \cdot \mathbf{E}) \cdot \Delta \alpha = \mathbf{J}^T \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{f}) \quad (20)$$

kde \mathbf{E} je jednotková matice a λ je konstanta. Volbou velikosti konstanty λ je možno posouvat způsob řešení na stranu Gauss-Newtonovy metody nebo na stranu metody největšího spádu (velká hodnota konstanty λ). Pro bezpečnější konvergenci výpočtu je vhodné nejprve volit velkou hodnotu konstanty λ a tím se blížit metodě největšího spádu, a potom v blízkosti minima necháme hodnotu λ klesnout až k nule, aby výpočet

postupoval Gauss-Newtonovou metodou. Vhodným způsobem optimalizace iteračního postupu může být použití lineárního vztahu

$$\lambda^{(r)} = \lambda^{(0)} \cdot Q^{(r)}/Q^{(0)} \quad (21)$$

Hodnota konstanty λ potom klesá ve směru k minimu a tím se postupně zvyšuje rychlost výpočtu. Na začátek výpočtu volíme obvykle $\lambda = 0,01$ až $0,1$.

Osobní počítače dovolují rychlé provádění komplikovaných výpočtů a umožňují zvolit z velkého počtu metod metodu optimální. Podle povahy problematiky lze volit individuální přístup k experimentálním výsledkům. Naopak **metody zpracování dat** určují volbu a **plánování jednotlivých pokusů**.

9.3. STATISTICKÉ PLÁNOVÁNÍ POKUSŮ

Matematické postupy regresní analýzy jsou závislé na **rozložení experimentálních bodů**. Podstatou statistického plánování pokusů je to, že experimenty se neprovádějí libovolně (intuitivně), nýbrž podle schématu vyplývajícího z matematicko-statistických úvah. To má pak značné výhody:

- 1) Plně se využije informace obsažená v experimentálním materiálu, takže hledané parametry modelu lze získat s minimem experimentálních nákladů.
- 2) Výpočty se značně zjednoduší
- 3) Získá se dobře zdůvodnitelná informace o spolehlivosti výsledků.

Tyto modely se zvláště osvědčují tam, kde model slouží k optimalizaci a kde se tedy hledá extrém účelové funkce jako funkce více proměnných (označované jako parametry, faktory apod.).

Problematiku si ukážeme na dvou příkladech

Příklad – neplánovaný pokus: byly naměřeny následující závislosti odezvy Z na proměnných x_1 a x_2 shrnuté v následující tabulce

x_1	x_2	Z_{exp}	Z_{vyp}
0	6,0	0,84	1,199
1	4,6	1,73	1,834
2	3,0	2,41	2,378
3	1,4	3,56	3,322
4	0	4,10	3,957
5	-1,3	5,04	4,537
6	-2,9	5,51	5,281
7	-4,6	6,62	6,080
8	-5,0	6,09	6,715
9	-7,4	6,99	7,350

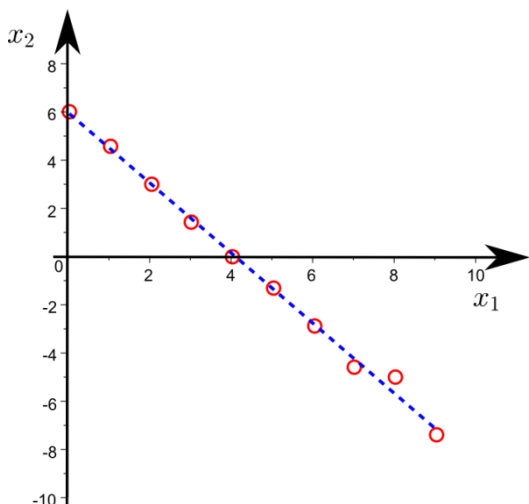
Podle modelu má být proměnná Z lineárně závislá na x_1 a x_2 , tedy hledáme parametry a_0 , a_1 a a_2 lineárního modelu

$$Z = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2$$

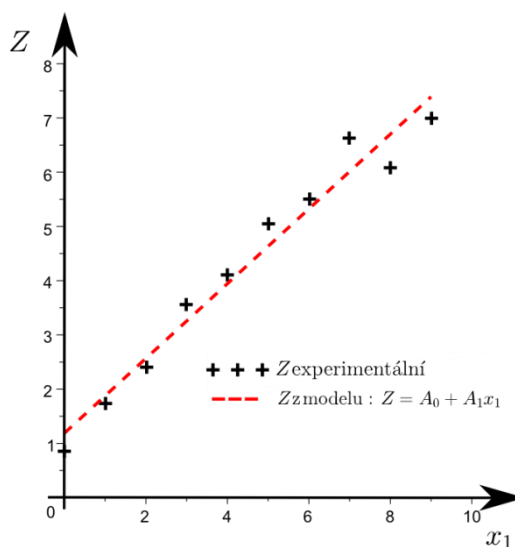
K dispozici máme dostatek bodů (deset pro určení tří parametrů) a proto lineární regresí podle kapitoly 9.1.2 dostaneme tyto výsledky včetně směrodatné odchylky s_i

$$\begin{aligned} a_0 &= 4,493 & s_0 &= 9,624 \\ a_1 &= -0,134 & s_1 &= 2,394 \\ a_2 &= -0,5948 & s_2 &= 1,598 \end{aligned}$$

Je zřejmé, že směrodatné odchylky jsou nápadně velké, což je přes velké náklady vynaložené na pokusy výsledek málo potěšitelný. Např. pro $x_1 = 9$ a $x_2 = 2$ je vypočítané $Z = 2,2 \pm 47$ pro 95% hladinu významnosti. V čem tedy vězí příčina? Jestliže vyneseme experimentální body v rovině x_1, x_2 , vidíme podle obr. 21a, že body leží přibližně na přímce, tj. jsou na sobě lineárně závislé $x_2 = k \cdot x_1 + q$. Jde tedy při výběru experimentálních bodů o nevhodný výběr. Tím vznikla špatná podmíněnost parametrů. nevhodným výběrem experimentálních bodů a závislost $Z = f(x_1, x_2)$ přešla prakticky na závislost Z na jedné nezávisle proměnné, tedy $Z = A_0 + A_1 \cdot x_1$ (viz obr 21 b)

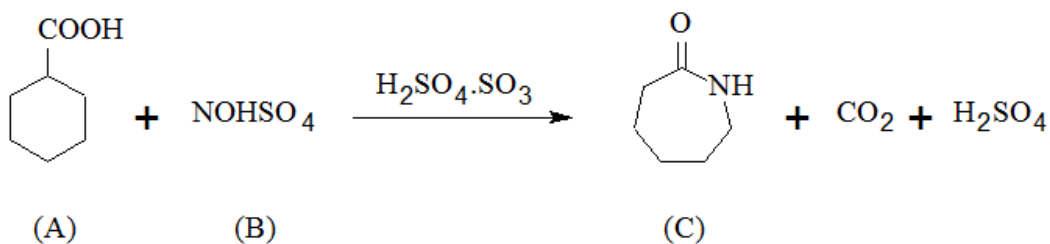


Obr. 21a



Obr. 21b

Příklad – změna jediného faktoru (vždy jen jedné nezávisle proměnné): máme zjistit reakční podmínky, za kterých je výtěžek kaprolaktamu (C) při jeho výrobě z kyseliny cyklohexankarboxylové (A) pomocí NOHSO_4 (B) maximální



Vstupní parametry, kterými lze ovlivňovat výtěžky, jsou:

teplota	T
doba reakce	t
molární poměr A:B	α
H_2SO_4 :B	β
SO_3 :B	γ

Byly provedeny tyto řady pokusů:

$t = 60$ min, $\alpha = \beta = \gamma = 1$

proměnná teplota T od 60 do 120 °C po 10 °C, tedy 7 pokusů.

Výsledek: maximum při 80 °C

$T = 80$ °C, $\alpha = \beta = \gamma = 1$

t se mění od 20 do 90 min po 10 min., tedy 8 pokusů

Výsledek: žádná významná závislost

$T = 80$ °C, $t = 60$ min., $\beta = \gamma = 1$

α se mění od 1 do 2 po 0,2, tedy 6 pokusů

Výsledek: slabé maximum při $\alpha = 1,2$

$T = 80$ °C, $t = 60$ min., $\alpha = 1,2$, $\gamma = 1$

β se mění od 0,5 do 1,75 po 0,25, tedy 6 pokusů

Výsledek: velmi slabé maximum při $\beta = 0,75$

$T = 80$ °C, $t = 60$ min., $\alpha = 1,2$, $\beta = 0,75$

γ se mění od 0,4 do 1,4 po 0,2, tedy 6 pokusů

Výsledek: výrazné maximum při $\gamma = 0,8$

Těchto poměrně hodně pokusů (33) sice dává kvalitativní informaci o vlivu jednotlivých faktorů (největší vliv γ), ale přes značné náklady na experiment jsme nezískali žádnou exaktnější informaci o skutečné poloze maxima a spolehlivosti výsledků.

Z uvedených příkladů vycházejí najevo nedostatky neplánovaných nebo nevhodně plánovaných pokusů stejně jako nedostatky „klasické metody“, kdy se mění pokaždé jen jedna proměnná ovlivňující odezvy.

Všem pokusům **statistického plánování pokusů** je společné to, že se mění současně více vstupních proměnných podle předem stanoveného plánu. Plán se řídí podle typu použitého modelu a podle cílů výzkumu.

V dalších odstavcích si krátce objasníme podstatu metody na dvou zvlášť často užívaných typech plánování pokusů. Předpokládejme, že výstupní funkce – odezva Z závisí na n vstupních proměnných, tedy platí

$$Z = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

Geometricky to tedy znamená pro

$n = 1$ křivku v rovině

$n = 2$ plochu v trojrozměrném prostoru

$n > 2$ nadplochu v $(n + 1)$ rozměrném prostoru

O tvaru tohoto geometrického obrazce se nelze obecně vyslovit. Pokud jsme však **dostatečně daleko od lokálního extrému funkce Z a mění-li se vstupní proměnné x_i až x_n jen v relativně malé rozsahu**, můžeme provést následující aproximaci:

$n = 1$ aproximace přímkou

$n = 2$ aproximace rovinou

$n > 2$ aproximace nadrovinou v $(n + 1)$ rozměrném prostoru

Vztah (1) pak přechází na

$$Z = \sum_{i=0}^n a_i \cdot x_i \quad (2)$$

přičemž $x_0 = 1$ (nová formální proměnná). Matematicky to znamená náhradu vztahu (1) Taylorovým rozvojem, kde vyšší členy mimo lineární zanedbáváme (lineární model).

Nelze ovšem obecně rozhodnout, co se rozumí „relativně malým rozsahem“. Ve větším rozsahu, zejména v okolí lokálního extrému, lineární model nepostačuje. Taylorův rozvoj musíme pak rozšířit ještě o kvadratický člen a tak dostaneme obecný tvar modelové rovnice druhého stupně

$$Z = \sum_{i=0}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

což můžeme pro $n = 2$ explicitně zapsat

$$Z = a_{00} + a_{01}x_1 + a_{02}x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad (4)$$

Pro lineární závislost platí, že počet parametrů p ve funkčním vztahu je o jeden větší než k počet proměnných, tedy $p = k + 1$, pro kvadratickou závislost je počet parametrů dán vztahem $p = (k + 1) \cdot (k + 2) / 2$, tj. podstatně více a tak se musí tato skutečnost respektovat při vedení experimentů.

Na čem tedy záleží při volbě vhodného plánu pokusů?

K výpočtu modelu je zapotřebí **alespoň tolik pokusů, kolik je neznámých**. Abychom však dospěli ke statisticky jisté informaci, musíme volit ještě o něco více pokusů, tzn., že máme mít k dispozici dostatečný stupeň volnosti ve statistickém slova smyslu.

Náklady na experimenty se mají pohybovat ve zdůvodnitelných mezích.

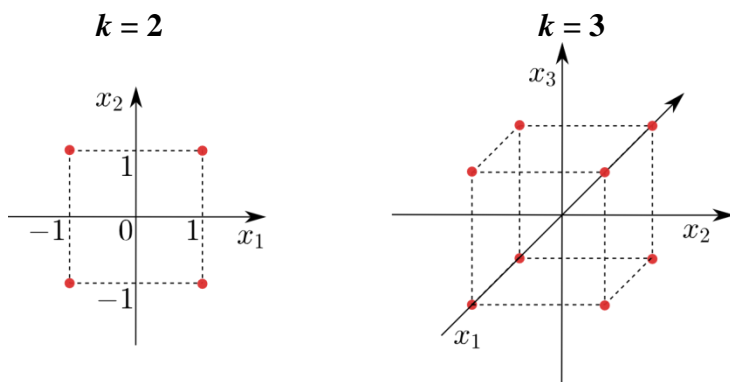
Body mají ležet tak, aby celkový zkoumaný rozsah parametrů byl pokud možno **rovnoměrně rozložen** a zmapován (srovnej příklad neplánovaný pokus).

Výpočetní postup má být pokud možno jednoduchý.

Když se dostatečně prokáže, že **lineární model je nedostačující**, má být snadno uskutečnitelné jeho **rozšíření na kvadratický model**.

9.3.1 PLÁNOVÁNÍ POKUSŮ U LINEÁRNÍHO MODELU (FAKTOROVÝ POKUS 2^k)

Nejrozšířenější metoda statistického plánování pokusů spočívá v tom, že každému **faktoru (proměnné) se přiřadí dvě hodnoty** a přihlédně se ke **všem možným kombinacím**. Pak se dostane 2^k experimentálních bodů, které tvoří pravidelný obrazec v n -rozměrném prostoru. Pro $k = 2$ (dvě nezávisle proměnné) je to čtverec, pro $k = 3$ krychle atd., viz obr. 22. Tato metoda je též někdy nazývána **Boxova-Wilsonova**.



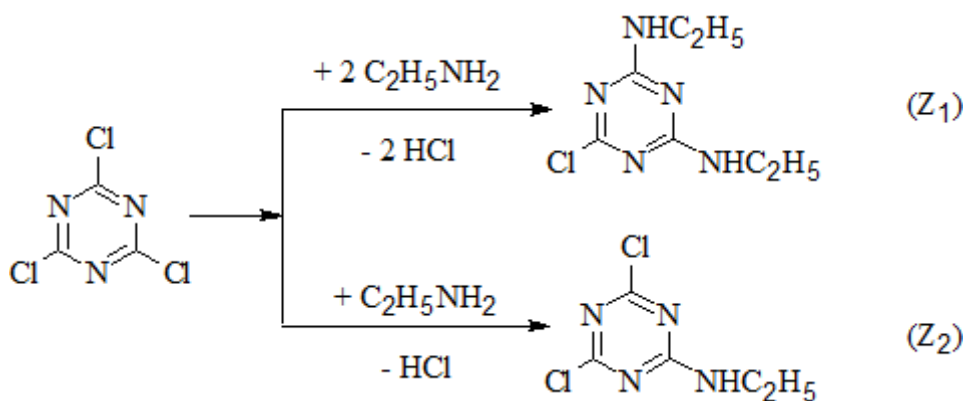
Obr. 22

Protože platí pro $k \geq 2$, že $2^k > k + 1$, tj. počet experimentálních bodů je větší než počet parametrů pro lineární model, stačí počet pokusů k odhadu parametrů např. metodou nejmenších čtverců. Na obr 22. Jsou čtyřmi event. osmi plnými kroužky označeny body možného faktorového pokusu, kdy závisle proměnné jsou funkcí dvou event. tří nezávisle proměnných. Postup výpočtu se značně zjednoduší, když za nezávisle proměnné x_i dosazujeme normované (transformované) veličiny tak, aby všechna x_i měla hodnotu -1 a $+1$. Normování provádíme dle vztahu

$$\frac{x_i - (x_i \pm \Delta)}{\Delta} = \mp 1$$

kde Δ je rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou x_i .

Příklad. Při výrobě herbicidu Simazinu reakcí kyanurchloridu s etylaminem ve vodné suspenzi vzniká jako nežádoucí vedlejší produkt dichloretylamintriazin podle schématu



Máme sestavit modelové rovnice pro výtěžek Simazinu (Z_1) a dichloroderivátu (Z_2) a s jejich pomocí zjistit optimální reakční podmínky. Podle předběžných pokusů se zjistilo, že průběh reakce ovlivňuje teplota T , reakční doba t a otáčky míchadla v .

Nejprve byl proveden faktorový pokus 2^3 v okolí bodu $T = 15^\circ\text{C}$, $t = 180$ min. a $v = 350$ min^{-1} . Bylo zvoleno $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, $\Delta t = 30$ min., $\Delta v = 50$ min^{-1} . Výsledky jsou v následující tabulce, kde byla provedena transformace a normování proměnných takto:

$$x_1 = (T - 15) / 5, x_2 = (t - 180) / 30, x_3 = (v - 350) / 50.$$

T [°C]	t [min]	v [min^{-1}]	x_1	x_2	x_3	Z_1 [%]	Z_2 [%]
20	210	400	1	1	1	75,1	19,5
20	210	300	1	1	-1	79,6	21,3
20	150	400	1	-1	1	83,2	19,6
20	150	300	1	-1	-1	81,9	19,4
10	210	400	-1	1	1	75,8	22,6
10	210	300	-1	1	-1	79,1	21,3
10	150	400	-1	-1	1	75,1	24,0
10	150	300	-1	-1	-1	77,0	25,3

Pro (Z_1) a (Z_2) můžeme podle lineárního regresního modelu (2) psát

$$Z_1 = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3$$

$$Z_2 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$$

Z metody nejmenších čtverců plynou hodnoty

$$a_0 = 78,35 \qquad b_0 = 21,625$$

$$a_1 = 1,60 \qquad b_1 = -1,675$$

$$a_2 = -0,95 \qquad b_2 = -0,45$$

$$a_3 = -1,05 \qquad b_3 = -0,20$$

s korelačními koeficienty $r_1 = 0,539$ a $r_2 = 0,720$. Tyto hodnoty jsou nízké a již z této skutečnosti plyne nevhodnost lineárního modelu. Výsledky by bylo nutno statisticky testovat, což přesahuje rámec předmětu. Nacházíme se zřejmě s experimentálními daty v blízkosti extrému nebo alespoň v oblasti, ve které skutečné závislosti Z_1 a Z_2 vykazují silné zakřivení. Proto je třeba model rozšířit na kvadratický. Znamená to tedy zvětšit počet experimentálních bodů a počítat parametry zase metodou nejmenších čtverců. Protože pro tři nezávisle proměnné je počet parametrů kvadratického modelu deset a stávající experiment obsahuje pouze osm pokusů, je nutné data z této problematiky rozšířit na více pokusů jak deset.

Bližší informace o plánování pokusů, modelech a statistickém plánování uvedené metody najdete v literatuře³.

9.3.2 STATISTICKÉ PLÁNOVÁNÍ MULTIVARIABILNÍHO SYSTÉMU

Faktorový pokus 2^n je vhodný pro řešení problémů, kde odezvy (závisle proměnné) jsou ovlivňovány malým počtem nezávisle proměnných, neboť pak přibývá exponenciálně počet pokusů. I jednoduché experimentální bádání ve vývojové laboratoři je ekonomicky velice náročné. Je nutné nalézt takové experimentální postupy, které by poskytly maximum informací při minimální ceně a námaze. V r. 1946 vědci **Plackett a Burman**¹⁰⁾ navrhli efektivní postup minimálního počtu pokusů v závislosti na počtu nezávisle proměnných, který byl vývojem zdokonalován. Nejprve byl navržen postup pro chování systému s počtem proměnných > 5 , a s postupem času i pro mnohem více proměnných (20 a více).

9.3.2.1 EXPERIMENTÁLNÍ STRATEGIE

Budeme studovat chemický či fyzikálněchemický děj a jeho chování. Nejprve **označíme** všechny možné a nemožné **proměnné, které mohou ovlivňovat studovaný děj**. Potom vybereme nebo zvolíme skutečně možné proměnné s fyzikálním smyslem, jako např. teplotu, tlak, koncentraci, čas, pH, viskozitu, nečistoty, přítomnost či nepřítomnost katalyzátoru apod. Závisle proměnné (odezvy) jsou pak výsledkem působení zvolených nezávisle proměnných buď z konkrétního modelu či podle nějaké aproximace. Závisle proměnné pak budeme měřit.

Počet nezávisle proměnných pak diktuje nejvhodnější typ plánování. Např. pro grafické zpracování v rovině máme jen dvě proměnné, v prostoru pak tři a dále již naše grafické představy končí. Faktorová analýza doporučuje maximálně 5 nezávisle proměnných, Plackett-Burman není omezen.

V prvním kroku určíme hranice nezávisle proměnných studovaného problému (např. na základě zkušeností, orientačních pokusů apod.). Spodní hranici (minimální hodnotu) označíme (–) nebo (–1) a horní hranici (maximální hodnotu) označíme (+) nebo (+1). Tyto hranice je nutné spolehlivě znát z prvních **orientačních pokusů**.

Ve druhém kroku podle předem připraveného experimentálního plánu budeme **studovat závisle proměnné pro různé kombinace hranic nezávisle proměnných**. Podle **Plackett-Burman**¹⁰⁾ je nejmenší počet variací (a tím i pokusů) o jeden vyšší, než je počet nezávisle proměnných, tj. n pokusů, $(k - 1)$ nezávisle proměnných. Číslo n není ledajaké, podle zákonů statistiky bude $n = 8, 12, 16, 20$ atd.

V dalších krocích napíšeme **návrh kombinací** ve tvaru matice – tedy experimentální plán. První řádek matic pro jednotlivá n je dán následující tabulkou.

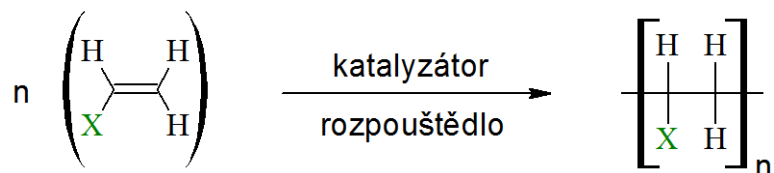
Počet pokusů n	První řádek pro proměnné x_i v hranicích + a –	Počet proměnných
8	+ + + – + – –	7
12	+ + – + + + – – + –	11
6	+ + + + – + – + + – – + – – –	15
20	+ + – – + + + + – + – + – – – – + + –	19

Další řádky matice vznikají **cyklicky rotací doleva nebo doprava**, až poslední řádek jsou samé –. Není-li v problému dostatečný počet nezávisle proměnných, zavedou se pro doplnění nové, tzv. slepé či modelové (náhradní – dummy). Ukázka matice pro počet proměnných 7 (pokusů 8) je v následující tabulce.

Pokus	Nezávisle proměnné x_i	Závisle proměnné - měření
	1 2 3 4 5 6 7	
1	+ + + – + – –	
2	+ + – + – – +	
3	+ – + – – + +	
4	– + – – + + +	
5	+ – – + + + –	
6	– – + + + – +	
7	– + + + – + –	
8	– – – – – – –	

9.3.2.2. LINEÁRNÍ MODEL

Příklad. Předpokládejme následující polymerační reakci



Budeme studovat vliv nezávisle proměnných na molární hmotnost produktu. Molární hmotnost polymeru je měřena viskozimetricky.

Nezávisle proměnné (ovlivňující viskozitu) jsou:	hranice	
	spodní (-1)	horní (+1)
Teplota [°F]	0	32
Nosič katalyzátoru [%]	5	10
Konc. katalyzátoru [%]	0,2	0,4
Rozpouštědlo	techn.	p.a.
Dummy (slepá)	–	–
Míchání [ot·min ⁻¹]	100	500
Dummy (slepá)	–	–

Znamená to, že pro 7 nezávisle proměnných je nejbližší $n = 8$ (tedy osm pokusů), bylo nutno dodat dvě slepé proměnné. Získané výsledky měření jednotlivých pokusů jsou shrnuty v následující tabulce.

Pokus	Nezávisle proměnné x_i	Závisle proměnné Y Viskozita normovaná
	1 2 3 4 5 6 7	
1	+ + + - + - -	0,315
2	+ + - + - - +	0,336
3	+ - + - - + +	0,330
4	- + - - + + +	0,464
5	+ - - + + + -	0,322
6	- - + + + - +	0,507
7	- + + + - + -	0,482
8	- - - - - - -	0,463

Výsledky odezvy lze již nyní statisticky zpracovat a vyhodnotit z nich závěry. Je možné stanovit intervaly spolehlivosti, směrodatné odchylky, těsnost proložení atd. a kriticky vyslovit závěry. Pro statistické vyhodnocení budeme předpokládat lineární model

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^7 a_i x_i$$

Pro daný problém je výhodné provést normování nezávisle podle vztahu

$$X_i = (2 \cdot (x_i - x_{\min})) / \Delta - 1 \quad \text{nebo} \quad X_i = 2 \cdot (x_i - x_{ip}) / \Delta$$

kde $x_{i\min}$ a $x_{i\max}$ je dolní a horní hodnota i -té nezávisle proměnné, $\Delta = x_{i\max} - x_{i\min}$, $x_{ip} = (x_{i\min} + x_{i\max}) / 2$. Potom např. pro $T = 32$ °F

$$X_1 = (2 \cdot (32 - 0) / 32 - 1 = +1 \text{ atd.}$$

Lineární regresií metodou nejmenších čtverců modelu

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_6x_6$$

se získá

$$Y = 0,402 - 0,0765X_1 - 0,003X_2 + 0,006X_3 + 0,009X_4 - 0,003X_6$$

kde $X_1 = (T-16)/16$, $X_2 = (W_2 - 7,5)/2,5$, $X_3 = (W_3 - 3)/0,1$, $X_4 = \bar{T} - 1$, $X_6 = (N - 300)/200$

Protože nezávisle proměnné jsou normovány, absolutní člen modelu znamená průměrnou hodnotu odezvy (měřené viskozity). Navíc porovnáním lineárních koeficientů lze okamžitě zjistit, který parametr nejvíce ovlivňuje odezvu a jaký vliv mají ostatní. Tedy v našem případě největší vliv na polymeraci má teplota. Vztah z lineární regrese pro hodnotu Y umožňuje též prognózu Y pro libovolné podmínky proměnných v daných měřených intervalech. Např. pro zvolené proměnné teplotu 25 °F nosič 8 %, katalyzátor 0,3 %, rozpouštědlo technické a míchání 500 ot·min⁻¹, to znamená $X_1 = 0,56$, $X_2 = 0,2$, $X_3 = 0$, $X_4 = -1$, $X_5 = +1$ se dostane $Y = 0,346$.

9.3.3 PLÁNOVÁNÍ POKUSŮ PRO MULTIVARIABILNÍ SYSTÉMY – ROZŠÍŘENÉ METODY

S cílem získání více pokusů pro věrohodné výsledky jsou většinou popsány modifikace základních postupů plánování pokusů popsaných v předchozích kapitolách.

Přidá-li se k mezním hodnotám **normovaných nezávisle proměnných -1 a +1 ještě hodnota střední, tj. 0**, pak lze využít **faktorový pokus 3^k**. Potom např. pro $k = 2$, tedy x_1 a x_2 bude nutno proměřit 9 pokusů podle následujícího schématu.

x_1	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
x_2	-1	-1	-1	0	0	0	+1	+1	+1

Z toho je vidět, že tento způsob plánování by stačil i pro popis modelu kvadratickou funkcí.

S využitím střední hodnoty počítá i plánování dle **Box-Behnken**¹²⁾. Tato metoda využívá již mnohem více pokusů, tak např. pro $k = 3$ je nutno změřit 15 pokusů, pro $k = 4$ již 27, pro $k = 7$ pak 62 pokusů. Podrobný rozpis nebude uváděn, je např. v původní literatuře.

Podobný program využití experimentů pro spolehlivé stanovení věrohodných parametrů navrhuje Rechtschaffer.

10. ŘEŠENÉ PŘÍKLADY PRO FORMULACI PROBLÉMU

Příklad 1 (míchání roztoků). Ideálně míchaná nádrž opatřená přepadem obsahuje stálý objem V [dm³] roztoku o počáteční koncentraci c_1 [mol·dm⁻³]. V čase $t = 0$ [s] do ní začneme dodávat stálou objemovou rychlostí v [dm³·s⁻¹] roztok o koncentraci c_2 [mol·dm⁻³]. Jaký je časový průběh koncentrace $c(t)$ vystupujícího roztoku.

Řešení. Z látkové bilance vyplývá, že molové množství vstupující za čas dt je rovno molovému množství vystupujícímu a akumulujícímu za čas dt . Zdroj je nulový (bez chemické reakce). Tento fakt lze matematicky formulovat

$$v \cdot c_2 \cdot dt = v \cdot c(t) \cdot dt + V \cdot dc(t)$$

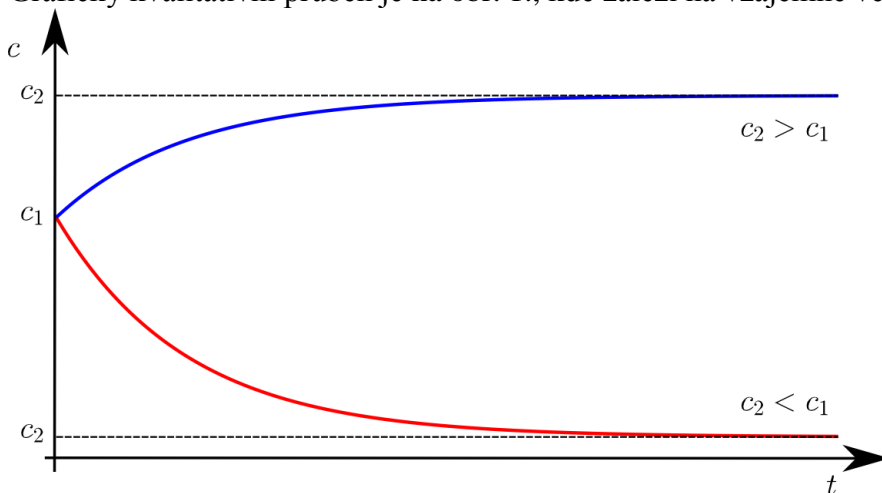
To je diferenciální rovnice řešitelná separací. Po úpravě dostaneme

$$\int_{c_1}^c \frac{dc}{c_2 - c} = \frac{v}{V} \cdot \int_0^t dt$$

a po integraci

$$c = c_2 + (c_1 - c_2) \cdot e^{-\frac{v}{V}t}$$

Grafický kvalitativní průběh je na obr. 1., kde záleží na vzájemné velikosti c_1 a c_2 .

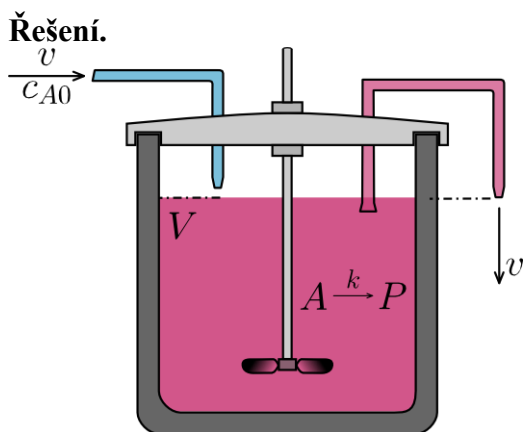


Obr. 1

Příklad 2 (průtokový ideálně míchaný reaktor – koncentrace se nemění s místem v reaktoru). V průtočném ideálně míchaném reaktoru probíhá reakce $A \rightarrow P$, která se při konstantní teplotě řídí kinetickou rovnicí

$$-\frac{dc_A}{dt} = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot c_A^{1,5} \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Vypočítejte objem reaktoru, v němž bude při nástřiku $v = 20$ dm³·h⁻¹ reakční komponenty A o počáteční koncentraci $c_{A0} = 2$ mol·dm⁻³ dosaženo stupně přeměny $x = 0,8$, viz obr.2



Obr. 2 Průtokový ideálně míchaný reaktor

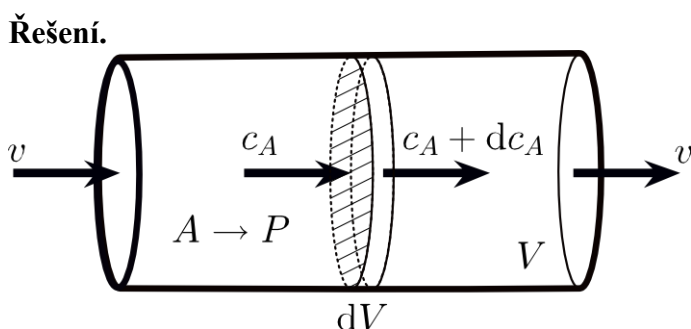
Z látkové bilance: vstup + zdroj = akumulace + výstup pro vstupní reakční komponentu A musí platit v ustáleném stavu za čas dt (akumulace je nulová)

$$v \cdot c_{A0} \cdot dt - V \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot c_A^{1,5} \cdot dt = v \cdot c_A \cdot dt$$

Hodnota c_A je dána stupněm přeměny $x = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$ a po dosazení lze vypočítat hledaný objem V

$$V = \frac{v \cdot x}{c_{A0}^{0,5} \cdot (1 - x)^{1,5}} = \frac{20}{3600 \cdot 0,8} = \frac{20}{20,5 \cdot (1 - 0,8)^{1,5}} = 100,39 \text{ dm}^3$$

Příklad 3 (trubkový reaktor s pístovým tokem). Vypočítejte potřebný objem trubkového reaktoru s pístovým tokem, v němž probíhá reakce $A \rightarrow P$, popsaná v předchozím příkladu, aby v něm při stejném nástřikovém objemu a počáteční koncentraci bylo dosaženo stejného stupně přeměny, viz obr. 3



obr. 3 Trubkový reaktor

V ustáleném stavu musí platit pro element objemu dV látková bilance (akumulace je nulová)

$$v \cdot c_A - dV \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot c_A^{1,5} = v(c_A + dc_A)$$

Je to diferenciální rovnice a separací se dostane

$$-\frac{dc_A}{c_A^{1,5}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-4}}{v} \cdot dV$$

a po integraci se získá

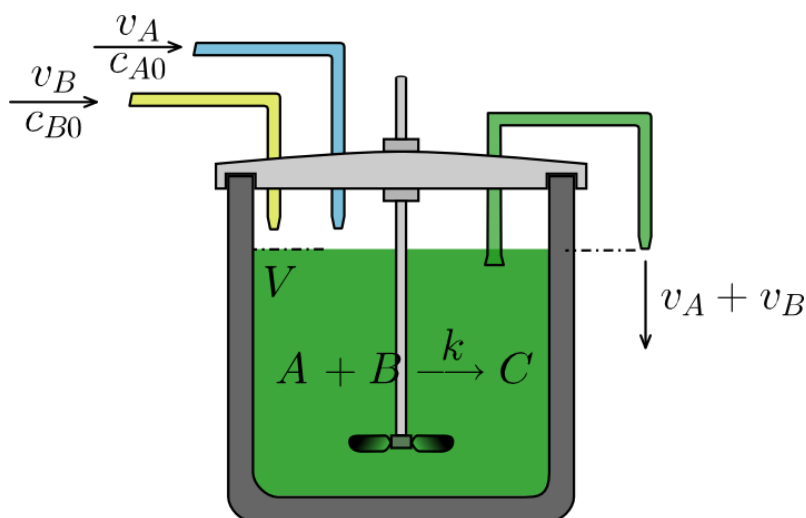
$$V = 2v \cdot \frac{c_A^{-0,5} - c_{A0}^{-0,5}}{3,5 \cdot 10^{-4}}$$

a pomocí stupně přeměny x

$$V = 2v \cdot c_{A0}^{-0,5} \cdot \frac{(1-x)^{-0,5} - 1}{3,5 \cdot 10^{-4}}$$

Po číselném dosazení je objem trubkového reaktoru $V = 27,72 \text{ dm}^3$. K dosažení stejného stupně přeměny je v reaktoru s pístovým tokem **zapotřebí menšího objemu** než u vsádkového reaktoru.

Příklad 4 (průtokový ideálně míchaný reaktor). Do ideálně míchaného průtočného reaktoru objemu $V \text{ [dm}^3\text{]}$ vtékají konstantní objemovou rychlostí v_A a $v_B \text{ [dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ výchozí reakční komponenty A a B o koncentraci c_{A0} a $c_{B0} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$ a z reaktoru přepadem vytéká konstantní objemovou rychlostí $v \text{ [dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ reakční směs. Výsledkem je vytvoření ustáleného stavu. Popište tento ustálený stav pro reakci druhého řádu za konstantní teploty $A + B \rightarrow C$, viz obr. 4



Obr. 4 Průtokový ideálně míchaný reaktor

Řešení.

V ustáleném stavu musí platit lákové bilance pro všechny tři reakční komponenty (akumulace za ustáleného stavu je nulová).

$$\begin{aligned} \text{látka A:} \quad & v_A \cdot c_{A0} \cdot dt - V \cdot k \cdot c_A \cdot c_B \cdot dt = (v_A + v_B) \cdot c_A \cdot dt \\ \text{látka B:} \quad & v_B \cdot c_{B0} \cdot dt - V \cdot k \cdot c_A \cdot c_B \cdot dt = (v_A + v_B) \cdot c_B \cdot dt \\ \text{látka C:} \quad & V \cdot k \cdot c_A \cdot c_B \cdot dt = (v_A + v_B) \cdot c_C \cdot dt \end{aligned}$$

kde c_A , c_B , c_C jsou molární koncentrace reakčních komponent A, B, C v ustáleném stavu. To je tedy soustava tří nelineárních rovnic pro neznámé koncentrace c_A , c_B , c_C .

Soustava je poměrně jednoduchá a není třeba numerické řešení. Postupnou eliminací komponent B a C se získá soustava kvadratických rovnic

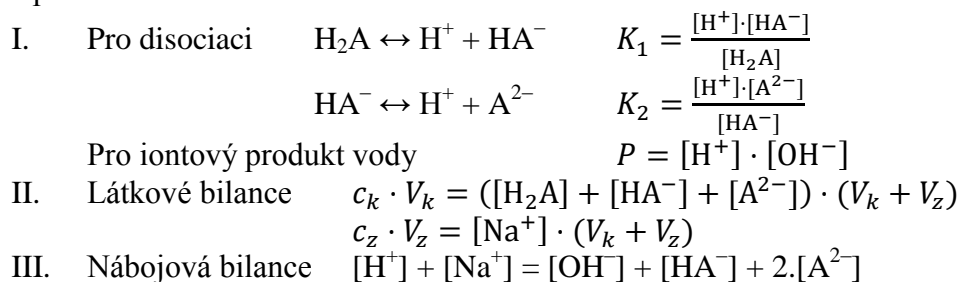
$$\begin{aligned} c_A^2 + c_A \cdot \left(\frac{v_B \cdot c_{B0} - v_A \cdot c_{A0}}{v_A + v_B} + \frac{v_A + v_B}{k \cdot V} \right) - \frac{v_A \cdot c_{A0}}{k \cdot V} &= 0 \\ c_B^2 + c_B \cdot \left(-\frac{v_B \cdot c_{B0} - v_A \cdot c_{A0}}{v_A + v_B} + \frac{v_A + v_B}{k \cdot V} \right) - \frac{v_B \cdot c_{B0}}{k \cdot V} &= 0 \\ c_C^2 + c_C \cdot \left(\frac{v_B \cdot c_{B0} + v_A \cdot c_{A0}}{v_A + v_B} + \frac{v_A + v_B}{k \cdot V} \right) + \frac{v_A \cdot v_B \cdot c_{A0} \cdot c_{B0}}{(v_A + v_B)^2} &= 0 \end{aligned}$$

Kořeny těchto rovnic s fyzikálním smyslem jsou řešením uvedeného problému. Stačí ovšem vyřešit jednu kvadratickou rovnici (např. první) a ostatní neznámé reakční komponenty dopočítat ze vztahů typu koncentrace–koncentrace.

$$c_B = \frac{v_A \cdot c_{A0}}{k \cdot V \cdot c_A} - \frac{v_A + v_B}{k \cdot V}, \quad c_C = \frac{v_A \cdot c_{A0}}{v_A + v_B} - c_A$$

Příklad 5 (acidobazické rovnováhy). Popište acidobazickou titrační křivku pro titraci slabé dvojsytné kyseliny o koncentraci c_k a počátečním objemu V_k silnou zásadou (NaOH) o koncentraci c_z objemem V_z .

Řešení. Pro acidobazickou rovnováhu platí obecný matematický postup, a to použití podmínek I. II. a III. druhu.



Jde o řešení soustavy šesti nelineárních rovnic pro neznámé $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{HA}^-]$ a $[\text{A}^{2-}]$ pro libovolné c_z , c_k , V_z , V_k . Pro závislost pH na V_z je nutno všechny ostatní neznámé eliminovat a tak dostaneme implicitní vztah

$$[\text{H}^+] + \frac{c_z \cdot V_z}{V_k + V_z} - \frac{P}{[\text{H}^+]} - c_k \cdot V_k \cdot \frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 2\right)}{V_k + V_z} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}} = 0$$

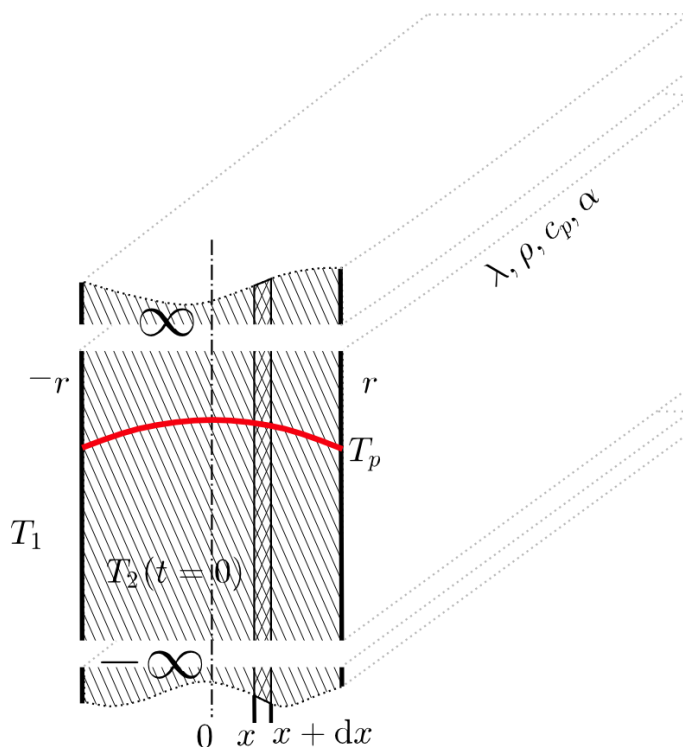
Konkrétní průběh $[\text{H}^+]$ event. pH na V_z závisí na číselných hodnotách c_z , c_k , P , V_k , K_1 a K_2 . Pak je nutné řešit uvedenou algebraickou rovnici pro neznámou $[\text{H}^+]$ pro každé V_z . Je ovšem možné lehce uvedený vztah převést na inverzní funkci $V_z = f([\text{H}^+])$ a počítat tak jednoduše funkční závislost tak, aby výpočet měl fyzikální smysl.

$$V_z = \left\{ \frac{c_k \cdot V_k \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 2\right)}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}} + \frac{P}{[\text{H}^+]} - V_k \cdot [\text{H}^+] \right\} / \left([\text{H}^+] + c_z - \frac{P}{[\text{H}^+]} \right)$$

Výpočet závisí na správné volbě v tomto případě výpočtu nezávisle proměnné $[H^+]$ tak, aby pro dané zadané parametry měla fyzikální smysl.

Příklad 6 (vedení tepla). Popište vedení tepla v nekonečné desce. Ideový námět: deska má původně všude stejnou teplotu T_2 [K] a v čase $t = 0$ [s] ji ponoříme do promíchávané lázně o teplotě $T_1 < T_2$. Známe tloušťku desky $2r$ [cm], její tepelnou vodivost λ [$J \cdot cm \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$], hustotu ρ [$g \cdot cm^{-3}$], specifickou tepelnou kapacitu c_p při konstantním tlaku [$J \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$], koeficient přestupu tepla α z desky do kapaliny [$J \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$], to vše v odpovídajících jednotkách v SI.

Řešení. Při vedení tepla napříč deskou je závisle proměnná teplota T funkcí místa x v desce a času t . Souřadnici x měříme od středu desky v rovině kolmé k povrchu desky (směr tloušťky desky). Rozložení teplot podél tloušťky desky $2r$ bude symetrické, proto stačí řešit pouze polovinu desky, tj. souřadnice pro střed tloušťky desky je $x = 0$, viz obr.5.



Obr.5

V desce vymezíme hranolek o výšce dx a ploše základny S . Během každého časového intervalu musí platit tepelná bilance

vstupující teplo = vystupující teplo + akumulované teplo (zdroj je nulový)

$$-\lambda \cdot S \cdot dt \cdot \frac{\partial T(x, t)}{\partial x_t} = -\lambda \cdot S \cdot dt \cdot \frac{\partial T(x + dx, t)}{\partial x_t} + c_p \cdot \rho \cdot S \cdot dx \cdot dT$$

Úpravou dostaneme II. Fourierův zákon ve tvaru

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_x = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)$$

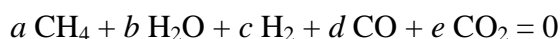
což je vlastně parciální diferenciální rovnice s nezávisle proměnnými t a x (jen jeden směr). K jejímu řešení je nutno přidat počáteční a okrajové podmínky. Počáteční podmínka je jednoduchá, neboť $T(x, t=0) = T_2$ pro všechna $x \in \langle -r, r \rangle$. Okrajové podmínky je nutno formulovat pro plochy v $x = 0$ a $x = r$. Pro $x = 0$ z důvodu symetrie je v každém čase $(\partial T/\partial x)_t = 0$, pro $x = r$ platí pro tepelný tok plochou

$$-\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x=r} = \alpha \cdot (T_p - T_1)$$

kde T_p je teplota povrchu, T_1 je teplota okolí, pro $x = -r$ by byla okrajová podmínka stejná až na znaménko. Řešení je tedy výpočet teploty v libovolném čase a v libovolném místě.

Příklad 7 (rovnováha a bilance). Plynný systém v rovnováze má pět složek: metan, vodní páru, vodík, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Uveďte některé možné kombinace rovnovah.

Řešení. Ideový námět problému: předpokládejme sumární reakci



Pak můžeme psát pro jednotlivé prvky látkové bilance

$$\text{pro C: } a + d + e = 0$$

$$\text{pro H: } 4a + 2b + 2c = 0$$

$$\text{pro O: } b + d + 2e = 0$$

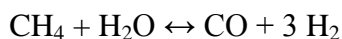
Získali jsme tak soustavu tří rovnic pro pět neznámých a, b, c, d, e , tedy dvě z nich můžeme libovolně volit. Volíme-li např. d a e , pak

$$a = -d - e$$

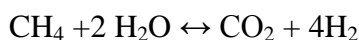
$$b = -d - 2e$$

$$c = 3d + 4e$$

Je-li např. $d = -1, e = 0$, pak $a = 1, b = 1, c = -3$ a tedy rovnovážná reakce je



nebo např. $d = 0, e = -1$, pak $a = 1, b = 2, c = -4$ a tedy rovnovážná reakce je



Příklad 8 (parciální molární objemy – bez interpolace). Zjistěte parciální molární objemy $\text{H}_2\text{O}(1)$ a $\text{H}_2\text{SO}_4(2)$ pro hmotnostní zlomek $w_1 = 0,2$ numerickou derivací z následujícího tabelárních dat

w_2	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$1/\rho_s[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	1,003	0,929	0,869	0,813	0,759	0,705

Řešení. Pro binární směs $\text{H}_2\text{O}(1)$ a $\text{H}_2\text{SO}_4(2)$ platí pro extenzivní vlastnost (objem směsi V_s [cm^3]) Eulerova věta za konstantního tlaku a teploty

$$V_s = n_1 \cdot \bar{v}_1 + n_2 \cdot \bar{v}_2 \quad (1)$$

kde n_1 a n_2 jsou počty molů H_2O a H_2SO_4 v roztoku, \bar{v}_1 a \bar{v}_2 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] jsou parciální molární objemy H_2O a H_2SO_4 daného roztoku (závisí na složení). Protože experimentální měření hustoty je přesnější než měření objemu a platí pro hustotu ρ a hmotnostní zlomky w_i jsou dány vztahy (m_i a m_s jsou hmotnosti jednotlivých komponent v roztoku)

$$\rho = m_s/V_s \quad \text{a} \quad w_i = m_i/m_s \quad (2) \text{ a } (3)$$

můžeme vztah (1) přepsat na tvar

$$\frac{1}{\rho_s} = w_1 \cdot \left(\frac{\bar{v}_1}{M_1} - \frac{\bar{v}_2}{M_2} \right) + \frac{\bar{v}_2}{M_2} \quad (4)$$

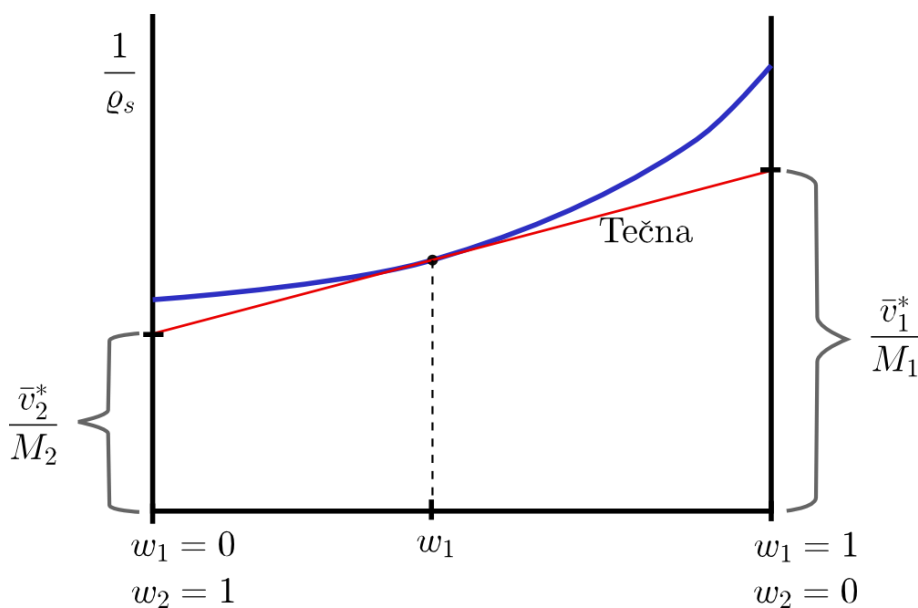
kde M_1 a M_2 jsou molekulové hmotnosti [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] H_2O a H_2SO_4 . Vztah (4) je základní závislostí pro stanovení \bar{v}_1 a \bar{v}_2 za konstantního tlaku a teploty pro různá složení roztoku. Hodnoty parciálních objemů pro různá složení se určí pomocí tečen křivek (4). Pro tečny křivky $1/\rho_s$ proti w_1 můžeme napsat

$$(1/\rho_s)_{\text{tečny}} = w_1 \cdot (\bar{v}_1^*/M_1 - \bar{v}_2^*/M_2) + \bar{v}_2^*/M_2 \quad (5)$$

$$\left(\frac{1}{\rho_s} \right)_{\text{tečny}} = w_1 \cdot \left(\frac{\bar{v}_1^*}{M_1} - \frac{\bar{v}_2^*}{M_2} \right) + \frac{\bar{v}_2^*}{M_2} \quad (5a)$$

Hodnoty \bar{v}_1^* a \bar{v}_2^* pro libovolné složení se určí z hodnot úseků, které tečna vytíná na ose koordinát pro $w_1 = 0$ a $w_1 = 1$, viz obr. 6 Pak tedy ze závislosti (5a) platí

$$\bar{v}_1^* = M_1 \cdot \left(\frac{1}{\rho_s} \right)_{\text{úsek tečny } w_1 = 1} \quad \bar{v}_2^* = M_2 \cdot \left(\frac{1}{\rho_s} \right)_{\text{úsek tečny } w_1 = 0} \quad (6)$$



Obr. 6

Musíme tedy určit rovnici tečny pro $w_1 = 0,2$. Směrnici tečny vypočítáme numerickou derivací (buď dvoubodovou nebo tříbodovou) v bodě $w_1 = 0,2$

$$Sm = \left(\frac{d \frac{1}{\rho_s}}{dw_1} \right)_{w_1=0,2} = \frac{0,813 - 0,869}{0,1} = -0,56 \text{ nebo}$$

$$Sm = \left(\frac{d\frac{1}{\rho_s}}{dw_1} \right)_{w_1=0,2} = \frac{-3 \cdot 0,869 + 4 \cdot 0,813 - 0,759}{0,2} = -0,57.$$

Potom rovnice tečny je

$$(1/\rho_s)_{\text{tečny}} = 0,869 - 0,56 \cdot (w_1 - 0,2) \text{ nebo}$$

$$(1/\rho_s)_{\text{tečny}} = 0,869 - 0,57 \cdot (w_1 - 0,2)$$

Z toho úsek pro $w_1 = 1$

pro $w_1 = 0$

$$(1/\rho_s)_{\text{úsek}} = 0,421 \text{ nebo } 0,413$$

$$(1/\rho_s)_{\text{úsek}} = 0,981 \text{ nebo } 0,983$$

Podle vztahů (6)

$$\bar{v}_1^* = 18,00 \cdot 0,981 = 17,658 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{v}_2^* = 98,07 \cdot 0,421 = 41,290 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

nebo

$$\bar{v}_1^* = 18,00 \cdot 0,983 = 17,694 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{v}_2^* = 98,07 \cdot 0,413 = 40,500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Příklad 9 (parciální molární objemy s interpolací). Zjistěte parciální molární objemy H_2O (1) a H_2SO_4 (2) pro $w_1 = 0,15$ z dat příkladu 8.

Řešení. Tento problém nemá data pro $w_1 = 0,15$, je tedy nutno provést nejprve numerickou interpolaci tabelárních dat polynomem, vypočítat žádanou hodnotu $1/\rho_s$ pro $w = 0,15$ a tímto bodem k interpolačnímu polynomu vypočítat rovnici tečny. V tomto případě lze směrnici tečny počítat jednoduše analyticky derivací polynomu.

V tabulce jsou data uvedena pro ekvidistantní krok hmotnostního zlomku w , lze použít Newtonovu první interpolační formuli s krokem $\Delta w = 0,1$ a podle požadované přesnosti použít např. kvadratickou nebo kubickou aproximaci. Z uvedených dat tedy vypočítáme příslušné diference a dosadíme do Newtonovy formule pro krok $h = 0,1$ – polynom kubický

$$\frac{1}{\rho_s} = 1,003 - 0,074 \cdot \frac{0,074 \cdot w_1}{0,1} + 0,014 \cdot \frac{w_1(w_1-0,1)}{2 \cdot 0,01} - 0,01 \cdot \frac{w_1 \cdot (w_1-0,1) \cdot (w_1-0,2)}{6 \cdot 0,001},$$

tedy Newtonův interpolační polynom třetího stupně s uzlovými body 0, 0,1, 0,2, 0,3

$$1/\rho_s = 1,003 - 0,843 \cdot w_1 + 1,2 \cdot w_1^2 - 1,667 \cdot w_1^3$$

Derivací polynomu podle w_1 vypočítáme směrnici tečny

$$Sm = \left(\frac{d\frac{1}{\rho_s}}{dw_1} \right) = -0,843 + 2,4 \cdot w_1 - 5 \cdot w_1^2$$

Nyní napíšeme rovnici tečny v bodě $w_1 = 0,15$

$$\left(\frac{1}{\rho_s} \right)_{w_1=0,15} = 0,8979 \text{ a } Sm_{w_1=0,15} = -0,5955 \text{ a tedy rovnice tečny je}$$

$$(1/\rho_s)_{\text{tečny}} = 0,8979 - [0,5955 \cdot (w_1 - 0,15)]$$

Z toho úsek pro $w_1 = 1$ je 0,3917 a pro $w_1 = 0$ je 0,9872. Potom opět podle vztahu

(6)

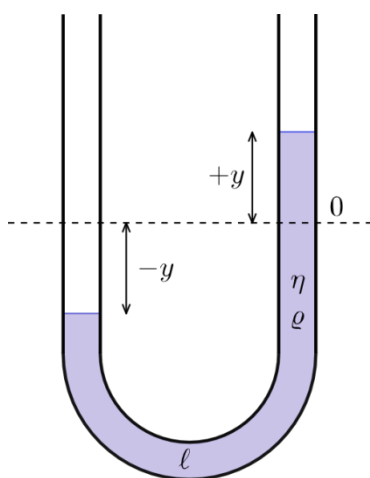
$$\bar{v}_1^* = 18,00 \cdot 0,9872 = 17,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{v}_2^* = 98,07 \cdot 0,3917 = 38,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Příklad 10 (Bernoulliho rovnice). K U-manometru o celkové délce kapaliny (vody) 1 m připojil student takový přetlak, že podle jeho názoru se nemohlo „nic stát“. Stalo se?

Data: délka sloupce kapaliny 1 m, hustota $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, dynamická viskozita $\eta = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, vnitřní poloměr trubky $r = 0,005 \text{ m}$, gravitační zrychlení $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, měřený přetlak $\Delta p = 3 \text{ kPa}$ (30 cm vodního sloupce).

Řešení. Náhlá změna tlaku uvede sloupec kapaliny v trubici do pohybu podle pohybové rovnice $F = m \cdot a$ (Newtonova síla). Označme rovnovážnou hladinu na začátku (v klidu) jako počátek souřadnic, výšku vychýleného sloupce y (viz obr.7)



Obr. 7

Na sloupec kapaliny působí tři síly: síla tlaková (vlivem Δp) rovna $\pi r^2 \Delta p$, síla hydrostatického tlaku rovna $-2y\pi r^2 \rho g$ a síla tření rovna $-8\pi \eta l \cdot dy/dt$. Jejich suma se musí rovnat síle Newtonově $\pi r^2 l \rho \cdot d^2 y/dt^2$, takže

$$\pi r^2 l \rho \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = \pi r^2 \Delta p - 2y\pi r^2 \rho g - 8\pi \eta l \cdot \frac{dy}{dt}$$

Úpravou a substitucí, kde $b = \frac{4\eta}{r^2 \rho}$ (koeficient útlumu), $\omega_0^2 = \frac{2g}{l}$ a $P = \frac{\Delta p}{l\rho}$, dostaneme

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + 2b \cdot \frac{dy}{dt} + \omega_0^2 \cdot y = P$$

Je to diferenciální rovnice druhého řádu s konstantními koeficienty nehomogenní. Její řešení je dáno součtem řešení homogenní rovnice (bez pravé strany) a partikulárního integrálu

$$y = y_h + p(t)$$

$$\text{Charakteristická rovnice je } \alpha^2 + 2b \cdot \alpha + \omega_0^2 = 0$$

s kořeny $\alpha_{1,2} = -b \pm \sqrt{b^2 - \omega_0^2}$ a řešení homogenní rovnice je pak dáno výrazem

$$y_h = C_1 \cdot \exp(\alpha_1 \cdot t) + C_2 \cdot \exp(\alpha_2 \cdot t)$$

kde C_1 a C_2 jsou integrační konstanty, které se vypočítají z počátečních podmínek.

Nyní záleží na tom, jestli jsou kořeny charakteristické rovnice reálné nebo komplexní. Protože $b = 0,16 \text{ s}^{-1}$, $\omega_0^2 = 20 \text{ s}^{-2}$ a $P = 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, jsou $\alpha_{1,2}$ komplexní. Řešení homogenní rovnice podle Moivreovy věty pak můžeme napsat ve tvaru

$$y_h = \left(A \cdot \sin \left(t \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2} \right) + B \cdot \cos \left(t \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2} \right) \right) \cdot e^{-b \cdot t}$$

Podle tvaru pravé strany diferenciální rovnice (konstanta P) provedeme odhad tvaru partikulárního integrálu

$$p(t) = Q \quad p'(t) = 0 \quad p''(t) = 0 \quad \text{a tedy}$$

$$0 + 2b \cdot 0 + \omega_0^2 \cdot Q = P$$

Z toho $Q = P/\omega_0^2$. Potom tedy obecné řešení je

$$y = \left(A \cdot \sin \left(t \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2} \right) + B \cdot \cos \left(t \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2} \right) \right) \cdot e^{-b \cdot t} + \frac{P}{\omega_0^2}$$

Integrační konstanty A a B zjistíme z počátečních podmínek, pro $t = 0$ je $y = 0$ a $dy/dt = 0$, tj.

$$B = -\frac{P}{\omega_0^2}, \quad A = -\frac{b \cdot P}{\omega_0^2 \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2}}$$

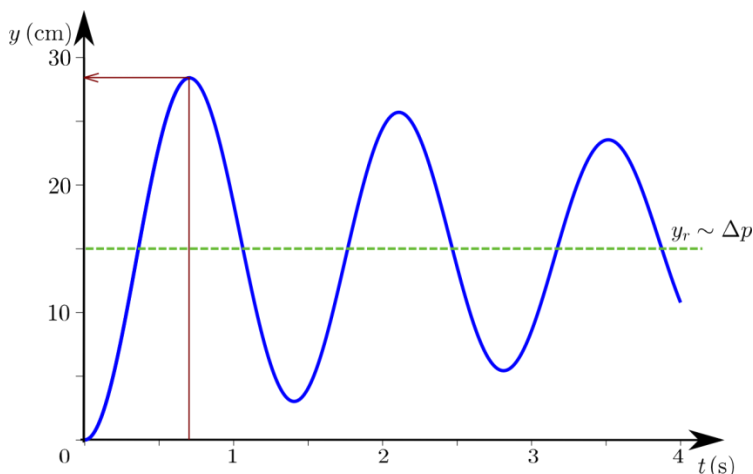
Výsledný vztah tedy je

$$y = \left(-\frac{b \cdot P}{\omega_0^2 \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2}} \cdot \sin \left(t \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2} \right) - \frac{P}{\omega_0^2} \cdot \cos \left(t \cdot \sqrt{\omega_0^2 - b^2} \right) \right) \cdot e^{-b \cdot t} + \frac{P}{\omega_0^2}$$

Je to tedy periodická funkce se snižující se amplitudou a nová rovnovážná poloha pro $t \rightarrow \infty$ je $y_\infty = P/\omega_0^2$, tj $y_\infty = \mathbf{15 \text{ cm}}$.

Nyní je nutno vypočítat maximální možnou výchylku y_{\max} . Tu určíme buď přímým výpočtem $y = f(t)$ a uspořádáme do tabulky nebo analyticky vyšetřením průběhu funkce s grafickým průběhem na obr. 8

t [s]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
y [cm]	0	1,4	5,5	11,2	17,5	23,1
t [s]	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1
y [cm]	27,0	28,4	27,2	23,6	18,5	



Obr. 8

Z tabulky a z grafu je vidět, že v čase $t = 0,7$ s je maximální hodnota $y_{\max} \sim 28,4$ cm, tedy překmit o více jak 13 cm. Nebude-li trubice dostatečně dlouhá, dojde k vylití kapaliny po necelé sekundě.

Poznámka. V případě, že charakteristická rovnice má kořeny reálné, nedojde k překmitu a „nemusí se“ nic nebezpečného stát“, nic nevyteče.

Příklad 11 (vícenásobná extrakce). Rozdělovací koeficient naftalenu mezi hexan a vodu $\alpha = 4700$. Původní koncentrace naftalenu v 1 dm^3 vody je $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a má být snížena na $3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ použitím nejvýše 10 cm^3 hexanu v jednom extrakčním kroku. Kolikrát je třeba extrakci opakovat?

Řešení. Pro každý krok musí platit látkové bilance, tedy

$$c_{0v} \cdot V_0 = c_{vi} \cdot V_0 + c_{hi} \cdot V_h \quad \text{a z definice} \quad \alpha = c_{hi}/c_{vi}$$

kde c_{0v} je počáteční koncentrace naftalenu ve vodě, c_{hi} a c_{vi} jsou koncentrace naftalenu v hexanu a ve vodě v i -tém kroku extrakce, V_0 a V_h jsou objemy vody a hexanu. Pro $i = 1$ se tedy získá soustava dvou rovnic pro neznámé c_{v1} a c_{h1} . Eliminací c_{h1} pak platí pro c_{v1}

$$c_{v1} = \frac{c_{0v}}{1 + \alpha \cdot \frac{V_h}{V_0}}$$

pro první krok extrakce. Pro n -tý krok se stejným postupem dostane

$$c_{vn} = \frac{c_{0v}}{\left(1 + \alpha \cdot \frac{V_h}{V_0}\right)^n}$$

Po číselném dosazení $c_{vn} < 0,003 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, tedy $30/(1 + 4700 \cdot 10/1000)^n < 0,003$ a po zlogaritmování $n > 2,38$, je tedy nutno extrakci provést **tříkrát**.

Příklad 12 (vícenásobná extrakce). Rozdělovací koeficient jodu mezi vodou a sirouhlíkem je $\alpha = 0,0017$. Kolikrát je třeba protřepat 1 dm^3 nasyceného roztoku jodu ve vodě vždy čerstvým podílem 50 cm^3 sirouhlíku, aby výsledná koncentrace jodu ve vodě byla $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$? Rozpustnost jodu ve vodě je při dané teplotě $0,3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Řešení. Opět musí pro každý krok platit látkové bilance, tedy

$$c_{0v} \cdot V_0 = c_{vi} \cdot V_0 + c_{si} \cdot V_s \quad \text{a z definice} \quad \alpha = c_{vi}/c_{si}$$

kde c_{0v} je počáteční koncentrace jodu ve vodě, c_{vi} a c_{si} jsou koncentrace jodu ve vodě a sirouhlíku v i -tém kroku extrakce, V_0 a V_s jsou objemy vody a sirouhlíku. Stejným postupem jako v předchozím příkladu se dostane vztah pro koncentraci jodu ve vodě po n -tém kroku extrakce c_{vn}

$$c_{vn} = \frac{c_{0v}}{\left(1 + \frac{V_s}{\alpha \cdot V_0}\right)^n}$$

Po číselném dosazení $0,3/(1 + (50/(1000 \cdot 0,0017)))^n = 10^{-6}$ a po zlogaritmování $n = 3,7$, tedy extrakci je nutno provést **čtyřikrát**.

Příklad 13 (opakovaná extrakce, omezené množství extrakčního činidla).

Rozdělovací koeficient látky mezi organickou a vodnou fází je $\alpha = 150$, celkový objem organické fáze $V_{oc} = 500 \text{ cm}^3$ a počáteční objem vodné fáze $V_{v0} = 1000 \text{ cm}^3$. Koncentrace ve vodné fázi má být snížena 10000 krát. Kolikrát je třeba extrakci opakovat?

Řešení. Označíme n počet extrakčních kroků, pak je-li definován rozdělovací koeficient $\alpha = c_{oi}/c_{vi}$, pak bilanční vztah pro první krok je

$$V_{v0} \cdot c_{v0} = c_{v1} \cdot \left(V_{oc} \cdot \frac{\alpha}{n} + V_{v0}\right)$$

a tedy

$$c_{v1} = \frac{c_{v0}}{1 + \frac{\alpha \cdot V_{oc}}{n \cdot V_{v0}}}$$

a pro n -tý krok

$$c_{vn} = \frac{c_{v0}}{\left(1 + \frac{\alpha \cdot V_{oc}}{n \cdot V_{v0}}\right)^n}$$

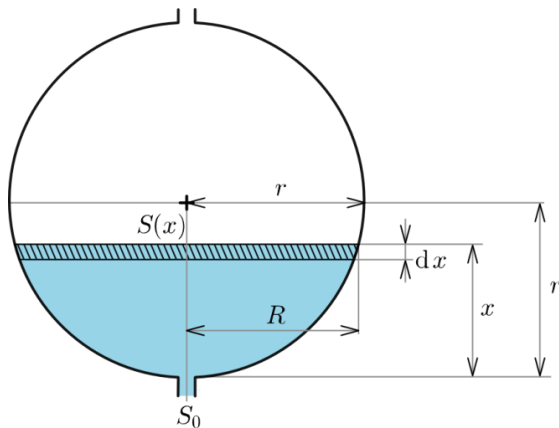
kde c_o a c_v jsou koncentrace látky v organické a vodné fázi, V_{oc}/n je objem extrakčního činidla v každém kroku. Po úpravě se získá transcendentní rovnice

$$\frac{c_{v0}}{c_{vn}} = \left(1 + \frac{\alpha \cdot V_{oc}}{n \cdot V_{v0}}\right)^n$$

Po číselném dosazení $10^4 = \left(1 + 150 \cdot 0,5/n\right)^n$ a numerickém řešení dostaneme $n = 2,76$. Extrakci je tedy nutno **tříkrát** opakovat s objemem extrakčního činidla $V_o = 166,6 \text{ cm}^3$.

Příklad 14 (výtok kapaliny z nádoby). Nádoba ve tvaru koule o poloměru 1 m je naplněná do poloviny kapalinou. Ve dně nádoby je otvor o průřezu $S_0 = 4 \text{ mm}^2$. Za jakou dobu po otevření otvoru klesne hladina kapaliny o polovinu poloměru, jestliže koeficient zúžení vytékajícího kapalinového proudu $a = 0,6$.

Řešení. Situace je znázorněna na obr. 9.



Obr. 9

Musí platit, že vytečený objem otvorem je roven úbytku objemu kapaliny za libovolný časový interval. Výtok kapaliny je dán Torricelliho vztahem, tedy

$$dV_{\text{výtok}} = dV_{\text{úbytek}}, \text{ tj. } a \cdot S_0 \cdot \sqrt{2gx} \cdot dt = -S(x) \cdot dx$$

kde pro okamžitý plošný průřez hladiny kapaliny $S(x)$ z geometrického názoru platí

$$S(x) = \pi \cdot R^2 = \pi(r^2 - (r-x)^2) = \pi \cdot (2rx - x^2)$$

Po dosazení za $S(x)$ do předchozí diferenciální rovnice a po separaci se dostane

$$\frac{\pi}{a \cdot S_0 \cdot \sqrt{2g}} \cdot (2r \cdot x^{1/2} - x^{3/2}) \cdot dx = -dt$$

a po integraci s počátečními podmínkami pro $t = 0$ je $x = r$ získáme časovou závislost výšky hladiny kapaliny v nádobě v implicitním tvaru

$$t = \frac{\pi \cdot x^{3/2}}{a \cdot S_0 \cdot \sqrt{2g}} \cdot \left(\frac{2}{5}x - \frac{4}{3}r \right) + \frac{14\pi \cdot r^{5/2}}{15a \cdot S_0 \cdot \sqrt{2g}}$$

Pro $x = r/2$ dostaneme

$$t = \frac{\pi r^{5/2} \cdot (28\sqrt{2} - 17)}{60a \cdot S_0 \cdot \sqrt{g}}$$

Pro dané hodnoty hladina klesla o polovinu původní hodnoty za $t = 8$ min a 18 s.

Příklad 15 (výtok kapaliny s přítokem). Do válcové nádrže se svislou osou o poloměru r přitéká stálou objemovou rychlostí v kapalina. V okamžiku, kdy je výška hladiny h_p , otevře se malý otvor o ploše S s výtokovým koeficientem a . Zjistěte časové chování výšky hladiny.

Řešení. Je to problém na objemovou bilanci, kdy vstupující objem za časový interval je roven odtoku objemu za stejný časový interval (Torricelliho vztah) a akumulovanému objemu

$$v \cdot dt = a \cdot S \sqrt{2gh} \cdot dt + \pi \cdot r^2 \cdot dh$$

což je diferenciální rovnice prvního řádu nelineární řešitelná separací. Ještě před řešením je zřejmé, že existuje rovnovážná výška hladiny kapaliny h_r , pro kterou platí (v čase $t \rightarrow \infty$) $dh/dt = 0$, tedy

$$h_r = \frac{v}{2ga^2S^2}$$

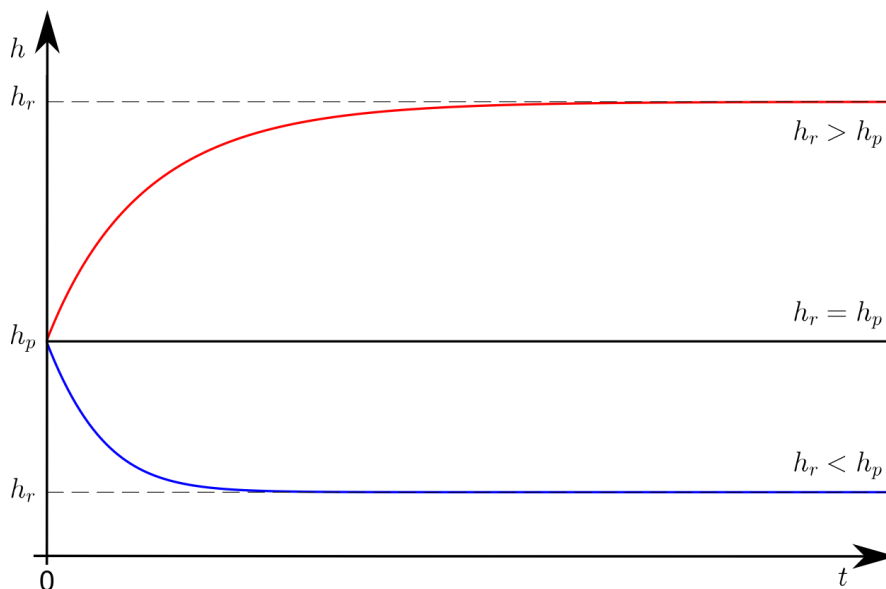
pro kterou může platit buď $h_r \geq h_p$ (přítok větší nebo rovný odtoku) nebo $h_r < h_p$ (přítok je menší než odtok. Po substituci $x^2 = 2gh$ a separaci dostaneme

$$\frac{x}{gSa(Sa - x)} dx \cdot v = -dt$$

Integrací v mezích o $t = 0$ do t a $h = h_p$ do h po resubstituci se získá implicitní závislost výšky h na čase

$$\frac{r^2}{Sag} \cdot \left(\sqrt{2gh_p} - \sqrt{2gh} \right) - \frac{vr^2}{Sa^2g} \cdot \ln \frac{\frac{v}{Sa} - \sqrt{2gh}}{\frac{v}{Sa} - \sqrt{2gh_p}} = t$$

Podrobnou analýzou průběhu této funkce zjistíme následující kvalitativní průběh výšky kapaliny h na čase, viz obr. 10.



Obr 10

Poznámka: Naformulovanou diferenciální rovnici lze převést následujícími substitucemi $H = \frac{h}{h_p}$, $U = \frac{v}{Sa\sqrt{2gh_p}}$, $\tau = \frac{S \cdot a \cdot t}{\pi r^2} \cdot \sqrt{\frac{g}{2h_p}}$ do bezrozměrného tvaru

$$d\tau = \frac{dH}{U - \sqrt{H}}$$

a po integraci v mezích $\tau = 0$ a $H = 1$ se dostane implicitní závislost H na τ

$$\tau = 1 - H - U \ln \frac{\sqrt{H} - U}{1 - U}$$

Pro $\tau \rightarrow \infty$ musí platit pro rovnovážnou výšku $h_r = U^2$, **je-li $U = 1$, výška se nemění, pro $U > 1$ se hladina zvyšuje, pro $U < 1$ klesá.**

Příklad 16 (sledování teploty na čase) Popište závislost reakční teploty T na čase t ve vsádkovém adiabatickém reaktoru.

Řešení. Tento problém náleží do adiabatické kalorimetrie. Vzhledem k tomu, že máme sledovat závislost teploty reakční směsi na čase, potřebujeme závislost koncentrace–čas (platící pro různá reakční schémata) převést na závislost teplota–čas. To lze provést následujícími úvahami. Předpokládejme platnost obecné stechiometrické rovnice

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \cdot I = 0 \quad (1)$$

kde r je počet reakčních komponent, ν_i je stechiometrický koeficient reakční komponenty I (pro výchozí komponenty je záporný). Musí platit entalpická bilance, a to **zdroj = akumulace** (vstup a výstup při adiabatickém ději jsou nulové). Pro entalpii H_s reagujících látek (zdroj) platí

$$H_s = \sum_{i=1}^r n_i(t) \cdot \bar{h}_i \quad (2)$$

kde $n_i(t)$ je aktuální látkové množství i -té reakční komponenty, $\bar{h}_i(p, T, n_i)$ je parciální molární entalpie i -té reakční komponenty. Pro diferenciál entalpie směsi pomocí Gibbs-Duhemovy věty se dostane

$$dH_s = \sum_{i=1}^r \bar{h}_i \cdot dn_i \quad (3)$$

Rovněž platí z definice molární tepelné kapacity za konstantního tlaku $C_{pi}(T)$ pro akumulaci (ohřev nebo ochlazení reakční směsi) vztah

$$dH_s = \sum_{i=1}^r n_i(t) \cdot C_{pi}(T) \cdot dT \quad (4)$$

Protože vše, co jde do termodynamického systému, je kladné (uzance) lze psát tepelnou bilanci

$$\sum_{i=1}^r \bar{h}_i \cdot dn_i = \sum_{i=1}^r n_i(t) \cdot C_{pi}(T) \cdot dT \quad (5)$$

Definujeme-li reakční rozsah $d\xi = dn_i/\nu_i$ pak integrací pro $\xi = 0$ až ξ a $n_i = n_{0i}$ až n_i se dostane

$$n_i = n_{0i} + \nu_i \cdot \xi \quad (6)$$

a po dosazení do vztahu (5) se získá

$$-d\xi \cdot \sum_{i=1}^r \nu_i \cdot \bar{h}_i = \sum_{i=1}^r C_{pi}(T) \cdot (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) \cdot dT \quad (7)$$

To je diferenciální rovnice, jejímž řešením je závislost ξ na teplotě T . Nás však zajímá závislost teploty T na čase t . Proto musíme znát konkrétní závislost ξ na čase pro libovolný reakční mechanismus a potom vyřešit eliminací ξ v rovnici (7) závislost teploty na čase.

Nejprve zavedeme zjednodušení. Předpokládejme, že pro konkrétní reakci je

- 1) Reakční objem konstantní
- 2) Celková tepelná kapacita reakční směsi je konstantní $\sum_{i=1}^r C_{pi} \cdot (n_{0i} + \nu_i \cdot \xi) = C$
- 3) $\sum_{i=1}^r \nu_i \cdot \bar{h}_i = \Delta H_r$ – tepelné zabarvení reakce nezávislé na teplotě.

Potom výraz (7) lze jednoduše psát po dělení dt

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{C}{\Delta H_r} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Pro reakci I. řádu $A \xrightarrow{k} P$ s rychlostní konstantou k (I)

$$\text{platí } \frac{d\xi}{dt} = k \cdot (n_{0A} - \xi) \quad (9)$$

kde n_{0A} je počáteční látkové množství reakční komponenty a k je rychlostní konstanta závislá na teplotě podle Arrheniovy rovnice

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (10)$$

kde A je frekvenční faktor a E aktivační energie. Po dosazení výrazu (9) do (8) pomocí vztahu (10) se dostane

$$A \cdot e^{-E/RT} \cdot (n_{0A} - \xi) = -\frac{C}{\Delta H_r} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (11)$$

Dosadíme-li do vztahu (11) za ξ po integraci diferenciální rovnice (9), získáme finální diferenciální rovnici ve tvaru

$$n_{0A} \cdot A \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-A \cdot e^{-E/RT} \cdot t} = -\frac{C}{\Delta H_r} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

kteřou lze řešit pouze numerickou metodou při znalosti A , E , C a ΔH_r .

Je-li změna teploty malá, rychlostní konstanta k se s teplotou prakticky nemění a tedy po zjednodušení vztahu (12) a separaci proměnných se získá

$$k \cdot e^{-kt} \cdot dt = -\frac{C}{\Delta H_r \cdot n_{0A}} \cdot dT \quad (13)$$

a integrací, kdy pro $t = 0$ je $T = T_0$ se získá výsledná závislost teploty na čase pro reakci I. řádu (I)

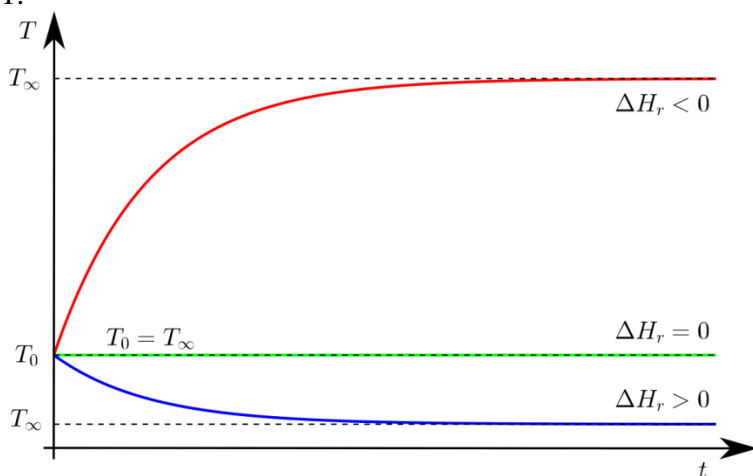
$$T = T_0 - \frac{\Delta H_r \cdot n_{0A}}{C} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (14)$$

V čase $t \rightarrow \infty$ je teplota $T_\infty = T_0 - \Delta H_r \cdot n_{0A}/C$ (rovnovážná teplota) a pak dosazením do vztahu (14) platí pro výslednou závislost reakční teploty na čase ve vsádkovém adiabatickém reaktoru pro reakci I. řádu

$$T = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (15)$$

Z tohoto výrazu můžeme nelineární nebo lineární (po transformaci) regresi stanovit potřebné parametry k , T_0 event. T_∞ .

Kvalitativní průběh možných závislostí teploty na čase podle vztahu (15) je na obr.11.



Obr. 11

Obdobným postupem získáme závislost reakční teploty na čase ve vsádkovém adiabatickém reaktoru pro reakci II. řádu s rychlostní konstantou k



Pro počáteční koncentrace látek A a B $a = b$ se získá

$$T = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot \frac{a \cdot k \cdot t}{1 + a \cdot k \cdot t} \quad (16)$$

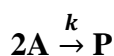
a pro $a \neq b$

$$T = T_0 + (T_\infty - T_0) \cdot \frac{1 - e^{-k \cdot t \cdot (b-a)}}{1 - \frac{a}{b} e^{-k \cdot t \cdot (b-a)}} \quad (17)$$

Z nich můžeme opět určovat neznámé parametry buď lineární nebo nelineární regresí.

Sledování reakční teploty na čase je jedna z mnoha experimentálních metod pro studium kinetiky chemických reakcí ve vsádkových adiabatických reaktorech. Konkrétní výpočty se statistickým vyhodnocením budou uvedeny v další kapitole.

Příklad 17 (sledování reakcí pomocí časové změny tlaku za konstantního objemu a teploty). Ve vsádkovém reaktoru o objemu V probíhá reakce s reakčními komponentami v plynné fázi



Zjistěte časovou závislost tlaku p při konstantním objemu a teplotě T za předpokladu ideálního chování reakční směsi.

Řešení. Musí platit diferenciální kinetické rovnice

$$-\frac{dn_A}{2V \cdot dt} = \frac{dn_P}{V \cdot dt} = k \cdot \frac{n_A^2}{V^2} \quad (1)$$

kde n_A a n_P jsou aktuální látková množství látek A a P, n_{A0} počáteční látkové množství A.

Z nich pro látkové bilance platí

$$(n_{A0} - n_A)/2 = n_P \quad (2)$$

Integrací diferenciální rovnice (1) dostaneme

$$n_A = \frac{n_{A0}}{1 + 2 \cdot k \cdot t \cdot n_{A0}/V} \quad (3)$$

S použitím Daltonova zákona o tlacích pro celkový tlak p reakční směsi platí

$$p(t) = (n_A + n_P) \cdot \frac{RT}{V} \quad (4)$$

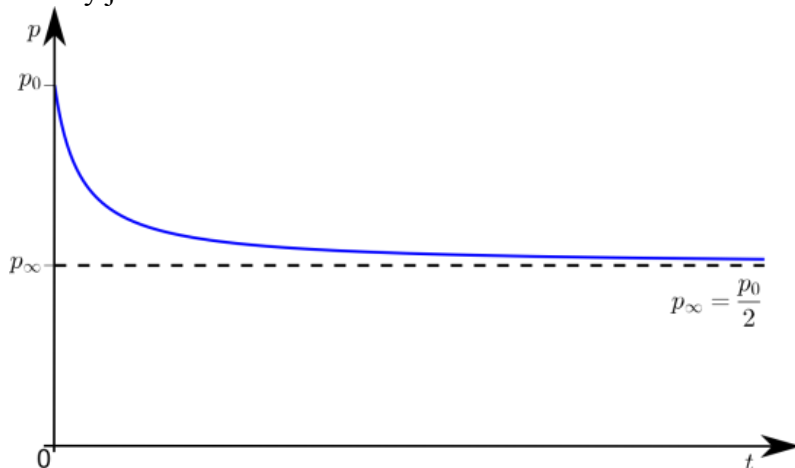
Po dosazení ze vztahů (2) a (3) do (4) dostaneme pro časovou závislost tlaku $p(t)$

$$p(t) = p_0 \cdot \frac{1 + k \cdot t \cdot n_{A0}/V}{1 + 2k \cdot t \cdot n_{A0}/V} \quad (5)$$

Z této závislosti lze stanovit nelineární regresi rychlostní konstantu k nebo po transformaci z lineární regrese

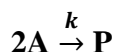
$$Z = \frac{p_0 - p(t)}{2p(t) - p_\infty} = \frac{k \cdot t \cdot n_{A0}}{V} \quad (6)$$

Tlak během reakce logicky klesá (ubývá látkové množství) na hodnotu $p_\infty = p_0/2$. Schematicky je časová závislost tlaku znázorněna na obr. 12.



Obr 12.

Příklad 18 (sledování reakcí pomocí časové změny objemu za konstantního tlaku a teploty). Ve vsádkovém reaktoru za konstantního tlaku p a teploty T probíhá reakce s reakčními komponentami v plynné fázi



Zjistěte časovou závislost objemu V za konstantního tlaku a teploty za předpokladu ideálního chování reakční směsi. (Obr. 13)

Řešení. Opět musí platit vztahy (1) a (2) z předchozího příkladu. Pro celkový objem reakční směsi $V(t)$ měnící se s časem musí za předpokladu ideálního chování platit Amagatův zákon o objemech

$$V(t) = (n_{A0} + n_A) \cdot \frac{RT}{2p} \quad (7)$$

Po dosazení vztahu (7) do diferenciální rovnice (1) z předchozího příkladu dostaneme diferenciální rovnici

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{4kp}{RT} \cdot \frac{n_A^2}{n_{A0} + n_A} \quad (8)$$

Po separaci a integraci dostaneme implicitní závislost látkového množství n_A na čase

$$\frac{n_{A0}}{n_A} - 1 + \ln \frac{n_{A0}}{n_A} = \frac{4kp}{RT} \cdot t \quad (9)$$

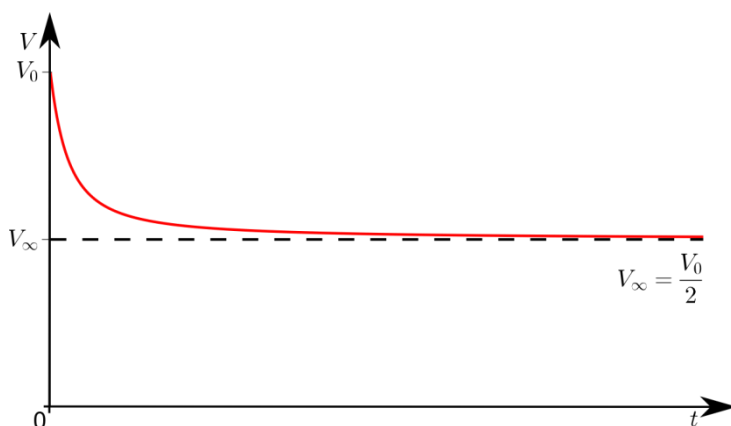
Dosadíme-li do vztahu (9) za n_A ze vztahu (7), získáme implicitní vztah objemu V na čase

$$2 \cdot \frac{n_{A0} - \frac{pV(t)}{RT}}{\frac{2pV(t)}{RT} - n_{A0}} - \ln \left(\frac{2pV(t)}{n_{A0} \cdot RT} - 1 \right) = \frac{4kp}{RT} \cdot t \quad (10)$$

Protože pro uvedenou reakci platí, že $V_\infty = V_0/2$, pak po dosazení do vztahu (10) dostaneme

$$\frac{2V_\infty - V(t)}{V(t) - V_\infty} - \ln \left(\frac{V(t)}{V_\infty} - 1 \right) = \frac{4kn_{A0}}{V_0} \cdot t \quad (11)$$

Lineární regresí lze získat rychlostní konstantu k .



Obr. 13

Příklad 19 (izochorická reakce v plynné fázi ve vsádkovém reaktoru) Pro reakci

$A + B \xrightarrow{k} C$ za konstantního objemu V_0 a teploty vypočítejte závislost objemu na čase a navrhnete způsob stanovení rychlostní konstanty k .

Řešení. Konstantní objem V_0 podle Amagatova zákona je roven

$$V_0 = (n_{A0} + n_{B0} + n_{C0})RT/p_0 \quad (1)$$

Pak lze psát pro uvedenou reakci systém diferenciálních kinetických rovnic

$$-\frac{dn_A}{V_0 dt} = -\frac{dn_B}{V_0 dt} = \frac{dn_C}{V_0 dt} = k \cdot \frac{n_A}{V_0} \cdot \frac{n_B}{V_0} \quad (2)$$

Pro látková množství tak platí relace

$$n_B = n_{B0} - n_{A0} + n_A \quad (3a)$$

$$n_C = n_{C0} + n_{A0} - n_A \quad (3b)$$

Podle Daltonova zákona pro celkový tlak reakční směsi pak platí

$$p_t = (n_A + n_B + n_C)RT/V_0 = (n_A + n_{B0} + n_{C0})RT/V_0 \quad (4)$$

kde n_{A0} , n_{B0} a n_{C0} jsou počáteční látková množství reakčních komponent A, B a C.

Závislost n_A na čase lze vypočítat vyřešením diferenciální rovnice (2), tedy

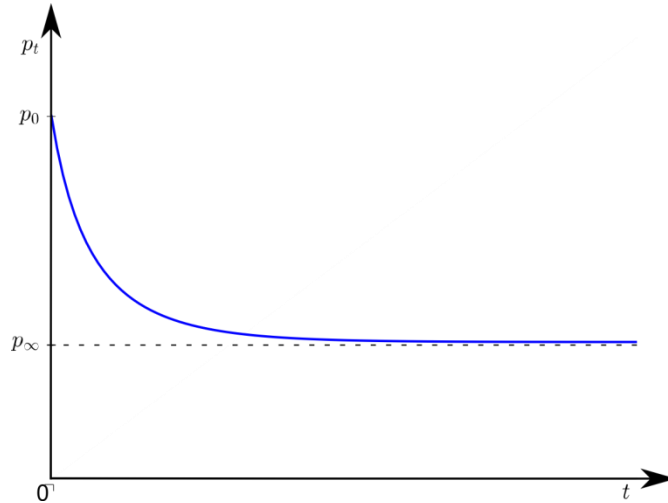
$$-\frac{dn_A}{dt} = k \cdot n_A \cdot \frac{n_{B0} - n_{A0} + n_A}{V_0} \quad (5)$$

Po separaci a rozkladem na parciální zlomky a integrací (za podmínky $n_{B0} \neq n_{A0}$) se dostane

$$n_A = \frac{n_{A0} \cdot (n_{B0} - n_{A0}) \cdot e^{-\frac{k}{V_0} \cdot (n_{B0} - n_{A0}) \cdot t}}{n_{B0} - n_{A0} \cdot e^{-\frac{k}{V_0} \cdot (n_{B0} - n_{A0}) \cdot t}} \quad (6)$$

Dosazením vztahu (6) do (4) se získá explicitní závislost celkového tlaku reakční směsi na čase (viz obr.14)

$$p_t = \frac{n_{B0} \cdot \left(p_0 - \frac{n_{A0}RT}{V_0}\right) \cdot e^{-\frac{k}{V_0} \cdot (n_{B0} - n_{A0}) \cdot t} - n_{A0} \cdot \left(p_0 - \frac{n_{B0}RT}{V_0}\right)}{n_{B0} - n_{A0} \cdot e^{-\frac{k}{V_0} \cdot (n_{B0} - n_{A0}) \cdot t}} \quad (7)$$



Obr. 14

Z experimentálních měření lze stanovit rychlostní konstantu k buď nelineární regrese nebo transformací a jednoduchou úpravou regrese lineární.

$$Y = \ln \left[\frac{n_{B0} \cdot p_t + n_{A0} \left(p_0 - \frac{n_{B0}RT}{V_0}\right)}{n_{A0} \cdot p_t + n_{B0} \left(p_0 - \frac{n_{A0}RT}{V_0}\right)} \right] = \frac{-kt}{V_0} \cdot (n_{B0} - n_{A0}) \quad (8)$$

Vynesením Y proti času se získá přímka se směrnici $= \frac{-k}{V_0} \cdot (n_{B0} - n_{A0})$.

Příklad 20 (izobarická reakce v plynné fázi ve vsádkovém reaktoru).

Pro reakci $A + B \xrightarrow{k} C$ za konstantní teploty a tlaku p_0 , pro který podle Daltonova zákona musí platit

$$p_0 = (n_{A0} + n_{B0} + n_{C0})RT/V_0 \quad (9)$$

kde n_{A0} , n_{B0} a n_{C0} jsou počáteční látková množství reakčních komponent A, B a C. Podle Amagatova zákona platí pro celkový objem V_t na čase

$$V_t = (n_A + n_{B0} + n_{C0})RT/p_0 \quad (10)$$

Z toho

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{p_0}{RT} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Po dosazení do diferenciální rovnice (2) pomocí (3) a (1) se dostane

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{p_0 \cdot k}{RT} \cdot \frac{\left[V - (n_{B_0} + n_{C_0}) \frac{RT}{p_0}\right] \cdot \left[V - (n_{A_0} + n_{C_0}) \frac{RT}{p_0}\right]}{V} \quad (11)$$

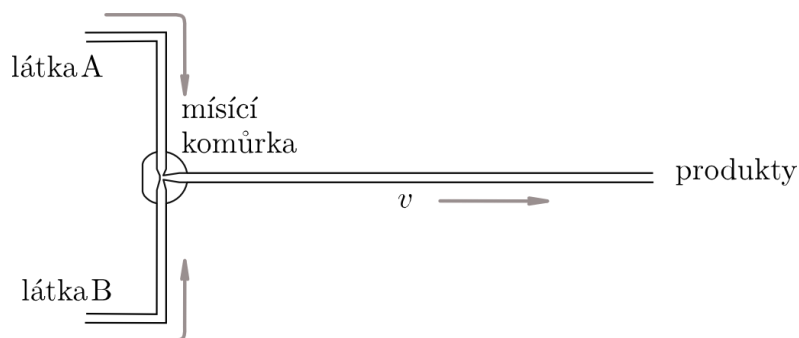
To je diferenciální rovnice řešitelná separací po integraci rozkladem na parciální zlomky, řešením je implicitní závislost objem-čas ve tvaru

$$Y = -(n_{B_0} + n_{C_0}) \cdot \ln \frac{V - (n_{B_0} + n_{C_0}) \frac{RT}{p_0}}{V_0 - (n_{B_0} + n_{C_0}) \frac{RT}{p_0}} + (n_{A_0} + n_{C_0}) \cdot \ln \frac{V - (n_{A_0} + n_{C_0}) \frac{RT}{p_0}}{V_0 - (n_{A_0} + n_{C_0}) \frac{RT}{p_0}} = \frac{(n_{B_0} - n_{A_0}) \cdot k \cdot p_0}{RT} t \quad (12)$$

To je v souřadnicích Y proti času přímka se směrnicí $\frac{(n_{B_0} - n_{A_0}) \cdot k \cdot p_0}{RT}$, ze které lze stanovit rychlostní konstantu k .

Příklad 21 Průtokový reaktor s pístovým tokem se spektrofotometrickou indikací.

Ideový námět: Umělé vytvoření ustáleného stavu reakce v průtokovém reaktoru s pístovým tokem navrhli Hartridge a Roughton¹³⁾. Princip je znázorněn na obr. 15



Obr. 15

Dva roztoky reagujících látek vtékají konstantní definovanou průtokovou rychlostí do mísící komůrky K a takto smíšený roztok protéká rychlostí v v měřicí trubici T o konstantním průměru. V měřicí trubici dojde k vytvoření umělého ustáleného stavu v každém místě trubice a reakční stupeň je závislý na délkové souřadnici (na poloze) lze jej udržovat libovolně dlouho. Za předpokladu spektrofotometrické indikace koncentrací reakčních komponent pak matematické zpracování závisí na tom, jaká je vzájemná poloha světelného paprsku a měřicí trubice. V podstatě lze studium průtokového reaktoru s pístovým tokem rozdělit na dva typy, a to: reaktor se světelným paprskem **kolmým ke směru toku** reakční směsi v měřicí trubici a reaktor se světelným paprskem **koaxiálním se směrem toku** reakční směsi v měřicí trubici.

Výhodou těchto reaktorů je velmi krátká doba smíšení vstupních reakčních komponent, která závisí na typu mísící komůrky a je většinou kratší než 1 ms, což umožňuje sledovat velmi rychlé reakce.

Řešení. Průtokové uspořádání s indikací kolmou ke směru toku.

Pro jakoukoli reakci lze obecnou časovou závislost koncentrace c_i i -té reakční komponenty napsat ve tvaru

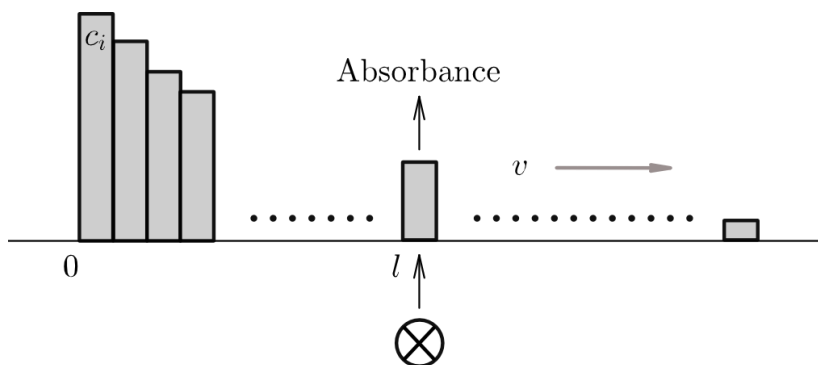
$$c_i = f_i(a_i, k_j, t) \quad (1)$$

kde a_i jsou počáteční koncentrace, k_j rychlostní konstanta a t čas od okamžiku smíšení.

Pro měřenou fyzikální veličinu Y , která je lineárně závislá na koncentracích reagujících látek a má aditivní vlastnost (např. absorbance), pak platí

$$Y = \sum_i c_i \cdot \kappa_i \quad (2)$$

kde κ_i je konstanta úměrnosti. V průtokovém reaktoru je reakčním časem doba, kterou potřebuje reakční směs k překonání vzdálenosti l mezi místem míšení a místem měření při průtokové rychlosti v za ustáleného toku, tedy podílem l/v , viz schéma na obr. 16.



Obr. 16

Pak pro veličinu Y lze psát

$$Y = \sum_i \kappa_i \cdot f_i(a_i, k_j, l/v) \quad (3)$$

a z experimentálních měření konkrétní reakce lze s použitím výpočetní techniky určovat neznámé parametry.

Pro reakci II. řádu (kineticky určující) s rychlostní konstantou k a počátečními koncentracemi a a b reakčních komponent A a B



a substitucí $n = \frac{z_A \cdot a}{z_B \cdot b}$ po integraci diferenciálních kinetických rovnic, dostaneme pro aktuální koncentrace [I] jednotlivých reakčních komponent následující časové závislosti

$$\begin{aligned} [A] &= a \cdot \frac{1-n}{e^{z_B b \cdot k(1-n)t} - n} = f_A \\ [B] &= b \cdot (1-n) \cdot \frac{e^{z_B b \cdot k(1-n)t}}{e^{z_B b \cdot k(1-n)t} - n} = f_B \\ [D] &= \frac{z_A}{z_B} \cdot [C] = n \cdot a \cdot \frac{e^{z_B b \cdot k(1-n)t} - 1}{e^{z_B b \cdot k(1-n)t} - n} = f_D \end{aligned} \quad (4)$$

Pro průtokový reaktor s pístovým tokem s indikací kolmou ke směru toku platí pro čas

$$t = \frac{l}{v} \quad (5)$$

Předpokládejme, že sledovanou veličinou bude absorbance reakční směsi. Potom musí platit, že $A_0 = \sum_i a_i \cdot \kappa_i$ (absorbance v čase $t = 0$, tj. v okamžiku smíšení) a $A_\infty = \sum_i c_{i\infty} \cdot \kappa_i$ (absorbance v rovnováze, tj. v čase $t \rightarrow \infty$) po dosazení ze závislostí (4) do vztahu (3) s použitím vztahu (5)

pro $n > 1$

$$A = \frac{(n-1)A_0 + n \cdot A_\infty \cdot (e^{z_B b \cdot k \cdot (n-1) \cdot l/v} - 1)}{n \cdot e^{z_B b \cdot k \cdot (n-1) \cdot l/v} - 1} \quad (6a)$$

pro $n < 1$

$$A = \frac{(1-n)A_0 + A_\infty \cdot (e^{z_B b \cdot k \cdot (1-n) \cdot l/v} - 1)}{e^{z_B b \cdot k \cdot (1-n) \cdot l/v} - 1} \quad (6b)$$

pro $n = 1$

$$A = \frac{A_0 + A_\infty \cdot z_B \cdot b \cdot k \cdot l/v}{1 + z_B \cdot b \cdot k \cdot l/v} \quad (6c)$$

Jsou-li roztoky reakčních komponent A a B nastříkovány např. injekčními stříkačkami o poloměru R_A a R_B s rychlostí posuvu pístů s do trubice o konstantním poloměru r , pak pro prakticky nestlačitelné kapaliny lze psát

$$(R_A^2 + R_B^2) \cdot s = r^2 \cdot v \quad (7)$$

a odtud je možno dosazovat do závislostí (6). Je-li např. $z_B = 1$, $n = 1$ a $R_A = R_B$, platí pro závislost A na s nebo l

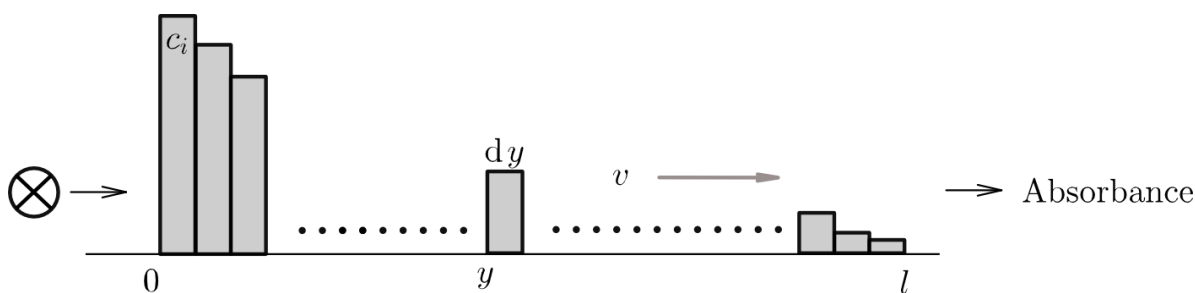
$$A = \frac{A_0 + A_\infty \cdot b \cdot k \cdot r^2 \cdot \frac{l}{2R^2} \cdot s}{1 + k \cdot r^2 \cdot \frac{l}{2R^2} \cdot s} \quad (8)$$

Příklad 22 (stejně jako příklad 20, **ale spektrofotometrická indikace paralelní se směrem toku** – Gerischer, Heim)¹⁴). Formulujte kvantitativně problematiku průtokového reaktoru s pístovým tokem s optickou indikací paralelní se směrem toku pro reakci II. řádu (I)

Řešení: Aktuální koncentrace reakčních komponent se mění podél reaktoru o délce l . „Stáří reakční směsi je dáno (jako v předchozím příkladu) průtokovou rychlostí v a místem y , platí tedy

$$c_i = f_i(a, b, k, y/v) \quad (1)$$

podle vztahů (4) z předchozího příkladu. Situace je schematicky znázorněna na následujícím obr. 17



Obr. 17

Pro měřenou absorbanci (lineárně závislou na koncentraci a s aditivní vlastností) v místě y pro délkový element dy musí platit

$$dA = \sum_i f_i(a_i, k, y/v) \cdot \varepsilon_i \cdot dy \quad (2)$$

kde ε_i je molární absorpční koeficient i -té reakční komponenty, ostatní symbolika je stejná jako u předchozího příkladu. Potom celková absorbance A je dána integrálem

$$A = \int_0^l \sum_i f_i(a_i, k, y/v) \cdot \varepsilon_i \cdot dy \quad (3)$$

To je obecný tvar závislosti A na libovolných nezávisle proměnných pro jakýkoli typ reakce.

Použití tohoto modelu předpokládá splnění následujících podmínek:

- 1) Musíme znát integrované tvary diferenciálních kinetických rovnic pro daný reakční mechanismus (f_i)
- 2) Musí být ustálený pístový tok v reaktoru
- 3) Musí být dokonale smíchány vstupní reakční komponenty v krátkém čase a v malém prostoru
- 4) Musí být splněna linearita a aditivita veličiny A
- 5) Musí být možnost měření hodnot veličin A_0 (tj. jako kdyby reakce neprobíhala) a A_∞ (tj. hodnotu A v rovnováze – úplná „proreagovanost“)

Pro reakci II. řádu (I) platí integrované vztahy (4) diferenciálních kinetických rovnic z předchozího příkladu. Po dosazení do vztahu (3) tohoto problému se integrací získají následující závislost pro definované $x = b k l/v$

pro $n > 1$

$$A_x = A_\infty + \frac{A_0 - A_\infty}{x} \cdot \ln\left(\frac{n - e^{-x \cdot (n-1)}}{n-1}\right) \quad (4a)$$

pro $n < 1$

$$A_x = \frac{1}{n} \cdot [A_\infty - (1 - n) \cdot A_0] + \frac{A_0 - A_\infty}{n \cdot x} \cdot \ln\left(\frac{e^{x \cdot (1-n)} - n}{1-n}\right) \quad (4b)$$

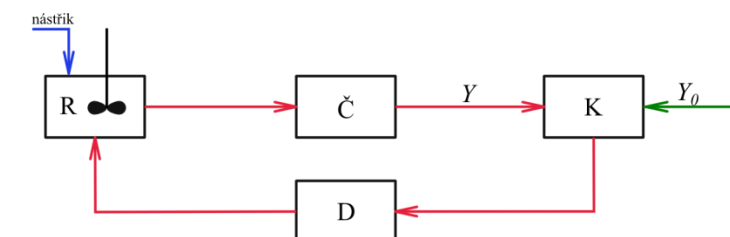
pro $n = 1$

$$A_x = A_\infty + \frac{A_0 - A_\infty}{x} \cdot \ln(1 + x) \quad (4c)$$

Je-li cílem popisu a používání této problematiky stanovení rychlostní konstanty k , potom je nutno buď řešit transcendentní rovnice (4) pro neznámou k pro jednotlivé hodnoty absorbance A_x nebo lépe použít metody nelineární regrese (viz příklady poslední kapitoly)

Příklad 23 (zpětnovazebný reaktor). Formulujte problematiku reaktoru řízeného zpětnou vazbou pro kineticky určující krok reakcí II. řádu. Ideový námět zpětnovazebného reaktoru: Nástřík jedné libovolné reakční komponenty nebo rozpouštědla do druhé reakční komponenty (reakční směsi) tak, aby indikovaná fyzikální veličina závislá na koncentracích reakčních komponent byla konstantní. Tento nástřík je prováděn automaticky pomocí zpětné vazby, která je určována vlastní kinetikou chemické reakce. Zjednodušeně řečeno např. co v reaktoru zreaguje je okamžitě doplňováno. Fyzikální veličinou mohou být např. absorbance, vodivost,

potenciál reakční směsi apod. Blokové schéma zpětnovazebného reaktoru je znázorněno na obr. 18



R ideálně míchaný reaktor
 Č čidlo
 K kompenzátor
 D dávkovač

Obr.18

Řešení. Ve zpětnovazebném reaktoru je udržována na konstantní hodnotě aditivní veličina Y (např. absorbance) lineárně závislá na koncentraci (platí i pro konstantní potenciál). Tento proces je zajišťován nástříkem reakční komponenty nebo dokonce všech. Musí tedy platit

$$\frac{dY}{dt} = 0 \quad (1)$$

$$\text{Je-li} \quad Y = \sum_{i=1}^r \frac{n_i(t) \cdot \kappa_i}{V_0 + \sum_{i=1}^r V_i(t)} \quad (2)$$

kde r je počet reakčních komponent, $n_i(t)$ je látkové množství i -té reakční komponenty, κ_i je koeficient úměrnosti i -té reakční komponenty, V_0 je počáteční objem, $V_i(t)$ je nástříkovaný objem i -té reakční komponenty. Po zderivování výrazu (2) pomocí vztahu (1) se dostane

$$Y_0 \cdot \sum_{i=1}^r \frac{dV_i}{dt} = \sum_{i=1}^r \kappa_i \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (3)$$

kde Y_0 je konstantní hodnota veličiny Y . Protože celková časová změna se rovná sumě dílčích časových změn (princip superpozice), můžeme psát

$$dn_i/dt = (dn_i/dt)_{\text{reakcí}} + (dn_i/dt)_{\text{nástříkem}} \quad (4)$$

Protože platí

$$(dn_i/dt)_{\text{nástříkem}} = c_i \cdot dV_i/dt \quad (5)$$

kde c_i je koncentrace nástříkované látky, pak dostaneme ze spojení vztahů (3), (4) a (5)

$$-\sum_{i=1}^r \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_{\text{reakcí}} \cdot \kappa_i = \sum_{i=1}^r (c_i \kappa_i - Y_0) \cdot \frac{dV_i}{dt} \quad (6)$$

Nyní bude záležet na reakčním schématu, tj. co dosadíme za reakční rychlost. Předpokládejme reakci se stechiometrickou rovnicí

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \cdot I = 0 \quad (7)$$

kde ν_i je stechiometrický koeficient i -té reakční komponenty I (ν_i je záporný pro výchozí reakční komponenty). Bude-li v reakčním systému (7) nejpomalejší krok I . řádu (nevratný) na každou reakční komponentu, pak podle zákona působení aktivních hmot můžeme psát

$$\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{reakcí}} = k \cdot v_i \cdot \prod_{j=1}^v \frac{n_j}{(V_0 + \sum_{i=1}^r V_i)^{v-1}} \quad (8)$$

kde k je rychlostní konstanta nejpomalejšího kroku a v je počet výchozích reakčních komponent. Dosazením výrazu (8) do vztahů (4) a (6) dostaneme soustavu diferenciálních rovnic

$$\frac{dn_i}{dt} = k \cdot v_i \cdot \prod_{j=1}^v \frac{n_j}{(V_0 + \sum_{i=1}^r V_i)^{v-1}} + c_i \cdot \frac{dV_i}{dt} \quad (9)$$

$$k \cdot v_i \cdot \prod_{j=1}^v \frac{n_j}{(V_0 + \sum_{i=1}^r V_i)^{v-1}} \cdot \sum_{i=1}^r (-\kappa_i \cdot v_i) = \sum_{i=1}^r (c_i \cdot \kappa_i - Y_0) \cdot \frac{dV_i}{dt} \quad (10)$$

Řešením této soustavy po eliminaci času dostaneme nejprve vztahy pro látková množství závislá na nastříkovaných objemech. Integrací pro $t = 0$, kdy $V_i = 0$ a $n_i = n_{ik}$ dostaneme

$$n_i = n_{ik} + c_i \cdot V_i + v_i \cdot \sum_{i=1}^r \alpha_i V_i \quad (11)$$

kde $\alpha_i = \frac{c_i \cdot \kappa_i - Y_0}{\kappa_i \cdot v_i}$. Z rovnice (10) pomocí vztahu (11) získáme jedinou diferenciální rovnici

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i \cdot \frac{dV_i}{dt} = k \prod_{j=1}^v \frac{n_{jk} + c_j \cdot V_j + v_j \cdot \sum_{i=1}^r \alpha_i \cdot V_i}{(V_0 + \sum_{i=1}^r V_i)^{v-1}} \quad (12)$$

Z modelu vyplývá, že největší počet nastříkovaných komponent může být r (tj. nástřik všech reakčních komponent). Protože jsme však získali jedinou diferenciální rovnici, můžeme nástřik $(r - 1)$ reakčních komponent libovolně volit. Nástřik r -té reakční komponenty je však řízen zpětnou vazbou splňující diferenciální rovnici (12). Řízený nástřik můžeme provádět např. tak, že mezi jednotlivými objemy bude platit následující vztah

$$V_i = K_i V_p \quad (13)$$

kde K_i je nezáporný koeficient ($K_p = 1$). Po dosazení vztahu (13) do rovnice (12) dostaneme diferenciální rovnici

$$\frac{dV_p}{dt} \cdot \sum_{i=1}^r \alpha_i \cdot K_i = k \prod_{j=1}^v \frac{n_{jk} + V_p \cdot (c_j \cdot K_j + v_j \cdot \sum_{i=1}^r \alpha_i \cdot K_i)}{(V_0 + V_p \cdot \sum_{i=1}^r K_i)^{v-1}} \quad (14)$$

Tuto diferenciální rovnici lze řešit separací. Následná integrace je závislá na konkrétních experimentálních podmínkách pro danou reakci. Dostaneme tak implicitní závislost nastříkovaného objemu V_p na čase. Statistickým vyhodnocením – nelineární regresi lze pak získat neznámé parametry.

Speciální případ nastane pro izolovanou reakci II. řádu $A + B \xrightarrow{k} C + D$ s nástřikem látky A do B, pro kterou bude platit $\kappa_A \neq 0$ a zároveň $\kappa_i = 0$ pro $i \neq A$. Znamená to, že v reakčním systému je pouze opticky aktivní látka A. Pak ze vztahu (11) lze psát

$$\alpha_A = c_A - \frac{Y_0}{\kappa_A}, \quad n_A = n_{A0} + \frac{Y_0}{\kappa_A} \cdot V_A, \quad n_B = n_{B0} - \left(c_A - \frac{Y_0}{\kappa_A}\right) V_A, \\ \frac{n_{A0}}{V_0} = \frac{Y_0}{\kappa_A} = \text{konstantní koncentrace látky A}, \quad , (11a,b,c)$$

Dosazením ze vztahů (11a,b,c) do diferenciální rovnice (12) dostaneme jednoduchou diferenciální rovnici řešitelnou separací

$$\left(c_A - \frac{Y_0}{\kappa_A}\right) \cdot \frac{dV_A}{dt} = k \cdot \frac{n_{A0}}{V_0} \cdot \left[n_{B0} - \left(c_A - \frac{Y_0}{\kappa_A}\right) V_A\right] \quad (12a)$$

a po integraci

$$V_A = \frac{n_{B0}}{c_A - \frac{Y_0}{\kappa_A}} \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t \cdot n_{A0}/V_0}\right) \quad (15)$$

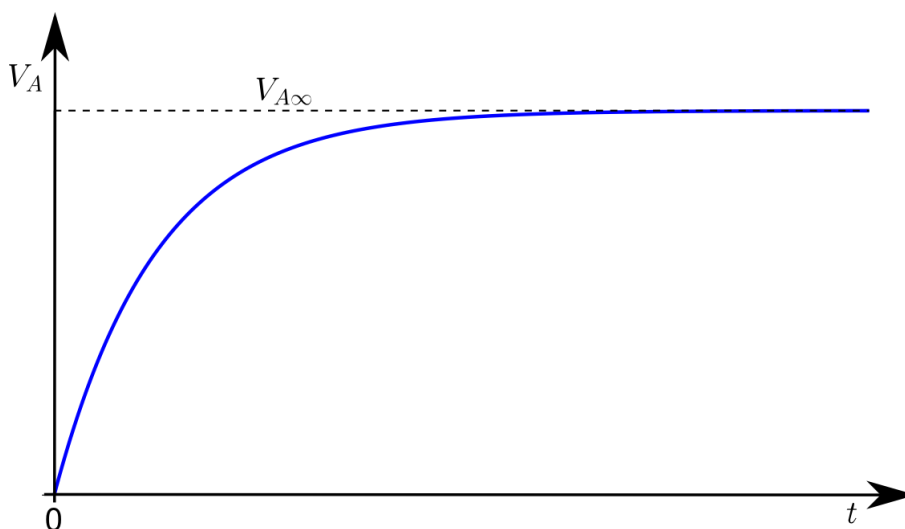
Pro čas $t \rightarrow \infty$ platí, že

$$V_{A\infty} = n_{B0}/(c_A - Y_0/\kappa_A) \quad (15a)$$

A po dosazení vztahu (15a) d (15) dostaneme výslednou závislost nastříkovaného objemu látky A na čase

$$V_A = V_{A\infty} \cdot \left(1 - e^{-k \cdot t \cdot n_{A0}/V_0}\right) \quad (16)$$

Časový průběh nastříkovaného objemu látky A je znázorněn na obr 19.

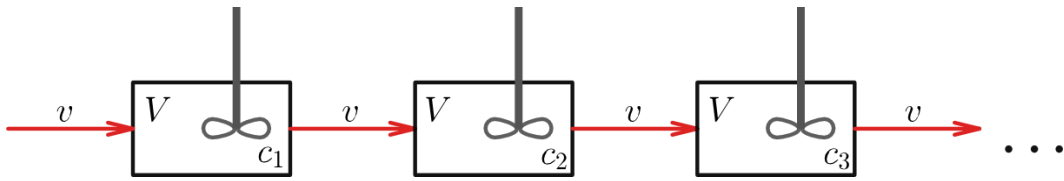


Obr. 19

Reakce je tak převedena na reakci pseudoprvního řádu (ubývá pouze předložená látka B až do jejího úplného vyčerpání) pro $Y_0/\kappa_A = [A] = \text{konstanta}$, kterou je možno libovolně volit, a tak řídit reakční rychlost. Vyhodnocování experimentální závislosti (16) lze buď lineární nebo nelineární regresí.

Příklad 26. (Vícetupňová extrakce). Systém extrakčních nádrží řazených za sebou o počtu n a každá o objemu V obsahuje rozpuštěnou látku o koncentraci c . V čase $t = 0$ začne do systému proudit rozpouštědlo o průtokové objemové rychlosti v za předpokladu ideálního míchání. Popište tento model.

Řešení. Formulace tohoto problému spočívá v látkové bilanci rozpuštěné látky v jednotlivých nádržích podle schématu na obr. 20



Obr. 20

Pro každou i -tou nádrž musí platit

$$\text{Vstup} = \text{Výstup} + \text{Akumulace}$$

tedy

$$c_{i-1} \cdot v \cdot dt = c_i \cdot v \cdot dt + dc_i \cdot V$$

Pro $i = 1$, tj. pro první nádrž, je vstup nulový a musí tedy platit $c_0 = 0$. Uvedený vztah je vlastně diferenciální rovnice, jejímž řešením získáme rekurentní vzorec pro závislost c_i v i -té nádrži na čas. Tedy pro $i = 1$ po separaci

$$\frac{dc_1}{c_1} = -\frac{v}{V} \cdot dt \text{ a integrací s počáteční podmínkou } t = 0 \text{ a } c_1 = c \text{ dostaneme}$$

$$c_1 = c \cdot e^{-\frac{v}{V}t}$$

Obdobně pro $i = 2$

$$c \cdot e^{-\frac{v}{V}t} \cdot v \cdot dt = c_2 \cdot v \cdot dt + dc_2 \cdot V$$

To je nehomogenní diferenciální rovnice a řešíme ji tedy metodou variace konstanty. Dostaneme tak

$$c_2 = c \cdot \left(\frac{v}{V} \cdot t + 1 \right) \cdot e^{-\frac{v}{V}t}$$

Tak můžeme pokračovat pro **libovolné** i a dostaneme

$$c_n = c \cdot e^{-\frac{v}{V}t} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{v}{V} \cdot t \right)^{i-1}}{(i-1)!}$$

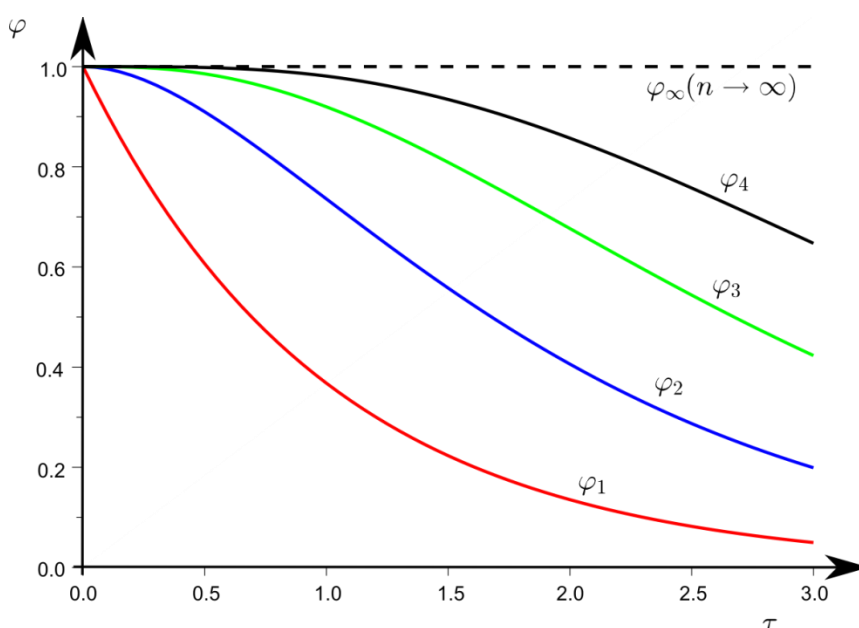
Tyto závislosti lze převést pomocí bezrozměrných proměnných

$$\varphi_n = \frac{c_n}{c} \text{ a } \tau = \frac{v}{V} \cdot t \text{ na tvar}$$

$$\varphi_n = e^{-\tau} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!}$$

Tuto funkci můžeme vyjádřit pro různá n tabelární nebo grafickou formou (viz tabulka a obr. 21). Z toho pak podle požadovaného poklesu φ pro dané n můžeme jednoduše určit τ .

τ	φ_1	φ_2	φ_3
0	1	1	1
0,5	0,606	0,910	0,986
1,0	0,368	0,736	0,920
1,5	0,223	0,558	0,809
2,0	0,135	0,406	0,677
2,5	0,082	0,287	0,544
3,0	0,050	0,199	0,423



Obr. 21

Z výsledků v tabulce je vidět, že největší pokles je pro $n = 1$, tj. existuje-li pouze jedna nádrž. S rostoucím počtem nádrží roste i celkové látkové množství

$$N = n \cdot V \cdot c$$

a tím i logicky dochází ke zpomalování ředění roztoků v jednotlivých nádržích.

Poznámka:

1) Časové průběhy koncentrací v jednotlivých nádržích jsou pro stejné pořadí totožné bez ohledu na celkový počet nádrží.

2) Závislost φ_n na τ je vlastně partikulární integrál homogenní diferenciální rovnice n -tého řádu s konstantními koeficienty s n -násobným kořenem $\alpha = -1$ charakteristické rovnice

$$(\alpha + 1)^n = 0$$

Tak můžeme napsat příslušnou diferenciální rovnici n -tého stupně podle binomické věty

$$\varphi^{(n)} + \binom{n}{1}\varphi^{(n-1)} + \binom{n}{2}\varphi^{(n-2)} + \dots + \binom{n}{n-1}\varphi^{(1)} + \varphi = 0$$

Tato diferenciální rovnice n -tého řádu vznikne řešením soustavy n diferenciálních rovnic prvního řádu. Tak např. pro $n = 2$ v bezrozměrných proměnných platí soustava

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_1}{d\tau} + \varphi_1 &= 0 \\ \frac{d\varphi_2}{d\tau} + \varphi_2 &= \varphi_1 \end{aligned}$$

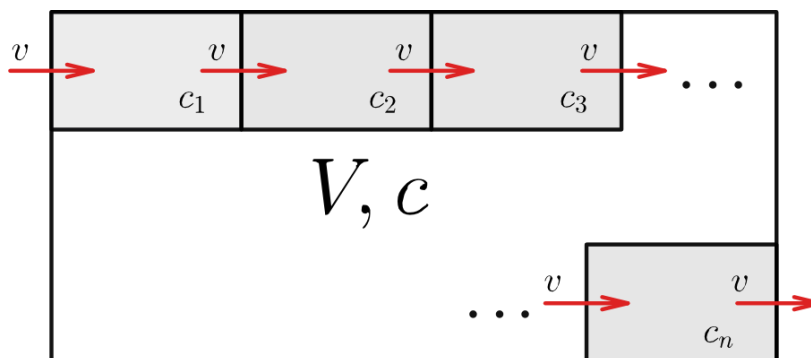
Zderivováním druhé rovnice pomocí první rovnice dostaneme

$$\frac{d^2\varphi_2}{d\tau^2} + 2 \cdot \frac{d\varphi_2}{d\tau} + \varphi_2 = 0$$

což je diferenciální rovnice druhého řádu ($n = 2$) homogenní s konstantními koeficienty ve shodě s úvodem této poznámky.

Příklad 27. (Vícetupňová extrakce). Systém extrakčních nádrží řazených za sebou o počtu n a celkovém objemu V obsahuje rozpuštěnou látku o koncentraci c . V čase $t = 0$ začne do systému proudit rozpouštědlo o průtokové objemové rychlosti v za předpokladu ideálního míchání. Popište tento model.

Řešení. Formulace problému je obdobná jako v předchozím příkladu (viz schéma na obr. 22)



Obr. 22

Rozdíl je však v tom, že objem jednotlivých nádrží závisí na jejich počtu a celkové látkové množství $N = V \cdot c$ je konstantní, tj. nezávisí na počtu n nádrží. Objem jedné nádrže tedy je V/n a potom z látkových bilancí můžeme psát

$$c_{i-1} \cdot v \cdot dt = c_i \cdot v \cdot dt + dc_i \cdot \frac{V}{n}$$

Stejným postupem řešení jako v předchozím příkladu získáme rekurentní vztah pro koncentraci rozpuštěné látky v libovolné i -té nádrži

$$c_i = c \cdot e^{-v \cdot \frac{n}{V} t} \cdot \sum_{j=1}^i \frac{\left(v \cdot \frac{n}{V} \cdot t\right)^{j-1}}{(j-1)!}$$

Zavedením stejných bezrozměrných proměnných jako v předchozím příkladu dostaneme

$$\varphi_i = e^{-n\tau} \cdot \sum_{j=1}^i \frac{(n\tau)^{j-1}}{(j-1)!} \quad \text{pro } i=1, 2, n$$

Z uvedeného výrazu vyplývá (na rozdíl od předchozího příkladu), že časové průběhy relativní koncentrace v odpovídajících si nádržích (stejně pořadí) jsou různé. Tak např.

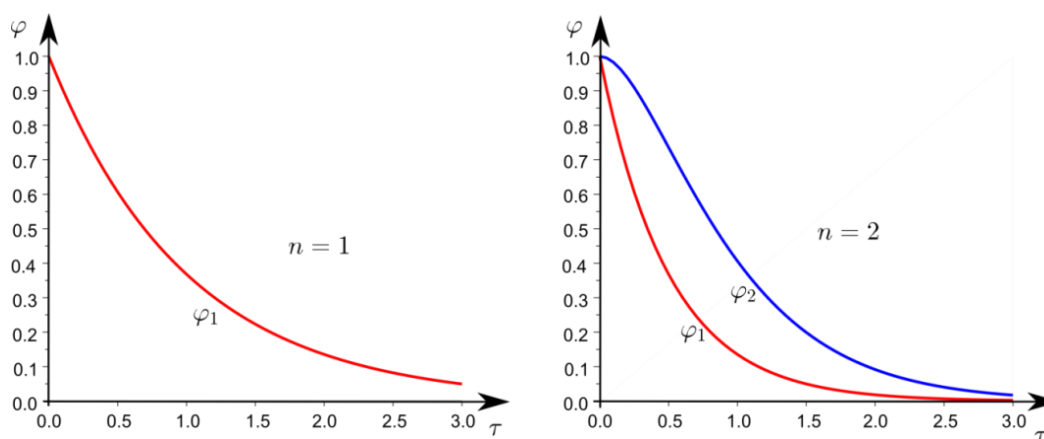
pro $n = 1$ $\varphi_1 = e^{-\tau}$

pro $n = 2$ $\varphi_1 = e^{-2\tau}$ $\varphi_2 = e^{-2\tau} \cdot (2\tau + 1)$

pro $n = 3$ $\varphi_1 = e^{-3\tau}$ $\varphi_2 = e^{-3\tau} \cdot (3\tau + 1)$ $\varphi_3 = e^{-3\tau} \cdot (4,5\tau^2 + 3\tau + 1)$

Tyto průběhy jsou v následující tabulce a grafické znázornění je na obr.23a,b

τ	$n = 1$	$n = 2$		$n = 3$		
	φ_1	φ_1	φ_2	φ_1	φ_2	φ_3
0	1	1	1	1	1	1
0,5	0,606	0,368	0,736	0,223	0,558	0,809
1,0	0,368	0,135	0,406	0,050	0,199	0,423
1,5	0,223	0,050	0,199	0,011	0,061	0,173
2,0	0,135	0,018	0,091	0,002	0,017	0,062
2,5	0,082	0,007	0,040	0,001	0,005	0,020
3,0	0,050	0,002	0,017	0,000	0,001	0,006



Obr.23a, b

Z jednotlivých průběhů časových závislostí relativní koncentrace φ_n je vidět, že vymývání rozpuštěné látky (snižování koncentrace) je tím rychlejší, čím máme více menších nádrží (jejich celkový objem je konstantní).

Příklad 28. (Pohyb částic v odstředivce). Formulujte problém pohybu tuhé částice v kapalině při odstředování.

Řešení. Předpokládejme, že částice má objem V a hustotu ρ a pohybuje se v kapalině o hustotě ρ_k . Odstředivka se otáčí úhlovou rychlostí ω . Na částice ve vzdálenosti r od středu otáčení působí síly: **odstředivá síla F_o , síla vztlaku F_v , síla tření F_t a gravitační síla F_g .** Předpokládejme, že síla tření a síla gravitační jsou zanedbatelné. Potom tedy musí platit pohybová rovnice

$$F_a = m \cdot a = F_o - F_v$$

a tedy

$$\frac{d^2r}{dt^2} \cdot V \cdot \rho = V \cdot \rho \cdot r \cdot \omega^2 - V \cdot \rho_k \cdot r \cdot \omega^2$$

a po úpravě dostaneme

$$1) \rho > \rho_k, \quad \frac{d^2r}{dt^2} - b^2 \cdot r = 0, \quad \text{kde } b^2 = \omega^2 \cdot \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k}$$

$$2) \text{ pro } \rho < \rho_k, \quad \frac{d^2r}{dt^2} + b^2 \cdot r = 0, \quad \text{kde } b^2 = \omega^2 \cdot \frac{\rho_k - \rho}{\rho_k}$$

V prvním případě je vlastně částice „těžší“, tj. bude se pohybovat od středu (částice písku ve vodě), v druhém ke středu (tuk v mléce). Matematicky musíme řešit diferenciální rovnici druhého řádu s konstantními koeficienty. Charakteristická rovnice je

$$1) \quad a^2 - b^2 = 0 \rightarrow \alpha_{1,2} = \pm b$$

$$2) \quad a^2 + b^2 = 0 \rightarrow \alpha_{1,2} = \pm b \cdot i$$

Potom

$$r_1 = A \cdot e^{b \cdot t} + B \cdot e^{-b \cdot t}$$

$$r_2 = A \cdot \sin(b \cdot t) + B \cdot \cos(b \cdot t)$$

Integrační konstanty můžeme vypočítat z počáteční podmínky, kdy např. pro $t = 0$ je $r = r_0$ a rychlost je též nulová (částice se zrychluje z klidu v místě r_0). Potom

$$\frac{dr_1}{dt} = A \cdot b \cdot e^{b \cdot t} - B \cdot b \cdot e^{-b \cdot t} = 0$$

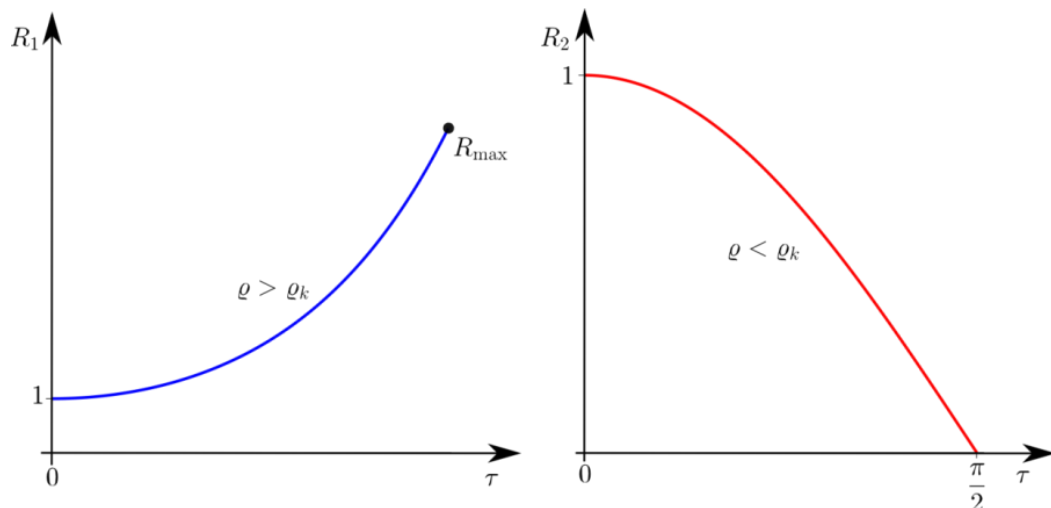
$$\frac{dr_2}{dt} = A \cdot b \cdot \cos(b \cdot t) - B \cdot b \cdot \sin(b \cdot t) = 0$$

Výsledkem je buď $A = B = r_0/2$ nebo $A = 0, B = r_0$ a pak můžeme psát výsledné řešení

$$r_1 = 0,5 \cdot r_0 \cdot (e^{b \cdot t} + e^{-b \cdot t})$$

$$r_2 = r_0 \cdot \cos(b \cdot t)$$

Grafické průběhy obou závislostí v bezrozměrných souřadnicích $R = r_i/r_0$ a $\tau = b \cdot t$ jsou na obr. 24a, b



Obr. 24a Pohyb od středu

24b Pohyb ke středu

Příklad 29. (Pohyb částic v odstředivce). Řešte předchozí problém za předpokladu, že sílu tření nelze zanedbat. Předpokládejte, že je přímo úměrná okamžité rychlosti částic.

Řešení. Bude-li síla tření dána vztahem $F_t = k_t \cdot v$ (v je okamžitá rychlost částic), můžeme analogicky z formulací předchozího příkladu napsat pohybovou rovnici

$$F_a = m \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = F_0 - F_v - F_t$$

a po dosazení

$$\frac{d^2 r}{dt^2} \cdot V \cdot \rho = V(\rho - \rho_k) \cdot \omega^2 \cdot r - k_t \cdot \frac{dr}{dt}$$

Úpravou po substituci $2c = \frac{k_t}{V \cdot \rho}$ dostaneme pro

$$1) \text{ pro } \rho > \rho_k, \quad \frac{d^2 r}{dt^2} + 2c \cdot \frac{dr}{dt} - b^2 \cdot r = 0$$

$$2) \text{ pro } \rho < \rho_k, \quad \frac{d^2 r}{dt^2} + 2c \cdot \frac{dr}{dt} + b^2 \cdot r = 0$$

Pro případ 1), kdy částice má hustotu větší než kapalina, je charakteristická rovnice $\alpha^2 + 2c \alpha - b^2 = 0$ s reálnými kořeny $\alpha_{1,2} = -c \pm \sqrt{c^2 + b^2}$ a tedy řešení je ve tvaru

$$r = A \cdot e^{\alpha_1 \cdot t} + B \cdot e^{\alpha_2 \cdot t}$$

kde konstanty A a B pro konkrétní případy získáme z počátečních podmínek.

V případě 2), kdy částice má hustotu menší než kapalina, je charakteristická rovnice $\alpha^2 + 2c \alpha + b^2 = 0$ s kořeny $\alpha_{1,2} = -c \pm \sqrt{c^2 - b^2}$, které mohou být všech tří typů, tj. oba reálné různé, jeden dvojnásobný a dva komplexně sdružené. Záleží to pochopitelně na vzájemném vztahu b a c .

Poznámka: Síla tření může být jinak formulována, např. že je závislá na čtverci rychlosti apod. Řešení může zkomplikovat i zavedení gravitační síly právě např. v oblasti osy otáčení.

Příklad 30. (Sedimentace v gravitačním poli). Vypočtete sedimentační rychlost v částic kulového tvaru o poloměru $r = 5 \cdot 10^{-6}$ m z křemene v gravitačním poli ve vodě při teplotě 25°C . Pro vodu je viskozita $\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, hustota $\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, hustota křemene $\rho_k = 2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Řešení. Musí platit rovnováha sil působící na částici, **síla gravitační se musí rovnat síle vztlakové a Stokesově**, tedy

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho_k \cdot g = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho \cdot g + 6\pi r \eta \cdot v$$

Z toho

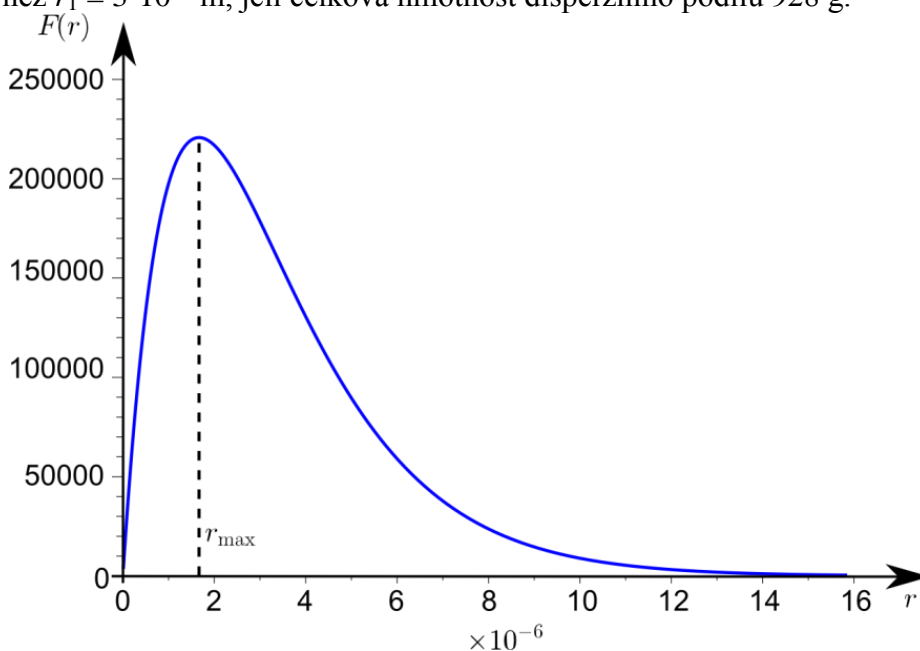
$$v = \frac{2r^2 g}{9\eta} \cdot (\rho_k - \rho)$$

Po dosazení $v = 31,4 \text{ cm}\cdot\text{hod}^{-1}$.

Příklad 31. (rozdělovací funkce při sedimentaci). Statistické rozdělení velikosti částic ve vodné emulzi je popsáno rozdělovací funkcí ve tvaru (viz obr. 25)

$$F(r) = a \cdot r \cdot e^{-b \cdot r}$$

s konstantami $a = 3,6 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$, $b = 6 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$. Vypočítejte: **a)** poloměr částic, které jsou v systému nejhojněji zastoupeny, **b)** jakou hmotnost mají částice, jejichž poloměr je větší než $r_1 = 3 \cdot 10^{-6}$ m, jeli celková hmotnost disperzního podílu 928 g.



Obr. 25

Řešení. a) jde o extrém rozdělovací funkce (maximum), pro který musí platit $dF/dr = 0$, tedy

$$a \cdot e^{-b \cdot r} - a \cdot b \cdot r \cdot e^{-b \cdot r} = 0$$

Z toho $r_{\max} = 1/b = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

b) pro poloměr menší než r_1 platí

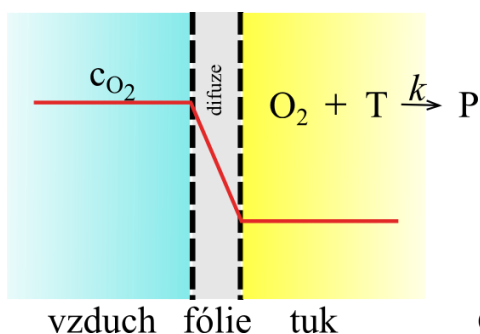
$$I(r_1) = \int_0^{r_1} a \cdot r \cdot e^{-b \cdot r} dr = -\frac{a}{b^2} \cdot (b \cdot r_1 \cdot e^{-b \cdot r_1} + e^{-b \cdot r_1} - 1)$$

(řeší se metodou per partes)

Po dosazení se dostane $I(r_1) = 0,5372$, což je relativní podíl částic o poloměru menším než r_1 . Relativní podíl větších částic je zbytek do 1, tedy 0,4628. Hmotnostní podíl částic o poloměru větším než r_1 j $0,4628 \cdot 928 = 429,5 \text{ g}$.

Příklad 32. (Kinetika spřažených dějů). Zjistěte časový chod žluknutí másla. Vlastní kostku másla (zabalenou ve folii) pokládejte za ideálně míchaný reaktor.

Řešení. Základní idea žluknutí másla spočívá v prostupu kyslíku porézní folií a pak následnou oxidací tuku (másla) v celém objemu podle obr. 26 s koncentračním rozložením v čase $t = 0$.



Časová změna koncentrace je dána bilančními rovnicemi, tj. změnou difuzí a reakcí. Můžeme tedy napsat pro kyslík O_2 a tuk T

$$\begin{aligned} \kappa \cdot (c_{O_2} - [O_2]) \cdot V \cdot dt - k \cdot [T] \cdot [O_2] \cdot V \cdot dt &= d[O_2] \cdot V \\ -k \cdot [T] \cdot [O_2] \cdot dt &= d[T] \cdot V \end{aligned}$$

Tento systém je vhodné převést substitucí

$$\frac{[O_2]}{c_{O_2}} = Y, \quad \frac{[T]}{c_{0T}} = Z, \quad \frac{\kappa}{k \cdot c_{0T}} = B, \quad \tau = k \cdot t \cdot c_{0T}$$

na systém bezrozměrných diferenciálních rovnic

$$\begin{aligned} \frac{dY}{d\tau} &= B(1 - Y) - Y \cdot Z \\ \frac{dZ}{d\tau} &= -Y \cdot Z \end{aligned}$$

kde $[I]$ jsou aktuální koncentrace, κ je koeficient úměrnosti difuze, c_{O_2} a c_{0T} je konstantní venkovní koncentrace kyslíku a počáteční koncentrace tuku, V je objem kostky másla. Tento systém diferenciálních rovnic můžeme řešit numericky metodou Runge-Kutta.

$$Y_{i+1} = Y_i + h/6 \cdot (k_{1Y} + 2(k_{2Y} + k_{3Y}) + k_{4Y})$$

$$Z_{i+1} = Z_i + h/6 \cdot (k_{1Z} + 2(k_{2Z} + k_{3Z}) + k_{4Z})$$

kde

$$k_{1Y} = B(1 - Y_i) - Y_i Z_i \qquad k_{1Z} = -Y_i Z_i$$

$$k_{2Y} = B(1 - Y_i) - Y_i Z_i + h/2 \cdot k_{1Y} \qquad k_{2Z} = -Y_i Z_i + h/2 \cdot k_{1Z}$$

$$k_{3Y} = B(1 - Y_i) - Y_i Z_i + h/2 \cdot k_{2Y} \qquad k_{3Z} = -Y_i Z_i + h/2 \cdot k_{2Z}$$

$$k_{4Y} = B(1 - Y_i) - Y_i Z_i + h \cdot k_{3Y} \qquad k_{4Z} = -Y_i Z_i + h \cdot k_{3Z}$$

Zvolíme-li tedy $Y_0 = Z_0 = 1$, $B = 0,1$ (slabá difuze – dobrá folie) a krok $h = 0,1$, dostaneme výsledky shrnuté v následující tabulce.

τ	Y	Z	τ	Y	Z
0	1	1	0,6	0,604	0,590
0,1	0,895	0,895	0,7	0,570	0,553
0,2	0,812	0,811	0,8	0,542	0,520
0,3	0,744	0,741	0,9	0,517	0,491
0,4	0,689	0,683	1,0	0,495	0,461
0,5	0,643	0,634	1,1	0,476	0,440

Bude-li nulová difuze – velmi silná folie a tedy $B = 0$, pak dostaneme výsledky metodou Runge-Kutta i analyticky vypočítané v následující tabulce

τ	$Y = Z(\text{RK})$	$Y = Z(\text{A})$	τ	$Y = Z(\text{RK})$	$Y = Z(\text{A})$
0	1	1	0,6	0,592	0,625
0,1	0,895	0,909	0,7	0,555	0,588
0,2	0,811	0,833	0,8	0,523	0,555
0,3	0,741	0,769	0,9	0,494	0,526
0,4	0,684	0,714	1,0	0,468	0,500
0,5	0,634	0,667	1,1	0,445	0,476

Zvolíme-li $B = 1$, (silná difuze – slabá folie), pak dostaneme následující tabulku

τ	Y	Z	τ	Y	Z
0	1	1	0,6	0,693	0,581
0,1	0,895	0,895	0,7	0,683	0,539
0,2	0,822	0,811	0,8	0,678	0,500
0,3	0,770	0,740	0,9	0,676	0,464
0,4	0,734	0,680	1,0	0,677	0,431
0,5	0,710	0,628	1,1	0,680	0,400

Podrobnější analýzou zjistíme, že závislosti Y na τ (kyslík na čase) v předchozím případě procházejí extrémem (minimum), zatímco Z proti τ (tuk na čase) neustále klesá k nule. Čas extrému ovlivňuje jediný parametr B , tj. poměr rychlosti difuze chemické reakce.

Poznámka. Při řešení tohoto problému mohou nastat dva extrémní případy:

a) **folie bude velmi slabá – silná difuze**, tj. v kostce másla bude konstantní koncentrace kyslíku c_{O_2} a pak lze psát

$$-\frac{dZ}{d\tau} = Z$$

a po integraci

$$Z = e^{-\tau}$$

tedy jde o reakci I. řádu

b) **folie bude velmi silná – prakticky nulová difuze** (reaktor na počátku nasycen kyslíkem o koncentraci c_{O_2} a pak lze tedy psát

$$-\frac{dY}{d\tau} = -\frac{dZ}{d\tau} = Y \cdot Z$$

po integraci

$$Y = Z = \frac{1}{\tau + 1}$$

tedy jde o reakci II. řádu.

11. FORMULACE A ZPRACOVÁNÍ PROBLÉMŮ Z CHEMICKÉ KINETIKY

11.1. STATICKÝ IDEÁLNĚ MÍCHANÝ REAKTOR

Příklad. Reaktor opatřený citlivým manometrem byl naplněn plynnou látkou při teplotě $T_p = 25\text{ °C}$ a tlaku $p_p = 101,3\text{ kPa}$. Za těchto podmínek neprobíhá žádná chemická reakce. Koncem týdne byl reaktor ponořen do vroucí vody a tím se teplota v reaktoru okamžitě zvýšila na $T_0 = 100\text{ °C}$. Od tohoto okamžiku byl pořizován záznam tlaku na čase.

t [min]	p [kPa]	t [min]	p [kPa]
1	114,1	7	86,1
2	105,3	8	84,3
3	99,5	9	82,5
4	95,2	10	81,0
5	91,7	15	76,7
6	88,1	20	73,7

Reaktor byl ve vroucí lázni přes neděli a poté by analýzou zjištěn jediný plynný produkt beze stop původní látky.

Určete řád reakce, rychlostní konstantu a poločas reakce tak, aby experimentální data byla co nejlépe popsána při ideálním chování.

Řešení. Reakce probíhá za konstantního objemu a teploty v plynné fázi z výchozí látky A na produkt B. Během reakce dochází k poklesu tlaku. Nemůže to být reakce I. řádu $A \rightarrow B$, musí jít tedy o reakci vyššího řádu.

Předpokládejme reakci v plynné fázi za konstantního objemu a teploty $2A \xrightarrow{k_1} B$ s diferenciálními kinetickými rovnicemi

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = 2k_1 \cdot [A]^2$$

Integrací se získá vztah typu koncentrace-koncentrace $(a - [A])/2 = [B]$, kde a je počáteční koncentrace látky A, $[A]$, $[B]$ aktuální koncentrace látek A a B, k_1 je rychlostní konstanta reakce. Parciální tlaky látek A a B jsou $P_A = [A]RT_0$, $P_B = [B]RT_0$ a podle Daltonova zákona pro celkový tlak p_t platí $p_t = p_A + p_B$. Dosazením za parciální tlaky a spojením s integrovaným tvarem se dostane závislost celkového tlaku na čase

$$p_t = p_0 \cdot \frac{1 + \frac{kp_0t}{2RT_0}}{1 + \frac{kp_0t}{RT}} \quad (A)$$

Tlak p_0 je tlak na počátku reakce v čase $t = 0$ a lze jej vypočítat z tlaku plnění p_p a teploty plnění T_p

$$p_0 = p_p \cdot \frac{T_0}{T_p}$$

Nyní je nutné provést verifikaci uvedených vztahů a stanovit parametr tj. rychlostní konstantu. Je možné volit několik způsobů, např. graficky nebo numericky – lineární či nelineární regresi (optimalizací).

a) Pro grafické řešení event. pro lineární regresi transformací závislosti (A) dostaneme výraz

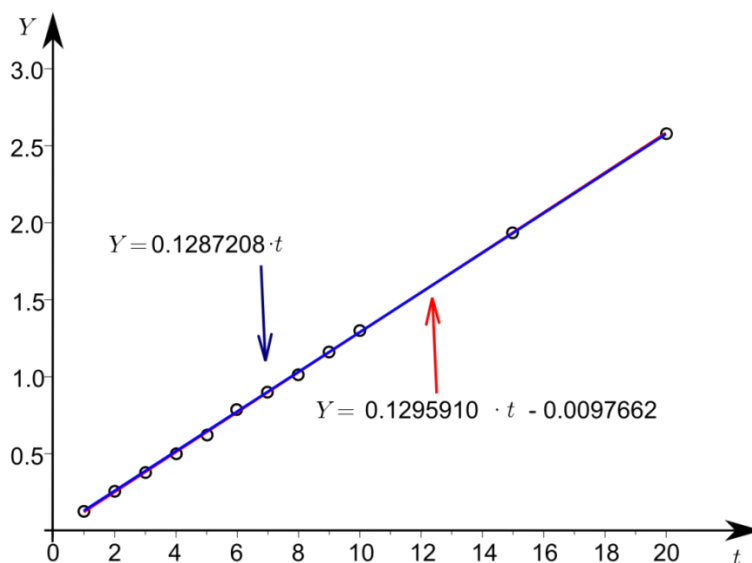
$$Y = \frac{p_0 - p_t}{2p_t - p_0} = \frac{kp_0t}{2RT_0}$$

To je rovnice přímky procházející počátkem v souřadnicích Y proti t se směrnici $a_S = \frac{kp_0}{2RT_0}$.

Data pro lineární regresi event. grafické řešení jsou v tabulce pro $p_0 = 126,8$ kPa.

t [min]	Y	t [min]	Y
1	0,125	7	0,896
2	0,256	8	1,016
3	0,378	9	1,159
4	0,497	10	1,301
5	0,620	15	1,938
6	0,783	20	2,577

Graficky odečtená směrnic (viz obr.) $S = 0,1285 \text{ min}^{-1}$



Lineární regresí získaná rovnice přímky procházející počátkem je $Y_1 = 0,1287 \cdot t$ event. obecné přímky $Y_2 = 0,1296 \cdot t - 0,0098$. Ze všech směrnic byly vypočítány rychlostní konstanty k s rozměrem $[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ – viz tab.

k	graficky	lin. regrese Y_2	lin. regrese Y_1
$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		0,1048	0,1056

Z výsledků a z tabulky je vidět, že úsek je zanedbatelně malý ve shodě s modelem. Proto byly pro rychlostní konstantu $k = 0,1049 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ vypočítány teoretické tlaky a porovnány s experimentálně stanovenými-viz následující tabulka

t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} [kPa]	t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} [kPa]
1	114,1	113,8	7	86,1	86,0
2	105,3	105,2	8	84,3	84,1
3	99,5	99,2	9	82,5	82,5
4	95,2	94,6	10	81,0	81,1
5	91,7	91,1	15	76,4	76,4
6	88,1	88,3	20	73,7	73,7

Z tabulky je vidět velmi dobrá shoda p_{exp} a p_{vyp} pro všechny experimentální body. Tak je možné přijmout předpokládaný reakční mechanismus pro reakce II. řádu s rychlostní konstantou $k = 0,1049 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a poločasem

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak} = \frac{RT_0}{p_0 k} = 3,88 \text{ min.}$$

Pro úplnost byla vypočítána suma kvadrátů odchylek $\sum \Delta^2$, která činí 0,9343.

b) Pro optimalizaci lze použít přímo rovnice (A) po úpravě na tvar

$$p_t = A_2 \cdot \frac{1 + \frac{1}{A_1 A_2 t}}{2}, \text{ kde } A_1 = k/T_0 \text{ a } A_2 = p_p \cdot T_0/T_p.$$

Z předchozích výsledků je možno vzít počáteční odhady pro libovolnou optimalizační metodu:

$$A_{10} = 0,00203 \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$A_{20} = 126,8 \text{ kPa.}$$

Pro výpočet pak lze optimalizovat buď pouze parametr A_1 – postup 1 nebo oba dva – postup 2. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Parametr/postup	1	2
A_1 [kPa ⁻¹ min ⁻¹]	0,00200	0,00201
A_2 [kPa]	126,8	126,85
k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	0,103	0,104
$\sum \Delta^2$	0,68	0,67

Těsnost proložení je uvedena v následující tabulce

t [min]	p_{exp}	$p_{\text{vyp 1}}$	$p_{\text{vyp 2}}$	t [min]	p_{exp}	$p_{\text{vyp 1}}$	$p_{\text{vyp 2}}$
1	114,1	113,93	113,95	7	86,1	86,19	86,18
2	105,3	105,41	105,41	8	84,3	84,27	84,27
3	99,5	99,34	99,34	9	82,5	82,66	82,66
4	95,2	94,81	94,81	10	81,0	81,28	81,28
5	91,7	91,29	91,29	15	76,4	76,55	76,56
6	88,1		88,48	20	73,7	73,81	73,81

Výsledky v tabulkách ukazují na dobrou shodu naměřených a vypočítaných hodnot, proto je možno považovat předpoklad mechanismu reakce II. řádu za správný. Jde tedy o reakci II. řádu s rychlostní konstantou $0,104 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Počáteční tlak vypočítaný z A_2 je prakticky stejný jako naměřený, což svědčí o velmi kvalitních experimentálních hodnotách. Tento důvod také opravňuje považovat všechny vyhodnocovací metody za rovnocenné.

Předchozí problematiku řešte s nově zadanými daty

DATA 1: $p_p = 103 \text{ kPa}$, $T_p = 298 \text{ K}$, $T_0 = 373 \text{ K}$.

t [min]	p [kPa]	t [min]	p [kPa]
1	91,1	7	69,7
2	81,4	8	69,0
3	76,8	9	68,5
4	74,0	10	68,0
5	72,0	15	66,6
6	70,9	20	65,9

Předchozí problematiku řešte s nově zadanými daty

DATA 2: $p_p = 79,89 \text{ kPa}$, $T_p = 298 \text{ K}$, $T_0 = 373 \text{ K}$.

t [min]	p [kPa]	t [min]	p [kPa]
1	95,7	7	79,2
2	92,0	8	78,0
3	88,5	9	76,1
4	86,0	10	75,0
5	83,0	15	70,0
6	81,2	20	67,0

Předchozí problematiku řešte s nově zadanými daty

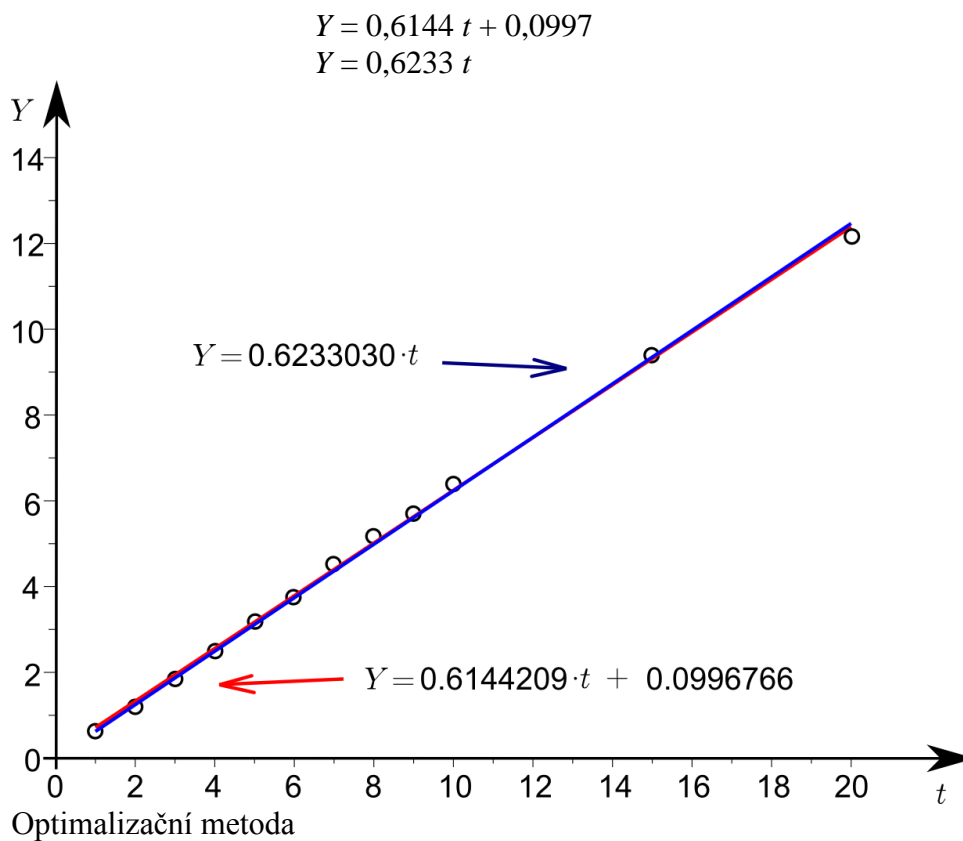
DATA 3: $p_p = 80,93 \text{ kPa}$, $T_p = 298 \text{ K}$, $T_0 = 373 \text{ K}$.

t [min]	p [kPa]	t [min]	p [kPa]
5	91,0	50	65,0
10	84,5	60	63,0
15	79,5	70	62,0
20	76,0	80	60,5
30	71,0	100	59,0
40	67,5	120	58,0

VÝSLEDKY.

Z dat 1 a) Grafické řešení a lineární regrese

t [min]	Y	t [min]	Y
1	0,644	7	4,529
2	1,210	8	5,157
3	1,865	9	5,712
4	2,490	10	6,386
5	3,185	15	9,397
6	3,755	20	12,164



$A_1 = 0,01 \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $A_2 = 126,91 \text{ kPa}$

Tabulka výsledků

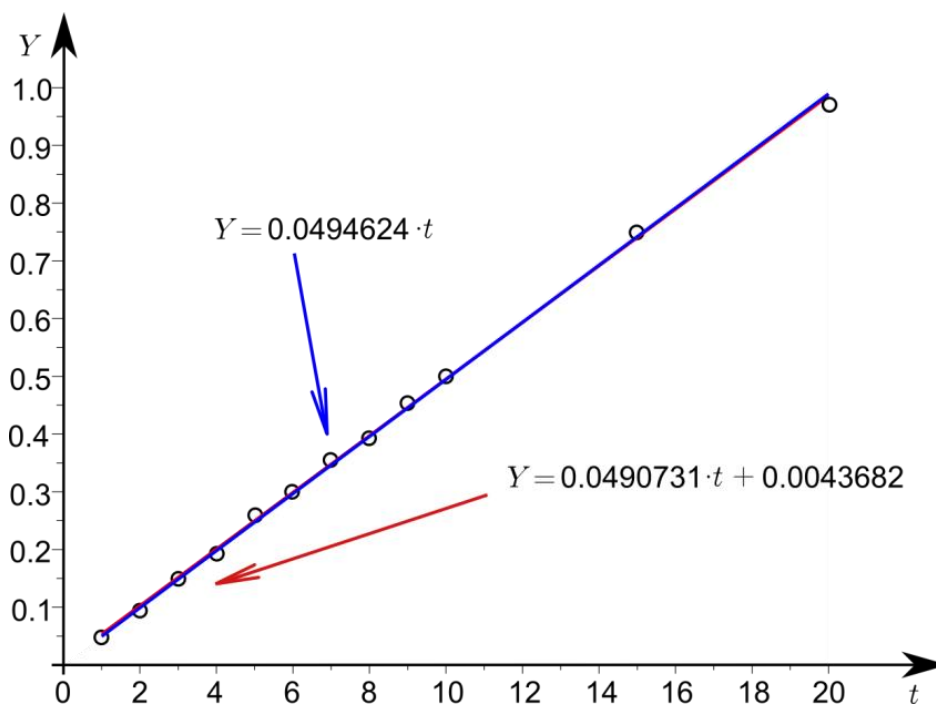
	Graficky	Lineární regrese	Optimalizace
$k [\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	0,507	0,508	0,517
$P_0 [\text{kPa}]$	126,8	126,8	126,91
$t_{1/2} [\text{min}]$	0,8	0,8	0,79
$\sum \Delta^2$		0,417	0,489

Srovnání průběhů p_{exp} s p_{vyp} z lineární regrese a z optimalizace

t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} LR[kPa]	p_{vyp} OP[kPa]	t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} LR[kPa]	p_{vyp} OP[kPa]
1	91,1	91,6	91,2	7	69,7	69,9	69,8
2	81,4	81,6	81,2	8	69,0	69,2	69,1
3	76,8	76,8	76,5	9	68,5	68,6	68,5
4	74,0	74,0	73,8	10	68,0	68,1	68,0
5	72,0	72,2	72,0	15	66,6	66,6	66,6
6	70,9	70,9	70,7	20	65,9	65,8	65,8

Z dat 2 a) Grafické řešení a lineární regrese

t [min]	Y	t [min]	Y
1	0,047	7	0,356
2	0,095	8	0,393
3	0,149	9	0,455
4	0,194	10	0,500
5	0,258	15	0,750
6	0,301	20	0,971



$$Y = 0,04907 t + 0,0437$$

$$Y = 0,04946 t$$

Optimalizační metoda

$$A_1 = 0,0102 \text{ kPa}^{-1}\text{min}^{-1} \quad A_2 = 100,4 \text{ kPa}$$

Tabulka výsledků

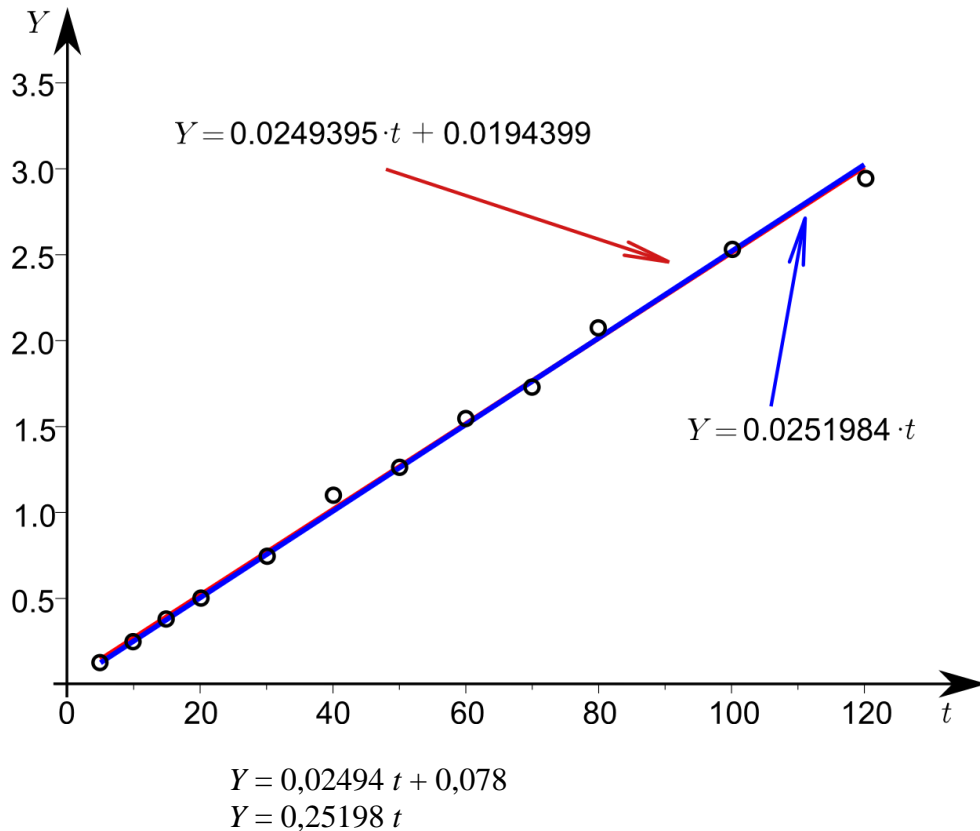
	Graficky	Lineární regrese	Optimalizace
k [$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$]	0,517	0,512	0,527
P_0 [kPa]	100	100	100,4
$t_{1/2}$ [min]	0,967	0,970	0,980
$\sum \Delta^2$		0,697	0,486

Srovnání průběhů p_{exp} s p_{vyp} z lineární regrese a z optimalizace

t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} LR[kPa]	p_{vyp} OP[kPa]	t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} LR[kPa]	p_{vyp} OP[kPa]
1	95,7	95,5	95,7	7	79,2	79,5	79,4
2	92,0	91,7	91,8	8	78,0	77,9	77,8
3	88,5	88,6	88,6	9	76,1	76,5	76,3
4	86,0	85,8	85,8	10	75,0	75,1	75,0
5	83,0	83,5	83,4	15	70,0	70,1	70,0
6	81,2	81,4	81,3	20	67,0	66,8	66,6

Z dat 3 a) Grafické řešení a lineární regrese

t [min]	Y	t [min]	Y
5	0,128	50	1,265
10	0,248	60	1,551
15	0,378	70	1,731
20	0,499	80	2,071
30	0,744	100	2,533
40	1,103	120	2,946



Optimalizační metoda

$$A_1 = 0,04895 \text{ kPa}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad A_2 = 101,07 \text{ kPa}$$

Tabulka výsledků

	Graficky	Lineární regres	Optimalizace
$k [\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	0,026	0,0256	0,0253
$P_0 [\text{kPa}]$	101,3	101,3	101,07
$t_{1/2} [\text{min}]$	19,6	19,93	20,17
$\sum \Delta^2$		0,245	0,232

Srovnání průběhů p_{exp} s p_{vyp} z lineární regrese a z optimalizace

t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} LR[kPa]	p_{vyp} OP[kPa]	t [min]	p_{exp} [kPa]	p_{vyp} LR[kPa]	p_{vyp} OP[kPa]
5	91,0	91,1	91,1	50	65,0	65,1	65,1
10	84,5	84,4	84,3	60	63,0	63,3	63,3
15	79,5	79,5	79,5	70	62,0	61,9	61,9
20	76,0	75,9	75,9	80	60,5	60,8	60,7
30	71,0	70,9	70,9	100	59,0	59,1	59,0
40	67,5	67,5	67,5	120	58,0	57,9	57,8

11.2. PRŮTOKOVÝ REATOR S PÍSTOVÝM TOKEM

11.2.1 PRŮTOKOVÉ USPOŘÁDÁNÍ S INDIKACÍ KOLMOU KE SMĚRU TOKU

Příklad 1. Na průtokovém reatoru s kolmým paprskem k toku reakční směsi byla proměřována reakce $V(\text{II}) + V(\text{IV}) \rightarrow 2V(\text{III})$ v prostředí 1M H_2SO_4 při 30 °C. Byly nastříkovány roztoky V(II) a V(IV) o nástřikových koncentracích $[V(\text{II})]_0 = 0,125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $[V(\text{IV})]_0 = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ injekčními stříkačkami o poloměru $R = 10 \text{ mm}$. Ve vzdálenosti $l = 250 \text{ mm}$ od mísící komůrky byla sledována absorbance reakční směsi v trubici o poloměru $r = 1,5 \text{ mm}$ v závislosti na posuvu pístů stříkaček s v jednotkách $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,073	0,103	0,118	0,129	0,137	0,143	0,150

Současně byla změřena absorbance $A_0 = 0,2$ a $A_\infty = 0,013$. Popište experimentální závislost rovnicí a zjistěte rychlostní konstantu reakce.

Řešení. Logickým předpokladem uvedené reakce je její II. řád. Pro aktuální koncentrace musí tedy platit vztahy (4) z kapitoly 10 ŘEŠENÉ PŘÍKLADY PRO FORMULACE PROBLÉMU – příklad [16] a pomocí nich odvozené výrazy (6) pro tento typ reatoru. Protože počáteční koncentrace jsou různé, je potom $n \neq 1$. Jelikož je

počáteční koncentrace $a_B = [V(II)]_0/2$ (v mísící komůrce dochází k ředění), pak $n = 0,08/0,125 = 0,04/0,0625 = 0,64 < 1$ spojením výrazu (6) s rovností (7) se získá závislost absorpance A na rychlosti pístu s využitelná pro naměřená data ze zadání příkladu

$$A = \frac{(1-n) \cdot A_0 + A_\infty \cdot \left(e^{z_B \cdot k \cdot (1-n) \cdot \frac{r^2}{R^2} \cdot \frac{1}{s}} - 1 \right)}{e^{z_B \cdot a_B \cdot k \cdot (1-n) \cdot \frac{r^2 l}{R^2} \cdot \frac{1}{s}} - n} \quad (I)$$

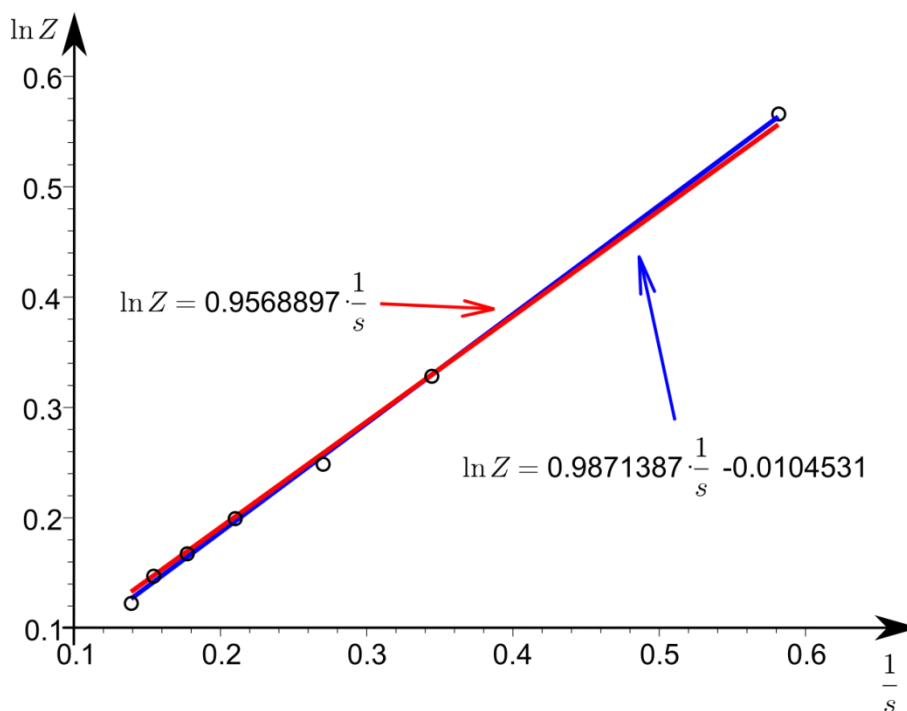
Pro verifikaci výsledků a stanovení parametrů v uvedeném vztahu je možno použít grafickou metodu s lineární regresí nebo optimalizační proces stanovení některých parametrů.

a) Pro grafickou metodu s lineární regresí se transformací (I) získá

$$\ln Z = \ln \frac{(1-n) \cdot A_0 - A_\infty + A \cdot n}{A - A_\infty} = z_B a_B k (1-n) \cdot \frac{r^2 l}{R^2} \cdot \frac{1}{s}$$

Vynesením levé strany pro známé a dostatečně přesně určené hodnoty A_0 a A_∞ proti $1/s$ se dostane lineární závislost (procházející počátkem souřadného systému). Z její směrnice $S = z_B a_B k (1-n) \cdot \frac{r^2 l}{R^2}$ lze stanovit rychlostní konstantu k . Potřebné hodnoty pro praktickou linearizaci jsou v následující tabulce a grafu

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
$1/s$ [s/mm]	0,581	0,345	0,270	0,210	0,177	0,154	0,139
$\ln Z$	0,566	0,328	0,248	0,199	0,168	0,147	0,123
A_{vyp}	0,074	0,103	0,116	0,129	0,137	0,143	0,147
A_{exp}	0,073	0,103	0,118	0,129	0,137	0,143	0,150



Z grafu je vidět lineární průběh, což je důkazem správnosti předpokládaného modelu.

Ze směrnice grafu $S = 0,956$ mm/s je rychlostní konstanta $k = 15,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Numerickou lineární regresí lze nalézt tyto lineární závislosti: $\ln Z = 0,9871 \cdot 1/s - 0,0105$ event. pro přímku procházející počátkem $\ln Z = 0,957 \cdot 1/s$. Ze směrnice $S = 0,9571$ je vypočítána rychlostní konstanta $k = 15,12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

V předchozí tabulce jsou pro porovnání uvedeny hodnoty absorbance naměřené A_{exp} a zpětně vypočítané z regrese A_{vyp} pro jednotlivé posuny s . Suma kvadrátů odchylek $\sum \Delta^2 = 1,52 \cdot 10^{-5}$.

b) Pro optimalizaci lze použít přímo závislost (I) přeepsanou na tvar

$$A = \frac{(1 - n) \cdot A_2 + A_3 \cdot (e^{A_1/s} - 1)}{e^{A_1/s} - n}$$

kde $A_1 = z_B a_B k(1 - n)$, $A_2 = A_0$, $A_3 = A_\infty$.

Z předchozích výsledků vyplývá, že první odhady jsou $A_1 = 0,957$ mm/s, $A_2 = 0,2$, $A_3 = 0,013$. Potom lze optimalizační metodou např. přímohledající Simplexovou nebo derivační Levenberg-Marquardt stanovit buď jen některé nebo všechny parametry. Např. posledně jmenovanou metodou se dostanou výsledky, kde postupem A je optimalizována pouze rychlostní konstanta k , postupem B navíc parametr A_0 , postupem C všechny parametry.

Parametr/Postup	A	B	C
A_1 [mm/s]	0,952	0,994	0,955
A_2	0,200	0,205	0,203
A_3	0,013	0,013	0,011
k [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	15,04	15,71	15,09
$\sum \Delta^2$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$

Porovnání experimentálních a vypočítaných hodnot pro postupy A, B, a C je v následující tabulce

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,073	0,103	0,118	0,129	0,137	0,143	0,150
$A_{\text{vyp,A}}$	0,074	0,103	0,116	0,129	0,137	0,143	0,147
$A_{\text{vyp,B}}$	0,073	0,103	0,116	0,129	0,138	0,144	0,149
$A_{\text{vyp,C}}$	0,073	0,103	0,116	0,130	0,138	0,144	0,149

Z tabulky vyplývá prakticky velmi dobrá shoda pro všechny postupy výpočtu, což dokumentuje kvalitní experimentálně naměřené hodnoty. O tom svědčí i předchozí tabulka porovnáním experimentálních a vypočtených parametrů různými postupy A, B, C.

Příklad 2. Na průtokovém reaktoru byla proměřována reakce $\text{Ce(IV)} + \text{V(IV)} \rightarrow \text{Ce(III)} + \text{V(V)}$ v prostředí 1 M H_2SO_4 . Roztoky $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ce}^{4+}$ a VO^{2+} byly nastříkovány injekčními stříkačkami o průměru 20 mm do mísící komůrky a ve vzdálenosti 100 mm byla kolmo k měřicí trubici o průměru 3 mm sledována závislost absorbance na rychlosti posuvu pístů stříkaček s v mm/s.

s [mm/s]	1,5	2,5	3,5	4,3	5,5	6,5	7,5
$s_{\text{skutečná}}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
Absorb.A	0,145	0,145	0,203	0,260	0,284	0,301	0,313

Současně byla změřena absorbance v těsné blízkosti mísící komůrky $A_0 = 0,516$ a po zastavení posuvu stříkaček – ustálená hodnota $A_\infty = 0,018$.

Stanovte řád reakce a rychlostní konstantu graficky lineární regresí a numericky optimalizací.

Řešení. Logickým předpokladem uvedené reakce bude její II. řád Pro aktuální koncentrace musí platit vztahy (6) z kapitoly 10. Příklad 21. Protože počáteční koncentrace jsou stejné, je tedy $n = 1$. Pro $n = 1$ se získá spojením výrazů (6) a (7) se získá závislost absorbance A na posuvu pístů s

$$A = \frac{A_0 + A_\infty \frac{z_B \cdot a_B \cdot k \cdot r^2 \cdot l}{2R^2 \cdot s}}{1 + \frac{z_B \cdot k \cdot r^2 \cdot l}{2R^2 \cdot s}} \quad (\text{II})$$

Pro verifikaci tohoto vztahu a určení rychlostní konstanty lze opět použít grafický postup s lineární regresí nebo některou z optimalizačních metod.

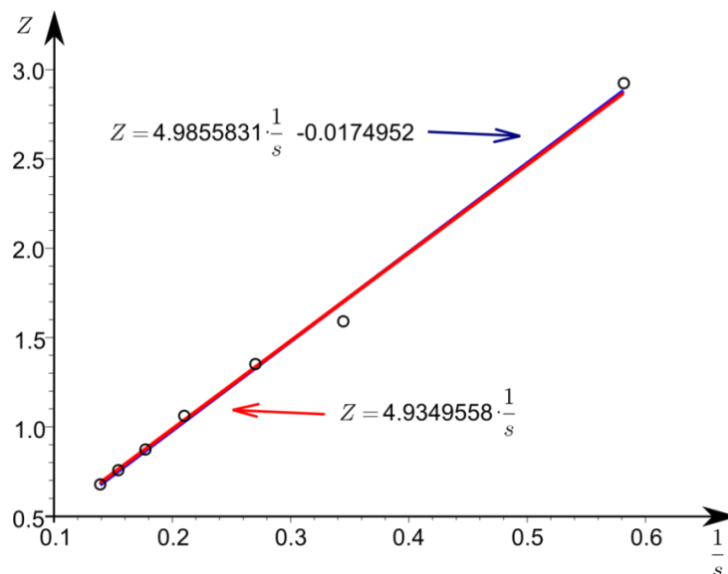
a) Pro grafickou úpravu s lineární regresí se úpravou (II) získá

$$Z = \frac{A_0 - A}{A - A_\infty} = \frac{z_B \cdot k \cdot r^2 \cdot l}{2R^2 \cdot s}$$

což je rovnice přímky procházející počátkem v souřadnicích Z proti $1/s$ (viz následující tabulka)

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
$1/s$ [s/mm]	0,581	0,345	0,270	0,210	0,177	0,154	0,139
Z	2,921	1,592	1,349	1,058	0,872	0,760	0,680
A_{vyp}	0,145	0,201	0,230	0,261	0,282	0,300	0,312
A_{exp}	0,145	0,203	0,203	0,260	0,284	0,301	0,313

Předpokládanou lineární závislost velmi dobře potvrzuje graf. Ze směrnice $S = 5,02 \text{ mm/s}$ vypočítaná rychlostní konstanta k činí $892,44 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Numerická lineární regrese dává následující výsledky: $Z = 5,03 \cdot \frac{1}{s} - 0,014$ event. pro přímku procházející počátkem $Z = 4,99 \cdot \frac{1}{s}$

Ze směrnice $S = 4,99$ mm/s je vypočítaná rychlostní konstanta k rovna $887,11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Suma odchylek $\Sigma \Delta^2 = 1,03 \cdot 10^{-5}$.

b) Pro optimalizaci lze použít přímo rovnici (II) s označením příslušných určovatelných parametrů

$$A = \frac{A_2 + A_3 \cdot A_1 \cdot \frac{1}{s}}{1 + A_1 \cdot \frac{1}{s}}$$

kde $A_1 = \frac{z_B \cdot a_B \cdot k \cdot r^2 \cdot l}{2R^2}$, $A_2 = A_0$, $A_3 = A_\infty$. Pro první odhady parametrů lze použít předchozích výsledků $A_1 = 5,02$ mm/s, $A_2 = 0,516$, $A_3 = 0,018$. Simplexovou metodou byly vypočítány tyto hodnoty: postupem A parametr A_1 , postupem B parametry A_1 a A_2 , postupem C všechny tři parametry, $\Sigma \Delta^2$ je suma kvadrátů odchylek absorbance vypočítané a experimentální.

Parametr/postup	A	B	C
A_1 [mm/s]	4,966	5,043	4,995
$A_2 = A_0$	0,516	0,520	0,518
$A_3 = A_\infty$	0,018	0,018	0,017
k [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	882,84	895,64	888,00
$\Sigma \Delta^2$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$

Porovnání experimentálních a vypočítaných hodnot pro postupy A, B a C je v následující tabulce.

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,145	0,203	0,230	0,260	0,284	0,300	0,313
$A_{\text{vyp A}}$	0,146	0,202	0,231	0,262	0,283	0,300	0,313
$A_{\text{vyp B}}$	0,146	0,201	0,230	0,262	0,283	0,301	0,313
$A_{\text{vyp C}}$	0,146		0,230	0,262	0,283	0,301	0,313

Z obou tabulek je vidět poměrně dobrá shoda vypočítaných hodnot s experimentálními. Rychlostní konstanty získané různými postupy se příliš neliší, vypočítané hodnoty A_0 a A_∞ se prakticky shodují s experimentálně určenými. Z toho plyne, že naměřená data jsou kvalitní.

Předchozí problematiku řešte s nově zadanými daty

Data 1: $[V(II)]_0 = 0,125 \text{ mol/dm}^3$ $l = 100 \text{ mm}$ $A_0 = 0,3$
 $[V(IV)]_0 = 0,111 \text{ mol/dm}^3$ $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,02$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,19	0,22	0,24	0,25	0,26	0,26	0,27

Data 2: $[V(II)]_0 = 0,125 \text{ mol/dm}^3$ $l = 250 \text{ mm}$ $A_0 = 0,1$
 $[V(IV)]_0 = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,01$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,035	0,05	0,058	0,062	0,68	0,70	0,074

Data 3: $[Ce(IV)]_0 = [V(IV)]_0 = 0,004 \text{ mol/dm}^3$ $l = 100 \text{ mm}$ $A_0 = 0,13$
 $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,01$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,07	0,08	0,09	0,095	0,100	0,102	0,105

Data 4: $[Ce(IV)]_0 = [V(IV)]_0 = 0,08 \text{ mol/dm}^3$ $l = 50 \text{ mm}$ $A_0 = 1,3$
 $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,1$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,20	0,26	0,30	0,34	0,37	0,41	0,43

VÝSLEDKY:

z dat 1. a) Grafické řešení a lineární regrese

$n = 0,89$

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
$\ln Z$	0,069	0,043	0,30	0,024	0,018	0,018	0,013

$Y = 0,1246 x - 0,0028$

$Y = 0,1166 x$

b) **Optimalizační metoda** $A_1 = 0,1262 \text{ mm/s}$ $A_2 = 0,3079$ $A_3 = 0,0158$

Tabulka výsledků

Srovnání průběhu A_{vyp} z lineární regrese a optimalizace s A_{vyp} .

	Graficky	Lineární regrese	Optimalizace
$k [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	15,75	15,070	16,320
$A_0 = A_2$	0,300	0,300	0,308
$A_\infty = A_3$	0,020	0,020	0,016
$\Sigma \Delta^2$		$8,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Srovnání průběhů A_{exp} s A_{vyp} různými metodami je v následující tabulce.

$s [\text{mm/s}]$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,19	0,22	0,224	0,25	0,26	0,300	0,27
$A_{\text{vyp LR}}$	0,191	0,224	0,237	0,249	0,255	0,260	0,264
$A_{\text{vy OP}}$	0,188	0,224	0,237	0,251	0,258	0,264	0,267

z dat 2. a) **Grafické řešení a lineární regrese**

$n = 0,2$

$s [\text{mm/s}]$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
$\ln Z$	1,125	0,693	0,531	0,460	0,366	0,336	0,281

$$Y = 1,871 x + 0,04$$

$$Y = 1,987 x$$

b) **Optimalizační metoda** $A_1 = 2,004 \text{ mm/s}$ $A_2 = 0,097$ $A_3 = 0,012$

Tabulka výsledků

Srovnání průběhu A_{vyp} z lineární regrese a optimalizace s A_{vyp} .

	Graficky	Lineární regrese	Optimalizace
$k [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	14,86	14,130	14,250
$A_0 = A_2$	0,100	0,100	0,097
$A_\infty = A_3$	0,010	0,010	0,012
$\Sigma \Delta^2$		$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

Srovnání průběhů A_{exp} s A_{vyp} různými metodami je v následující tabulce.

$s [\text{mm/s}]$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,035	0,050	0,058	0,065	0,069	0,070	0,074

$A_{\text{vyp LR}}$	0,034	0,050	0,058	0,065	0,069	0,072	0,074
$A_{\text{vy OP}}$	0,035	0,050	0,057	0,064	0,068	0,071	0,073

z dat 3. a) Grafické řešení a lineární regrese

$n = 1,0$

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
Z	1,00	0,714	0,500	0,412	0,333	0,304	0,263

$$Y = 1,6934 x + 0,05$$

$$Y = 1,8379 x$$

b) Optimalizační metoda A: $A_1 = 3,767\text{mm/s}$ $A_2 = 0,141$ $A_3 = 0,037$
 B: $A_1 = 1,898\text{mm/s}$ $A_2 = 0,130$ $A_3 = 0,010$

Tabulka výsledků

	Graficky	Lin. regrese	Optim. A	Optim. B
$k[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	933,3	755,16	1674,522	843,55
$A_0 = A_2$	0,130	0,130	0,141	0,130
$A_{\infty} = A_3$	0,010	0,010	0,037	0,010
$\Sigma \Delta^2$		$2,1 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$

Srovnání průběhů A_{vyp} z lineární regrese a A_{vyp} z optimalizace je v následující tabulce

s [mm/s]	1,72	2,90	3,70	4,76	5,65	6,50	7,20
A_{exp}	0,070	0,080	0,090	0,095	0,100	0,102	0,105
$A_{\text{vyp LR}}$	0,068	0,083	0,090	0,097	0,101	0,104	0,106
$A_{\text{vyp OA}}$	0,069	0,082	0,088	0,095	0,099	0,103	0,105
$A_{\text{vyp OB}}$	0,067	0,083	0,089	0,096	0,100	0,103	0,105

z dat 4. a) Grafické řešení a lineární regrese

$n = 1,0$

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
Z	11,00	6,50	5,00	4,00	3,44	2,871	2,636

$$Y = 18,857 x + 0,01$$

$$Y = 18,862 x$$

b) Optimalizační metoda A: $A_1 = 19,23\text{mm/s}$ $A_2 = 1,306$ $A_3 = 0,102$

Tabulka výsledků

	Graficky	Lin. regrese	Optimalizace
k [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	853,2	838,31	854,670
$A_0 = A_2$	1,3	0,130	1,309
$A_\infty = A_3$	0,010	0,010	0,102
$\Sigma \Delta^2$		$6,32 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-5}$

Srovnání průběhů A_{vyp} z lineární regrese a A_{vyp} z optimalizace je v následující tabulce

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,200	0,260	0,300	0,340	0,370	0,410	0,430
$A_{\text{vyp LR}}$	0,200	0,260	0,297	0,342	0,376	0,407	0,431
$A_{\text{vy OP}}$	0,201	0,260	0,296	0,341	0,376	0,406	0,430

11. 2. 2 PRŮTOKOVÉ USPOŘÁDÁNÍ KOAXIÁLNÍ SE SMĚREM TOKU

Příklad. Na průtokovém reaktoru s koaxiální spektrofotometrickou indikací byla proměřována reakce $\text{Ce}^{\text{IV}} + \text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{III}} + \text{V}^{\text{V}}$ při 20 °C v prostředí 1 M H_2SO_4 . Roztoky 0,01 mol/dm³ Ce^{IV} a V^{IV} byly nastříkovány injekčními stříkačkami o průměru 20 mm do mísící komůrky a trubice o průměru 3 mm a délky 100 mm. Byla sledována závislost absorbance reakční směsi na rychlosti posuvu pístů injekčních stříkaček s v mm/s při vlnové délce $\lambda = 680$ nm.

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,260	0,317	0,344	0,370	0,387	0,400	0,410

Experimentálně byla stanovena absorbance $A_0 = 0,530$ (jako kdyby látky spolu nereagovaly) a $A_\infty = 0,018$ (tj. po skončení reakce). Stanovte rychlostní konstantu.

Řešení: Budeme předpokládat, že reakce je II. řádu, potom pro $n = 1$ (stejně počáteční koncentrace Ce^{IV} a V^{IV} použitím (7) z příkladu 22 se podle vztahu (4c) kapitoly 10 dostane

$$A = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \cdot \frac{\ln\left(a_{\text{V(IV)}} \cdot k \cdot l \cdot \frac{r^2}{R^2 s} + 1\right)}{a_{\text{V(IV)}} \cdot k \cdot l \cdot \frac{r^2}{R^2 s}} \quad (1)$$

Pro verifikaci vztahu a určení rychlostní konstanty lze použít různé metody.

Jestliže jsou známy hodnoty A_0 a A_∞ s dostatečnou přesností, pak v závislosti (1) je prakticky jediná neznámá rychlostní konstanta. Matematicky se vlastně jedná o numerické řešení algebraické rovnice (1) pro různá s s kořenem k . Tak např. Newtonovou metodou se dostanou následující výsledky.

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
k	872,87	877,57	871,77	871,08	867,88	866,92	856,38

A_{exp}	0,260	0,317	0,344	0,370	0,387	0,400	0,410
A_{vyp}	0,260	0,318	0,344	0,370	0,387	0,400	0,409

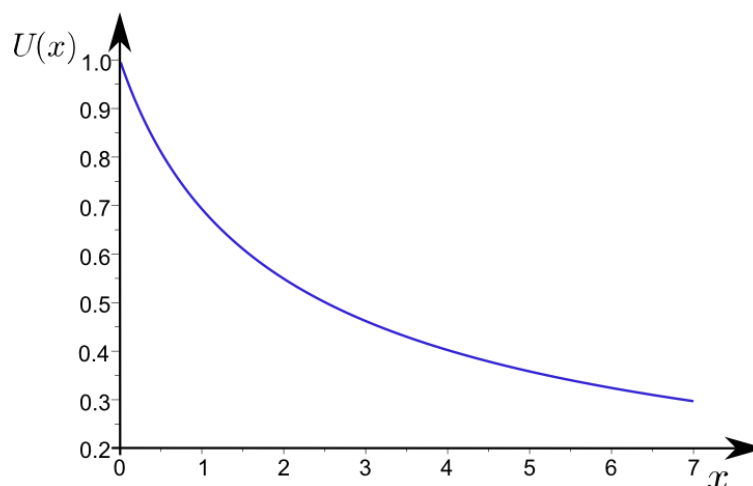
A tedy střední hodnota $k = 869,21 \pm 6,64 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Čtvrtý řádek je vypočítaná hodnota absorbance pomocí střední hodnoty rychlostní konstanty, kde je vidět velmi dobrá shoda s hodnotami experimentálními. Pro rychlejší orientaci lze použít grafický postup pomocí připraveného nomogramu. Označíme-li

$$x = a_{V(\text{IV})} \cdot k \cdot l \cdot \frac{r^2}{R^2 s} \quad (2)$$

pak lze upravit vztah (1) na

$$\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} = \frac{\ln(1+x)}{x} = U(x) \quad (3)$$

Jednou provždy lze vypočítat $U(x)$ a vynést do diagramu (nomogramu)



Nomogram

Protože pro jednotlivé rychlosti s lze z experimentálních dat stanovit $U(x)$ - levou stranu vztahu (3), potom podle schematického postupu z diagramu přiřadíme jednotlivým rychlostem s hodnoty x . Z nich lineární regresi v souřadnicích x proti $1/s$ podle vztahu (2) určíme rychlostní konstantu k (viz následující tabulka a obrázek)

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
$U(x)$	0,473	0,584	0,637	0,688	0,721	0,746	0,766
x	2,56	1,702	1,34	1,04	0,88	0,76	0,69

Samozřejmě, že tyto výsledky nebudou tak přesné jako z předchozího postupu, neboť jsou zatíženy chybou subjektivního odečítání z nomogramu $U-x$.

b) Nejsou-li známy hodnoty A_0 a A_∞ nebo nejsou dostatečně přesně změřeny, pak je nutné použít některou z optimalizačních metod. Např. metodou Levenberg-Marquardt byly získány hodnoty uvedené v následující tabulce. Postupem A je optimalizována pouze rychlostní konstanta k , postupem B navíc parametr A_0 , postupem C všechny tři parametry.

Parametr/postup	A	B	C
A_0	0,530	0,534	0,538
A_∞	0,018	0,018	0,027
k [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	870,22	890,84	941,33
Δ^2	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0

Těsnot proložení je uvedena v následující tabulce

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,260	0,317	0,344	0,370	0,387	0,400	0,409
$A_{\text{vyp A}}$	0,260	0,318	0,344	0,370	0,387	0,400	0,409
$A_{\text{vyp B}}$	0,259	0,317	0,344	0,370	0,387	0,400	0,409
$A_{\text{vyp C}}$	0,260	0,317	0,344	0,370	0,387	0,400	0,410

Z porovnání výsledků vyplývá, že nejlepší těsnot proložení je postupem C, ale naopak určené parametry vykazují poměrně velikou chybu při srovnání s experimentálně dostupnými hodnotami nebo s hodnotami z literatury. Proto tyto výsledky je nutno přijímat s rezervou a podrobovat je náročné kritice a analýze, než vyneseme konečný soud.

Předchozí problematiku řešte s nově zadanými daty

Data 1: $[\text{V}^{\text{IV}}]_0 = [\text{Ce}^{\text{IV}}]_0 = 0,04 \text{ mol/dm}^3$ $l = 100 \text{ mm}$ $A_0 = 1,055$
 $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,035$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,263	0,349	0,393	0,443	0,482	0,510	0,530

Data 2: $[\text{V}^{\text{IV}}]_0 = [\text{Ce}^{\text{IV}}]_0 = 0,03 \text{ mol/dm}^3$ $l = 100 \text{ mm}$ $A_0 = 0,800$
 $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,025$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,230	0,305	0,339	0,380	0,411	0,433	0,448

Data 3: $[\text{V}^{\text{IV}}]_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ $l = 100 \text{ mm}$ $A_0 = 0,980$
 $[\text{Ce}^{\text{IV}}]_0 = 0,04 \text{ mol/dm}^3$ $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,530$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,586	0,620	0,644	0,668	0,688	0,702	0,715

Data 4: $[V^{IV}]_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ $l = 100 \text{ mm}$ $A_0 = 0,248$
 $[Ce^{IV}]_0 = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ $R = 10 \text{ mm}$ $A_\infty = 0,008$
 $r = 1,5 \text{ mm}$

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A	0,065	0,096	0,111	0,126	0,137	0,144	0,151

VÝSLEDKY

Z dat 1. a) Numerické řešení algebraické rovnice (1) Newtonovou metodou

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
k	855,04	848,02	853,63	856,15	843,73	852,14	861,06
A_{exp}	0,263	0,349	0,393	0,443	0,482	0,510	0,530
A_{vyp}	0,263	0,348	0,393	0,444	0,480	0,510	0,532

a tedy střední rychlostní konstanta $k = 852,82 \pm 5,64 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b) Optimalizace

Parametr/postup	A	B	C
A_0	1,055	1,048	1,021
A_∞	0,035	0,035	0,027
$k \text{ [dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	852,98	841,53	776,90
Δ^2	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,80 \cdot 10^{-6}$

Těsnost proložení je uvedena v následující tabulce

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,263	0,349	0,393	0,443	0,482	0,510	0,530
$A_{\text{vyp A}}$	0,263	0,348	0,393	0,444	0,480	0,510	0,532
$A_{\text{vyp B}}$	0,264	0,348	0,393	0,444	0,479	0,510	0,532
$A_{\text{vyp C}}$	0,263	0,348	0,394	0,444	0,480	0,509	0,531

Z dat 2.a) Numerické řešení algebraické rovnice (1) Newtonovou metodou

$s \text{ [mm/s]}$	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
k	868,22	846,22	8864,99	862,48	848,92	856,26	867,25
A_{exp}	0,230	0,305	0,339	0,380	0,411	0,433	0,448
A_{vyp}	0,231	0,303	0,340	0,380	0,409	0,432	0,449

a tedy střední rychlostní konstanta $k = 859,19 \pm 8,88 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b) Optimalizace

Parametr/postup	A	B	C
A_0	0,800	0,799	0,772
A_∞	0,025	0,025	0,012
k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	858,81	856,14	757,28
Δ^2	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$

Těsnost proložení

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,230	0,305	0,339	0,380	0,411	0,433	0,448
$A_{\text{vyp A}}$	0,231	0,303	0,340	0,381	0,409	0,432	0,450
$A_{\text{vyp B}}$	0,231	0,303	0,340	0,381	0,409	0,432	0,450
$A_{\text{vyp C}}$	0,230	0,303	0,341	0,381	0,409	0,432	0,449

Z dat 3.a) Numerické řešení algebraické rovnice (1) Newtonovou metodou

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
k	849,20	871,25	849,94	863,72	854,72	870,08	862,32
A_{exp}	0,586	0,620	0,644	0,668	0,688	0,702	0,715
A_{vyp}	0,585	0,621	0,643	0,668	0,687	0,703	0,715

a tedy střední rychlostní konstanta $k = 860,17 \pm 9,06 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b) Optimalizace

Parametr/postup	A	B	C
A_0	0,980	0,973	0,976
A_∞	0,530	0,530	0,530
k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	861,33	843,24	852,54
Δ^2	$15,4 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,80 \cdot 10^{-6}$

Těsnost proložení

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,586	0,620	0,644	0,668	0,688	0,702	0,715
$A_{\text{vyp A}}$	0,585	0,621	0,643	0,668	0,687	0,703	0,715
$A_{\text{vyp B}}$	0,586	0,621	0,643	0,668	0,687	0,706	0,715
$A_{\text{vyp C}}$	0,586	0,621	0,643	0,668	0,687	0,703	0,715

Z dat 4.a) Numerické řešení algebraické rovnice (1) Newtonovou metodou

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
k	852,04	824,98	827,34	840,45	851,43	850,88	849,47
A_{exp}	0,065	0,095	0,110	0,126	0,137	0,144	0,151
A_{vyp}	0,065	0,095	0,110	0,126	0,136	0,145	0,151

a tedy střední rychlostní konstanta $k = 843,83 \pm 13,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b) Optimalizace

Parametr/postup	A	B	C
A_0	0,248	0,243	0,232
A_∞	0,008	0,008	-0,234
k [dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹]	843,18	809,36	676,11
Δ^2	$5,68 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$

Těsnost proložení

s [mm/s]	1,72	2,9	3,7	4,76	5,65	6,5	7,2
A_{exp}	0,065	0,096	0,111	0,126	0,136	0,144	0,151
$A_{\text{vyp A}}$	0,066	0,095	0,110	0,126	0,136	0,145	0,151
$A_{\text{vyp B}}$	0,066	0,095	0,110	0,126	0,136	0,145	0,151
$A_{\text{vyp C}}$	0,065	0,096	0,111	0,126	0,136	0,145	0,150

Tato kapitola ukazuje využití různých metod výpočetní techniky pro zpracování dat složitějších modelů.

12. LITERATURA

1. Černá R., Machalický M., Vogel J., Zlatník Č.: Základy numerické matematiky a programování, SNTL/ALFA Praha 1987
2. Slaviček E.: Výpočetní technika pro chemiky, SNTL Praha 1983
3. Erfurt H., Just G.: Modelování a optimalizace chemických procesů, SNTL Praha 1979
4. Ondráček E., Janíček P.: Výpočtové modely v technické praxi, SNTL Praha 1990
5. Olehla J., Olehla M. a kol.: Basic u mikropočítačů, NADAS Praha 1989
6. Olehla M., Věchet V., Olehla J.: Řešení matematické statistiky ve Fortranu NADAS Praha 1982
7. Zvára K.: Regresní analýza, Academia Praha 1989
8. Caldin E. F.: Fast Reaction in Solution, Blackwell scientific publications Oxford, 1964
9. International Critical Tables, Vol III McGraw-Hill, New York 1928
10. Plackett, Burman: *Biometrika* **33**, 305–325, (1946)
11. *Chemical Engineering*, June **29**, 69–75, (1970)
12. Box, Behnken: An alternative for the optimization methods, Vol.597, (2), 1779–1886, (2007)
13. Hartridge H., Roughton F.J.W.: *Proc. Roy. Soc. Ser. B* 10,378,(1923)
14. Gerischer H., Heim W.: *Z. Phys. Chem.* 465/6, 345, (1965)

Název	Formulace fyzikálně-chemických problémů
Autoři	doc. Ing. František Skopal, CSc.
Vydavatel	Univerzita Pardubice
Určeno pro	studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice
Odpovědný redaktor	doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.
Stran	143
Vydání	první
Forma vydání	e-kniha (pdf)

ISBN 978-80-7395-904-3 (pdf)