

盛景云 方维平 王跃敏  
(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

关键词 拟合 多项式 双自变量 压缩因子 热力学数据  
中图分类号 O 657.31 文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2004)09-1515-04

## NEW EQUATION FOR CORRELATING EXPERIMENTAL DATA WITH TWO VARIABLES

SHENG Jingyun, FANG Weiping and WANG Yuemin  
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract** The equation mostly used for correlating experimental data is normal polynomial:  $f(x, t) = c_0(t) + c_1(t)x + c_2(t)x^2 + \dots + c_n(t)x^n$ . However correlation with this polynomial is undesirable when the curved surface formed by experimental data is not smooth or the correlating range of correlation is too large. In this paper, a new correlating equation for this purpose is proposed. There are no undetermined coefficients in the new equation. When this new equation is used for correlating different kinds of experimental data (curved surface), smaller errors will always be obtained in comparison with the normal polynomial.

**Keywords** correlation, polynomial, double independent variable, compressibility factor, thermo-dynamic data

### 引 言

双自变量实验数据的拟合具有十分重要的作用, 如通过拟合物质的  $p$ - $V$ - $T$  实验数据得到其  $p$ - $V$ - $T$  函数关系式, 可以用于计算物质的其他热力学性质等。但是, 双自变量实验数据的拟合具有其特有的难点, 例如, 用普通多项式  $f(x, t) = c_0(t) + c_1(t)x + c_2(t)x^2 + \dots + c_n(t)x^n$  进行拟合时, 先将  $x$  视为第一自变量进行第一次拟合, 此次拟合经常可以成功。但将所得系数  $c_i (i = 1, 2, \dots, n)$  对第二自变量进行第二次拟合时, 往往引起很大误差, 使得总体误差较大。有些文献也提出一些拟合数据的方程<sup>1-3</sup>, 但此类方程只能应用于相关领

域, 应用范围窄。

本文提出一个无待定系数的双自变量实验数据拟合方程, 新方程具有拟合误差小、容易进行数学运算特别是微分积分运算, 且具有普遍应用性等特点。

### 1 方程的提出

假设  $y$  是以  $x$  和  $t$  为自变量的函数  $y = f(x, t)$ , 对  $x$  (设其取值范围为  $x_0 \sim x_n$ ) 进行归零归一和一般幂函数变换, 即令

$$u = \frac{x^a - x_0^a}{x_n^a - x_0^a} \quad (1)$$

式中  $a$  为参数。在拟合数据时, 可改变  $a$  值使

2003-12-01 收到初稿, 2004-03-22 收到修改稿。

联系人: 方维平。第一作者: 盛景云, 女, 25 岁, 硕士研究生。

Received date: 2003-12-01.

Corresponding author: Prof. FANG Weiping. E-mail: wpfang@xmu.edu.cn

平均相对偏差 (ARD) 最小。

在第二自变量  $t$  和参数  $a$  固定的情况下, 由实验数据组  $(x_i, y_i)$  可得变换后的数据组  $(u_i, y_i)$ 。此数据实际上组成一条曲线, 将此曲线划分为  $n$  个区间, 其间点为  $(u_0, y_0), (u_1, y_1), \dots, (u_n, y_n)$ 。若在  $y$  的函数式中, 要求  $u = u_j$  时,  $y = y_j (j=0, 1, 2, \dots, n)$ , 即  $y$  的解析式曲线通过以上各间点, 则  $y$  可表为 (注意到  $u_0=0, u_n=1$ )

$$y = \frac{\prod_{j=1}^n (u - u_j)}{\prod_{j=1}^n (-u_j)} y_0 + \frac{(u - u_0) \prod_{j=2}^n (u - u_j)}{(u_1 - u_0) \prod_{j=2}^n (u_1 - u_j)} y_1 + \frac{(u - u_0)(u - u_1) \prod_{j=3}^n (u - u_j)}{(u_2 - u_0)(u_2 - u_1) \prod_{j=3}^n (u_2 - u_j)} y_2 + \dots + \frac{(u - u_n) \prod_{j=0}^{n-2} (u - u_j)}{(u_{n-1} - u_n) \prod_{j=0}^{n-2} (u_{n-1} - u_j)} y_{n-1} + \frac{\prod_{j=0}^{n-1} (u - u_j)}{\prod_{j=0}^{n-1} (u_n - u_j)} y_n \quad (2)$$

式 (2) 中  $y_j (j=0, 1, 2, \dots, n)$  与第二自变量  $t$  有关。对实验数组  $(t_{jk}, y_{jk}) [k=1, 2, \dots, L (L \text{ 为 } t \text{ 的数据点数})]$  进行二次拟合, 由于  $y_j$  由已知实验数据点组成, 所以拟合误差较小。  $y_j$  可用式 (2) 或非整数次幂多项式

$$y = c_0 + c_1 x^b + c_2 x^{2b} + c_3 x^{3b} + \dots + c_n x^{nb} \quad (3)$$

拟合。其中  $b$  为参数。

在实际应用式 (2) 过程中, 一般取  $n$  为 1 或 2 即可满足要求。例如, 当  $n = 2$  时,  $u_0 = 0, u_2 = 1$ , 式 (2) 可变为

$$y = \frac{(u - u_1)(u - 1)}{u_1} y_0 + \frac{u(u - 1)}{u_1(u_1 - 1)} y_1 + \frac{u(u - u_1)}{(1 - u_1)} y_2 \quad (4)$$

## 2 应用举例

### 2.1 CO<sub>2</sub> ( $p_c=7.295 \text{ MPa}, T_c=304.2 \text{ K}$ ) 压缩因子的拟合

应用 MATLAB 6.1 软件进行拟合 (下例同此), 结果列于表 1。表 1 中实验数据  $Z_{\text{exp}}$  来自文献 [6] 第 172 页。  $Z_{\text{cal}_1}$  为式 (4) 拟合值, 拟合式为

$$Z_{\text{cal}_1} = \frac{(u - u_1)(u - 1)}{u_1} y_0 + \frac{u(u - 1)}{u_1(u_1 - 1)} y_1 + \frac{u(u - u_1)}{(1 - u_1)} y_2 \quad (5)$$

$$u = \frac{p^{1.7} - 0.1^{1.7}}{10^{1.7} - 0.1^{1.7}}, u_1 = \frac{5^{1.7} - 0.1^{1.7}}{10^{1.7} - 0.1^{1.7}} \quad (6)$$

$$y_0 = 0.7280 + 0.4895 T_r^4 - 0.1137 T_r^8 + 0.0102 T_r^{12} \quad (7)$$

$$y_1 = 2.2039 - 3.4666 T_r^{-3.8} + 3.4104 T_r^{-7.6} - 1.3608 T_r^{-11.4} \quad (8)$$

$$y_2 = -0.2655 + 11.0243 T_r^{-1.6} - 18.7997 T_r^{-3.2} + 8.3174 T_r^{-4.8} \quad (9)$$

$Z_{\text{cal}_2}$  为普通三次多项式拟合值

$$Z_{\text{cal}_2} = c_0 + c_1 p_r + c_2 p_r^2 + c_3 p_r^3 \quad (10)$$

Table 1 Correlated results of CO<sub>2</sub> compressibility factor using Eq (4) and 3-order polynomial

T/K		p/MPa					
		0.1	0.5	1	2	5	10
273.15	$Z_{\text{exp}}$	0.9999	0.9711	0.9335	0.8004	0.0709	0.2444
	$Z_{\text{cal}_1}$	1.0010	0.9779	0.9234	0.7548	0.0713	0.2441
	$Z_{\text{cal}_2}$	0.9896	0.9895	0.9891	0.9876	0.9807	0.9822
298.15	$Z_{\text{exp}}$	1.0933	1.0701	1.0401	0.9412	0.7259	0.2290
	$Z_{\text{cal}_1}$	1.0909	1.0832	1.0648	1.0065	0.7242	0.2303
	$Z_{\text{cal}_2}$	1.1043	1.1040	1.1036	1.1027	1.0998	1.0960
323.15	$Z_{\text{exp}}$	1.1865	1.1675	1.1431	1.0660	0.9170	0.4734
	$Z_{\text{cal}_1}$	1.1880	1.1826	1.1697	1.1283	0.9198	0.4718
	$Z_{\text{cal}_2}$	1.2030	1.2027	1.2023	1.2018	1.2008	1.1956
373.15	$Z_{\text{exp}}$	1.3720	1.3586	1.3418	1.3105	1.2003	1.0263
	$Z_{\text{cal}_1}$	1.3718	1.3680	1.3590	1.3305	1.1983	1.0270
	$Z_{\text{cal}_2}$	1.3732	1.3730	1.3729	1.3725	1.3713	1.3699
473.15	$Z_{\text{exp}}$	1.7428	1.7365	1.7288	1.7053	1.6663	1.5966
	$Z_{\text{cal}_1}$	1.7431	1.7414	1.7374	1.7248	1.6668	1.5965
	$Z_{\text{cal}_2}$	1.7466	1.7465	1.7464	1.7462	1.7458	1.7452

Table 2 Correlated results of glycol liquid saturated vapor pressure using Eq (4) and 3-order polynomial

T/K		C' %							
		70	75	80	85	90	95	97	100
338 15	$p_{exp}$	14.63	13.30	11.41	9.42	7.32	3.97	2.78	0.26
	$p_{cal_1}$	14.68	13.42	11.84	9.84	7.32	4.18	2.71	0.26
	$p_{cal_2}$	15.91	14.70	13.65	12.53	11.07	9.04	8.01	6.19
348 15	$p_{exp}$	23.25	20.58	18.02	14.75	10.92	6.39	4.51	0.49
	$p_{cal_1}$	22.99	20.82	18.16	14.93	10.99	6.23	4.06	0.49
	$p_{cal_2}$	25.18	23.07	20.64	17.72	14.14	9.73	7.70	4.32
358 15	$p_{exp}$	34.58	31.61	27.04	22.27	16.81	9.95	6.08	0.98
	$p_{cal_1}$	34.66	31.38	27.37	22.50	16.61	9.50	6.27	0.96
	$p_{cal_2}$	35.63	32.16	28.02	23.01	16.96	9.67	6.36	0.94
373 15	$p_{exp}$	61.01	55.26	48.11	39.43	29.38	17.30	11.51	2.22
	$p_{cal_1}$	61.01	55.30	48.33	39.86	29.59	17.19	11.54	2.26
	$p_{cal_2}$	58.40	51.80	44.12	34.98	23.99	10.75	4.74	-5.11
393 15	$p_{exp}$	120.5	109.1	95.10	78.55	59.19	35.21	24.51	5.94
	$p_{cal_1}$	120.4	109.2	95.64	79.11	59.09	34.94	23.96	5.89
	$p_{cal_2}$	113.7	100.3	85.33	67.66	46.42	20.65	8.86	-10.59
413 15	$p_{exp}$	221.1	199.3	174.6	145.1	109.9	67.29	47.33	13.77
	$p_{cal_1}$	221.0	200.7	176.0	146.1	109.9	66.25	46.41	13.81
	$p_{cal_2}$	213.7	190.0	163.5	132.3	94.7	48.92	27.90	-6.88
433 15	$p_{exp}$	380.6	344.1	302.0	252.4	192.4	120.0	86.19	29.65
	$p_{cal_1}$	380.6	346.3	304.5	253.8	192.4	118.5	84.88	29.63
	$p_{cal_2}$	376.2	337.8	294.4	243.0	180.8	105.1	70.30	12.82
453 15	$p_{exp}$	620.4	563.5	495.8	415.7	319.4	202.2	147.8	58.44
	$p_{cal_1}$	620.3	565.5	498.7	417.6	319.4	200.9	147.0	58.44
	$p_{cal_2}$	619.0	560.8	493.7	413.7	316.7	198.6	144.5	55.29

式 (4) 的  $ARD=1.19\%$ , 而三次多项式的  $ARD=78.50\%$ . 可见, 当实验曲面变化尖锐 (变化范围包含相变临界点) 时, 普通三次多项式的拟合误差很大, 而新方程拟合效果良好.

## 2.2 乙二醇水溶液蒸气压的拟合

结果列于表 2, 表中数据  $p_{exp}$  来自文献 [7] 第 600 页.  $p_{cal_1}$  为式 (4) 计算值, 其中  $u = \frac{C^{3.2}-70^{3.2}}{100^{3.2}-70^{3.2}}$ ,  $u_1 = \frac{90^{3.2}-70^{3.2}}{100^{3.2}-70^{3.2}}$ ,  $y_0, y_1, y_2$  用式 (3) 拟合 ( $N=4, b_{y_0}=0.9, b_{y_1}=0.7, b_{y_2}=0.3$ ).  $p_{cal_2}$  为普通三次多项式拟合值.

式 (4) 的  $ARD=1.14\%$ , 普通多项式的  $ARD=78.46\%$ , 可见, 当自变量取值范围较广时, 新方程也可以较好地拟合实验数据.

## 3 结论

本文所提出的新方程与普通多项式比较, 由于新方程不需对待定系数进行二次拟合, 因此具有理想的拟合精度和较广的应用范围. 此外, 新方程形式简单 (分离变量的幂函数多项式), 容易进行数学运算特别是微分和积分运算.

## 符号说明

- $a, b, y_0, y_1, y_2$ ——新方程参数  
 $C$ ——乙二醇质量分数, %  
 $c_i$ ——普通多项式待定系数  
 $p$ ——压力或蒸气压, Pa  
 $T$ ——温度, K  
 $Z$ ——压缩因子
- 下角标  
 $c$ ——临界性质  
 $cal$ ——计算值  
 $exp$ ——实验值  
 $r$ ——相对性质

## References

- 1 Pramod D Sonawane, Anil Kumar. A New Equation for the Correlation of Surface Tension-Composition Data of Solvent-Solvent and Solvent-Fused Salt Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 157 (1): 17-28
- 2 Cortesi A, Kikic I, Alessi P, Turtoi G, Garnier S. Effect of Chemical Structure on the Solubility of Antioxidants in Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Data and Correlation. *Journal of Supercritical Fluids*, 1999, 14 (2): 139-144
- 3 Liu Zhijun (刘志军). Experimental Data Processing Program for Measuring Saturated Vapor Pressure of Liquid. *Journal of Tianjin*

- Institute of Urban Construction* (天津城市建设学院学报), 2002, 8 (2): 112-114
- 4 Wei Dongwei (魏东炜), Jiang Haoxi (姜浩锡), Yuan Jitang (袁继堂), Jing Xin (井欣). Measurement and Correlation of Solid-Liquid Equilibria of 4-Hydroxybenzaldehyde and Its Bromo-compounds. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, 54 (10): 1459-1462
- 5 Jiang Chunyue (蒋春跃), Pan Qinmin (潘勤敏), Pan Zuren (潘祖仁). Solubility of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, 53 (7): 723-728
- 6 Liu Guangqi (刘光启), Ma Lianxiang (马连湘), Liu Jie (刘杰). Handbook of the Data of Substance Properties in Chemistry and Chemical Engineering (Inorganic Volume) (化学化工物性数据手册·无机卷). Beijing: Chemical Industry Press, 2002
- 7 Liu Guangqi (刘光启), Ma Lianxiang (马连湘), Liu Jie (刘杰). Handbook of the Data of Substance Properties in Chemistry and Chemical Engineering (Organic Volume) (化学化工物性数据手册·有机卷). Beijing: Chemical Industry Press, 2002

## 信息与交流

## 2005年国家食品药品监督管理局信息中心

### 中国药学年摘编辑部期刊、图书、资料征订启事

《中国药学年摘》、中国药学年摘数据库网络版、光盘(2005年)

中国药学年摘数据库网络系统即《中国药学年摘》刊物、数据库网络版、数据库光盘是国家科技部重点扶植、国家食品药品监督管理局主管的我国药学年摘大型检索和查询系统。该系统于1981年创建,主要收载国内外公开发行的700余种医药学及相关学科期刊中的药学年摘,以文摘、简介、题录等形式进行报道。

该系统内容涵盖药学各个领域,共设十二个栏目:药学理论与发展动态、生药学和中药材、药物化学、药物生产技术、药剂学和制剂技术、药理学和毒理学、生物药剂学、药物分析、临床应用与药物评价、药品管理、制药设备和工厂设计及包装、药品和新药介绍等。该系统拥有近32万多条数据,本数据库每年以3万多条数据递增,且内容丰富,查询方便,可为医药生产、科研、教学、流通、医院药房、药店、情报和管理机构服务。该系统采用全新的系统结构和快速检索的新标引法,实现了对大容量、大范围全文本信息资料的零等待智能快速查询。根据实际工作需要,实现了库、刊、网为一体的服务系统,大大提高了查全率和查准率,即可全文检索,又可从文献类型、主题词、关键词等12个入口检索、查询。读者可分别从网络、光盘、文本三种途径查到所需要的文献。该系统曾获国家科技进步三等奖,文本版即国内外公开发行的杂志《中国药学年摘》曾多次获得有关部委的奖励(国家科委、国防科工委、中国科学院、中国科协、国家自然科学基金会五大部委的全国科技信息系统优秀成果二等奖、全国科技检索期刊一等奖、第二届全国优秀科技期刊评比三等奖、全国医药情报成果二等奖、第二届国家期刊奖百种重点期刊奖)。

《中国药学年摘》

为月刊,内容同中国药学年摘数据库,16开本,每期260页左右,每期约65万字,全年476元。

《中国药品检验文摘》

每年两期,16开本,每期正文260页左右,年报道最新信息量近4500条,90万字,全年服务费160元。

订阅者可直接与国家食品药品监督管理局信息中心《中国药学年摘》编辑部联系。

开户名称:国家食品药品监督管理局信息中心 开户行:建设银行北京展览路支行

账 号:6510003042610002517 发行部:北京市西城区北礼士路甲38号(邮编:100810)

编辑部:北京市海淀区文慧园南路甲2号(邮编:100088)

电 话:(010)62214715、62214665、68313344-3803

传 真:(010)68313344-3803、62214866

联系人:郭媛媛 刘琪