ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Sur la loi du rendement; vérification expérimentale, *par N. Roussopoulos**.—Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. τοῦ Κ. Ζέγγελη.

Nous appliquerons, à titre d'exemple, la formule générale du rendement $y = \frac{KA}{K'-K}\left[e^{-Kx} - e^{-K'x}\right]$, précedemment établie, sous la forme particulière $y = KAxe^{Kx}$ (pour K'=K), sur le même travail expérimental (de H. Wiessmann), utilisé par Mitscherlich pour la vérification de sa formule de deuxième approximation, dans le Handbuch der Bodenlehre de Blank, Berlin, 1931. T. IX p. 513. Ce travail, avec répetitions, se rapporte à l'action de doses croissantes d'azote, sous forme de sulfate d'ammonium, sur l'avoine cultivée en vases sur sable. Le rendement (y), correspondant à une dose de x gr. d'azote par vase, y est exprimé en grammes de matière sèche.

Pour nous rendre bien compte que les expériences ci-dessus de Wiessmann vérifient la formule $y = KAxe^{-Kx}$ (I), nous mettrons, tout d'abord, cette dernière sous la forme $\frac{y}{x} = KAe^{-Kx}$; d'où:

$$\log \frac{y}{x} = \log KA - K \log e.\ x \text{ (II), ou, en posant } \log \frac{y}{x} = Y,\ \log KA = a \text{ et}$$
$$-K \log e = b,\ Y = a + bx.$$

Ainsi, dans le cas où la formule (I) s'applique aux données expérimentales de Wiessmann, les points représentatifs de $Y = \log \frac{y}{x}$, en fonction de x, doivent se trouver sur une droite; ce qui a effectivement lieu, ainsi qu'il résulte de la Fig. I (points ronds).

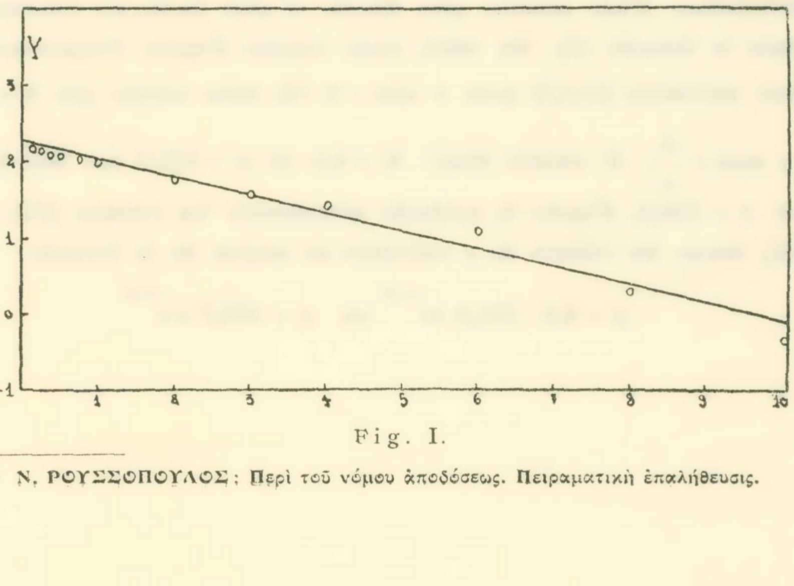

Fig. I.

* N. ΡΟΥΣΣΟΠΟΥΛΟΣ: Περὶ τοῦ νόμου ἀποδόσεως. Πειραματικὴ ἐπαλήθευσις.

Quant aux constantes a et b de la droite théorique $Y = a + bx$, elle peuvent facilement être déterminées d'après le valeurs expérimentales de x, y, et $Y = \log \frac{y}{x}$ correspondants (voir tableau (I) résumant les expériences de Wiessmann).

La méthode des moindres carrés nous donne, en effet:

$$a = \frac{\Sigma x . \Sigma xY - \Sigma Y . \Sigma x^2}{(\Sigma x)^2 - n\Sigma x^2} \quad \text{et}$$

$$b = \frac{\Sigma x . \Sigma Y - n\Sigma xY}{(\Sigma x)^2 - n\Sigma x^2}$$

Or, d'après le tableau, et tous calculs faits, nous avons $\Sigma x = 37{,}5$ $\Sigma Y = 20{,}36$ $\Sigma x^2 = 233{,}3$ $\Sigma xY = 29{,}99$, d'où, $a = 2{,}229$, $b = -0{,}2297$ et

$$Y = \log \frac{y}{x} = 2{,}229 - 0{,}2297x \qquad \text{(III)}$$

La figure (I) exprime le dégré de coincidence des valeurs de $Y = \log \frac{y}{x}$ (points ronds), déterminées d'après les valeurs expérimentales de y et de x correspondantes, avec la formule logarithmique. On voit que l'expérience vérifie d'une manière évidente la formule théorique (I).

De la valeur de $b = K \log e = 0{,}2297$ nous tirons $K = 0{,}5289$ et de la valeur de $a = \log KA = 2{,}229$ nous déduisons $KA = 169{,}4$ d'où $A = 320{,}3$.

Mais sachant, grâce à l'emploi de la formule logarithmique (II) que la formule $y = KAXe^{-Kx}$ (I) s'applique bien dans le cas étudié, nous pouvons aussi déterminer d'une manière plus directe et plus facile, les constantes K et A dans la formule (I). En effet, nous voyons d'après l'expérience que y devient maximum (118,2) pour $x\ max = 2$. Or, nous savons que $K = \frac{1}{x\ max}$ et que $y\ max = \frac{A}{e}$. Il résulte donc: $K = 0{,}5$ et $A = 321{,}3$ (au lieu de $K = 0{,}529$ et $A = 320{,}3$, d'après la méthode précédente). La colonne (IV) du tableau (I), donne les valeurs de y calculées au moyen de la formule:

$$y = 0{,}5 . 321{,}3\ xe^{-0{,}5x} \quad \text{ou} \quad y = 160{,}7\ x e^{-0{,}5x} \qquad \text{(IV)}$$

TABLEAU I.

I	II	III	IV
x	y (expérimental)	$Y = \log \frac{y}{x}$	y calculé
0	6,8 ± 0,38		(d'après IV)
0,125	18,6 ± 0,45	2,1727	18,87
0,250	32,6 ± 1,05	2,1152	35,44
0,375	46,4 ± 1,01	2,0923	49,95
0,5	58,1 ± 0,65	2,0653	62,56
0,75	80,3 ± 1,25	2,0298	82,81
1	95,8 ± 2,03	1,9814	97,43
1,5	116,2 ± 2,90	1,8891	113,9
2	118,2 ± 3,91	1,7716	118,2
3	116,1 ± 3,02	1,5877	107,5
4	108,4 ± 4,31	1,4330	86,98
6	71,2 ± 4,92	1,1096	47,98
8	18,2 ± 6,77	0,3750	23,5
10	5,6 ± 5,63	− 0,2518	10,81

La figure (II) donne, d'autre part, à côte de la courbe du rendement théorique (y calculés au moyen de la formule $y = 160,7\, x\, e^{-0,5x}$ (IV), soit, en somme, à partir des deux valeurs, x max et y max) les rendements réellement observés (traits gras perpendiculaires représentant aussi les erreurs probables autour des moyennes).

Le tableau (I) et la figure (II) montrent que la formule (IV) représente bien l'allure de la courbe expérimentale du rendement; à part les rendements pour $x = 4$ et $x = 6$, la coïncidence des y calculés avec les y observés est, surtout pour un phénomène biologique, très satisfaisante.

Quant aux divergences entre y calcule et y observé, lorsque celles-ci (ainsi que cela s'observe d'ailleurs avec la formule de Mitscherlich de deuxième approximation) dépassent les erreurs expérimentales, elles peuvent être attribuées à des erreurs systématiques possibles, mais aussi à la nature de la formule $y = KAxe^{-Kx}$ (I).

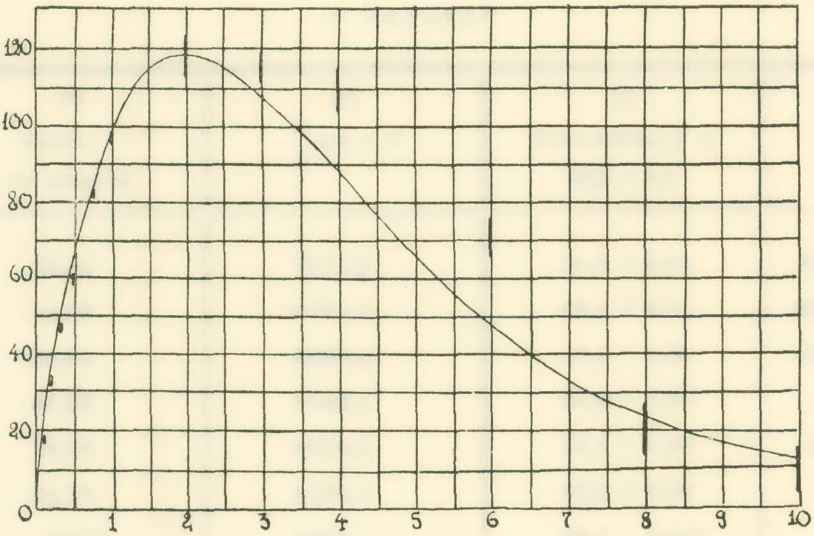

Fig. II.

En effet, appliquons à cette formule la méthode de de Sénarmont; nous avons

$$ly = lK + lA + lx - Kx \text{ ; d'où :}$$

$$\frac{dy}{y} = \frac{dK}{K} + \frac{dA}{A} + \frac{dx}{x} - Kdx - xdK, \text{ ou}$$

$$\frac{dy}{y} = \frac{dA}{A} + (1 - Kx)\left(\frac{dK}{K} + \frac{dx}{x}\right)$$

Ainsi, pour l'erreur rélative de y, calculé à partir de K, A et x, d'après la formule (I), nous avons lorsque les effets des erreurs partielles $\frac{dK}{K}$, $\frac{dA}{A}$ et $\frac{dx}{x}$ s'ajoutent (erreur rélative supérieure de y):

$$\frac{dy}{y} = \frac{dA}{A} + (1 - Kx)\left(\frac{dK}{K} + \frac{dx}{x}\right)$$

C.à.d. que, si nous connaissons A et K avec une erreur de $+ 5\,\%$ $\left(\frac{dA}{A} = \frac{dK}{K} = 0{,}05\right)$ et x presque exactement $\left(\frac{dx}{x} = 0\right)$, l'erreur rélative supérieure de y calculé est pour K=0,5 (comme dans notre exemple):

$\frac{dy}{y} = 0{,}05 + (1 - 0{,}5x)\ 0{,}05$. De sorte que cette erreur atteint $7{,}5\,\%$ $\left(\frac{dy}{y} = 0{,}075\right)$ pour $x = 3$ et $25\,\%$ $\left(\frac{dy}{y} = 0{,}25\right)$ pour $x = 0$.

Note. À remarquer que le rendement (yo), 6,8 gr. pour x = 0, correspondrait, d'après la formule $y = 160{,}7x \cdot e^{-0.5x}$ à une quantité de x = 0,043 gr. Le $\log \frac{y}{x}$ (= Y) prend alors la valeur 2,2197, au lieu de 2,229, pour x = 0, d'après la formule (III); ce fait justifie l'omission de cette valeur de x_0=0,043 lors de l'établissement de la formule (II) et (III).

En tous cas, en tenant compte de cette valeur x_0=0,043 (pour laquelle y=6,8), nous avons $K = \frac{1}{2{,}043} = 0{,}49$ (au lieu de 0,5) et la formule (IV) s'écrit; $y = 0{,}49 \cdot 321{,}4\,(x+0{,}043)\,e^{-0{,}49\,(x\,+\,0{,}043)}$. Cette formule donne, pour y, des valeurs légérement supérieures à celles de la formule (IV).

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐφαρμογὴ τοῦ γενικοῦ τύπου $y = \frac{KA}{K'-K}\left[e^{-Kx} - e^{-K'x}\right]$, ὑπὸ τὴν μορφὴν $y = KAxe^{-Kx}$ (I) (διὰ K΄=K) εἰς παράδειγμα λιπάνσεως βρώμης διὰ ἀζώτου. Πρὸς τοῦτο ὁ τύπος (I) γράφεται ὑπὸ τὴν λογαριθμικὴν μορφήν:

$$\log \frac{y}{x} = \log KA - K \log e\, x \quad \text{(II)}$$

Κατὰ τὸν ὡς ἄνω τύπον, τῆς μορφῆς y=a+bx, τὰ σημεῖα τὰ παριστῶντα τὸν $\log \frac{y}{x}$, συναρτήσει τοῦ x, πρέπει εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσχύος τοῦ (I) νὰ κεῖνται ἐπ' εὐθείας. Ὅπερ καὶ συμβαίνει (εἰκ. 1). Τὰς παραμέτρους a καὶ b τῆς εὐθείας y = a + bx γνωρίζομεν ὅμως νὰ προσδιορίσωμεν διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων. Οὕτω, γνωστῶν ὄντων τῶν a καὶ b, ἔχομεν ἀμέσως ἐκ τῆς $b = -K \log e$ τὴν τιμὴν τῆς K καὶ ἐκ τῆς $a = \log KA$ καὶ τῆς K τὴν τιμὴν τοῦ A.

Μετὰ τὴν ἐξακρίβωσιν ὅτι ὁ τύπος $y = KAxe^{-Kx}$ ἐφαρμόζεται ὄντως εἰς τὴν μελετωμένην περίπτωσιν, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν καὶ ἄλλως, κατὰ τρόπον ἄμεσον καὶ ἁπλοῦν, τὰς σταθερὰς K καὶ A εἰς τὸν (I). Πρὸς τοῦτο παρατηροῦμεν ὅτι διὰ $x = \frac{1}{K}$ ἔχομεν $y\ max = \frac{A}{e}$.

Γνωρίζοντες ἑπομένως ἐκ τοῦ πειράματος τὸ x max καὶ τὸ y max ἔχομεν: $K = \frac{1}{x\ max}$ καὶ $A = y\ max.\ e$.

Οἱ ἀριθμοὶ τοῦ πειράματος ἐπαληθεύουν, εἰς τὸ μελετηθὲν παράδειγμα, τὴν θεωρίαν (βλ. πίνακα (1) καὶ εἰκόνας (I) καὶ (II). Αἱ ἀποκλίσεις αἵτινες παρατηροῦνται μεταξὺ πειραματικῶν τινων τιμῶν καὶ τῆς θεωρίας δέον νὰ ἀποδοθῶσιν εἰς δυνατὰ συστηματικὰ λάθη, ὡς καὶ εἰς τὴν φύσιν τοῦ τύπου (I) Ὄντως ἡ μέθοδος de Sénarmont δεικνύει ὅτι τὸ λάθος ἐξ ὑπολογισμοῦ δύναται νὰ εἶναι μετ' αὐτοῦ, ἀρκετὰ σημαντικόν.

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—**Sur la loi de Wolff, comme conséquence de la loi de Mitscherlich-Baule** *par N. Roussopoulos**. — Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Ζέγγελη.

La loi de Wolff, généralement passée sous silence dans les traités de chimie agricole, et cependant, citée, à juste titre, à côté de la loi du minimum, c.à.d. parmi les lois fondamentales de cette science, par Aso et E. Pozzi-Escot dans leur «Introduction à l'étude de la chimie végétale et agricole» consiste, comme on sait, en ceci (Voir Dr Aso et E. Pozzi-Escot, ouvrage susmentionné, Paris, Rudeval, 1903 p. 115):

Wolff a déterminé les quantités minimas de chaque élément minéral nécessaires pour réaliser le dévelloppement «normal» de l'avoine, et il a trouvé que cette plante demandait pour la formation de 100 parties de matière sèche 1 partie d'azote, 0,5 parties d'acide phosphorique, 0,8 de potasse, 0,25 de chanx, 0,20 de magnésie et 0,20 d'acide sulfurique.

Cependant, quand il offrait au végétal tous ces éléments minéraux dans le rapport de leur proportion minima, il lui était impossible d'obtenir le développement de la plante.

Nous pouvons facilement montrer que cette expérience de Wolff est expliquée, ainsi que la loi du minimum, par la loi du rendement de Mitscherlich-Baule.

Nous savons, en effet, que Mitscherlich a donné comme formule du rendement y d'une plante, en fonction d'un facteur x de ce rendement, lorsque les autres facteurs restent constants (ou varient d'une manière identique pour toute la serie expérimentale):

$$y = A\left(1 - 10^{-cx}\right). \qquad (I),$$

où A est le rendement maximum obtenu avec le facteur considéré, dans les conditions sus-mentionnées, et c une constante.

Nous savons, aussi, que Baule, en étendant la loi de Mitscherlich à plu-

* Ν. ΡΟΥΣΣΟΠΟΥΛΟΣ: Ὁ νόμος τοῦ Wolff ὡς συνέπεια τοῦ Mitscherlich-Baule.