

Reakciókinetikai adatsor kiértékelése
(numerikus mechanizmusvizsgálat II. kémia alapszakosoknak)
feladatleírás, **pontozási útmutató** és *megjegyzések*
2013.

A kapott adatsor egy reakciókinetikai mérésből származik. Egy reaktáns koncentrációját mérték 15 s-ig minden egész másodpercben. Minden adat mérési hibával terhelt és minden koncentrációmérés abszolút hibája azonos. A koncentrációk mértékegysége mM, tehát 10^{-3} mol dm^{-3} . Technikai okokból nem lehetett meghatározni a kezdeti időponthoz tartozó koncentrációt. A feladat a reakció rendjének, a reakció sebességi együtthatójának és a reaktáns kezdeti koncentrációjának meghatározása három módszerrel: differenciális módszerrel, a linearizált koncentráció-idő függvény illesztésével, és az eredeti (nem lineáris) koncentrációfüggvény illesztésével.

A megoldás pontozása (általános elvek):

- +40 pont** Mindenki 40 pontról indul. Az elkövetett hibák következménye az alábbiakban részletezett pontlevonás. Egyes pluszfeladatok megoldásával jutalompontokhoz lehet jutni. A házidolgozat végeredménye lehet negatív pontszám is, ezek a negatív pontok a ZH-k eredményéből vonódnak le. A dolgozat nem javítható, eredménye beszámít a ZH-k átlagába. Nulla és annál alacsonyabb végső pontszám esetén új adatsorral meg kell ismételni a feladatot a fizikai kémia vizsga előtt, legkésőbb (egyik) írásbeli vizsga-előzetesként. Ebben az esetben a javított dolgozat eredménye már nem számít bele a ZH-k átlagába. (Be nem adás esetén is a vizsga előtt kell megírni.) A dolgozatra maximum 40 pont kapható!!!
- 40 pont** A feladat megoldásának tartalmaznia kell az eredeti adatsort. Ennek hiánya –40 pont.
- 40 pont** Mindenkinek önállóan kell a megoldást leírnia. Ha két vagy több dolgozat szövege gyakorlatilag azonos, az 40 pont/személy levonást jelent, akkor is ha a feldolgozott adatsor és a kapott eredmények különbözők.
- 5n pont** A dolgozat ajánlott maximális terjedelme 20 A4-es oldal (2,5 cm-es margók, 12-es betűméret). A maximális hossz tetszőleges, de minden 20-on felüli oldal oldalanként 5 pont levonással jár. A dolgozat készíthető kézírással, szövegszerkesztővel, illetve ezek jól áttekinthető kombinációjával (pl. ábrák, táblázatok nyomtatva, a többi kézzel írva).
- 2n pont** A beadási határidő után minden nap késés napi 2 pont levonás.

Feltételezzük, hogy a reaktáns koncentrációjának csökkenése felírható

$$-\frac{dc}{dt} = k c^n \quad n = 0, 1, 2, 3 \quad (1)$$

alakban, ahol n a mért reaktánsra vonatkozó részrend.

Megjegyzés: Általában nem mindig igaz, hogy egy koncentráció csökkenésének sebessége széles koncentrációtartományban leírható az (1) egyenlettel, és ha meg is állapítható a mért reaktánsra vonatkozó részrend, az lehet törtszám is.

1. Differenciális módszeren alapuló becslés

Az (1) egyenlet logaritmálásával a következő egyenletet kapjuk:

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k + n \ln c \quad (2)$$

A (2) egyenlet szerint szükségünk van a c koncentráció függvényében egy $-dc/dt$ -t megadó táblázatra, amit az eredeti idő-koncentráció táblázatból állíthatunk elő numerikus deriválással. A legegyszerűbb két-két egymás melletti mérésből, *véges differenciával* számolni a numerikus deriváltat, de ez az eljárás nagyon felnagyítja a mérési hibát, nagyon „zajos” derivált görbét ad. Ráadásul a kapott derivált nem az egész másodpercekhez, hanem az egész másodpercek felezési időpontjaihoz tartozik. Két szomszédos érték átlagolásával egész másodpercekhez tartozó simított értékeket kapunk. Kifinomultabb módszer több, páratlan számú egymás melletti pontra görbét illeszteni és ennek a görbének az analitikus deriválásával számítani a középső ponthoz tartozó derivált értékét. *Több numerikus deriváló módszer is csökkenti a pontok számát, de esetleg különböző mértékben! Az Origin és a feladathoz tartozó weboldal is tartalmaz több módszert (egyszerű differencia, hárompontos mozgóátlag, 3- vagy 5-pontos Savitzky-Golay simító deriváló módszer).*

- 3 pont** **A megoldásnak tartalmaznia kell a kiválasztott deriválási módszer tömör (1-2 mondat) leírását, a derivált adatok számát, és a $c - (-dc/dt)$ táblázatot. Ezek hiánya egyenként –1 pont.**
- +1 pont** **Érdemes próbaképpen több (legalább három) numerikus deriválási módszert összehasonlítani és megvizsgálni, mennyire sima a kapott derivált görbe, és hány adattal kevesebbet tartalmaz az eredeti adatokhoz képest (ha nincs szöveges összehasonlítás, akkor nem jár pont).**

Ha az $\ln(-dc/dt)$ -t ábrázoljuk $\ln c$ függvényében, a (2) egyenlet szerint egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete $\ln k$, meredeksége pedig n . A numerikus deriválás eredményére egyenest illesztve tehát megkapjuk $\ln k$ és n várható értékét és szórását. A szórásokat át kell számítani 95%-os konfidencia intervallummá az alábbi módon:

$$h_{95\%} = \sigma \cdot t_{s,95\%} \quad (3)$$

ahol $h_{95\%}$ a 95%-os konfidencia intervallum félszélessége, $s = n - p$ az illesztés szabadsági fokainak száma, n a felhasznált adatok száma (ami a numerikus deriválás miatt kevesebb, mint a mérési pontok száma), p a becsült paraméterek száma (itt 2), σ az adott paraméter szórása; $t_{s,95\%}$ pedig a 0,95 eloszlásfüggvény-értékhez tartozó s szabadsági fokú Student-eloszlású változó értéke. Néhány s -hez tartozó $t_{s,95\%}$ értéket láthatunk az 1. táblázatban.

1. táblázat:

0,95 eloszlásfüggvény-értékhez tartozó Student-eloszlású változó értéke különböző s szabadsági fokokra

s	$t_{s,95\%}$
8	2,306
9	2,262
10	2,228
11	2,201
12	2,179
13	2,160
14	2,145
15	2,131
30	2,042
60	2,00
∞	1,96

A (2) egyenlet legkisebb négyzetes eltérésű „illesztése” a mérési adatokhoz egyúttal az egyenletben szereplő paraméterek becsült értékeit szolgálhatja. *(Ha valaki szeretne egy rövid és nagyon világos leírást olvasni a legkisebb négyzetes lineáris illesztés lényegéről, akkor keresse fel a <http://mathworld.wolfram.com/LeastSquaresFitting.html> weboldalt.)* A paraméterbecslésből megkapjuk az n reakciórend várható értékét és szórását. Szeretnénk megtudni a k sebességi együttható várható értékét és szórását is, de az illesztés helyette $\ln k$ várható értékét és szórását adja meg. A k együttható várható értékét $e^{\ln k}$ számításával, szórását pedig a Gauss-féle hibaterjedés figyelembevételével kaphatjuk meg. Az alábbiakban a hibaterjedés egyváltozós alakját mutatjuk be.

A Gauss-féle hibaterjedés szerint ha x valószínűségi változó szórása $\sigma(x)$, akkor $f(x)$ szórása:

$$\sigma(f(x)) = \left| \left(\frac{df}{dx} \right) \right| \sigma(x) \quad (4)$$

Esetünkben e^x a szóbanforgó $f(x)$ függvény, mert ez a függvény alakítja át $\ln k$ -t k -vá. Mivel $\frac{d(e^x)}{dx} = e^x$, ezért $\frac{d(e^{\ln k})}{d(\ln k)} = e^{\ln k} = k$, így

$$\sigma(k) = k \sigma(\ln k) \quad (5)$$

Az (5) képlettel tehát $\ln k$ szórásából kiszámítható k szórása (itt k becsült értékét használjuk fel!), majd a (3) egyenlettel a szórásból kiszámíthatjuk a konfidencia intervallumot.

A dolgozatnak tartalmaznia kell az $\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right)$ vs. $\ln c$ ábrát, benne a numerikus derivált pontokkal és az illesztett egyenessel; valamint n és k becsült értékét és konfidenciaintervallumát.

A javasolt szöveg lehet pl. a következő: „a kapott érték $x \pm h$, ahol a megadott hibahatár 95%-os konfidenciaintervallumnak felel meg”. Ugyanilyen értelmű más megfogalmazás is elfogadható.

Néhány szó az értékes jegyekről

Fontos, hogy számításaink ne csak numerikusan legyenek helyesek, hanem a kiszámított eredmények pontossága is megjelenjen. Ennek statisztikai eszköze a hibaszámítás, azonban eredményeinknek formailag is tükrözniük kell a pontosságot. Ezt a megadott értékes jegyek helyes megválasztásával érhetjük el.

Szabályok:

1. A végeredmény értékes jegyeinek száma (é.j.sz.) sose haladhatja meg a legkevesebb értékes jegyre megadott adat pontosságát. N.B.: ha $x = 5,000$, akkor az é.j.sz. = 4, ha azonban $x = 5,0$ akkor é.j.sz. = 2.
2. A köztes eredményeket 1-2 értékes jeggyel többre adhatjuk meg, mint a végeredményt.

A mértékegységgel együtt így kell tehát helyesen megadni a végeredményt:

pl.: $y = (1,256 \pm 0,024) \text{ mol dm}^{-3}$, ahol a zárójel jelzi, hogy a mértékegység a hibához és az értékhez egyaránt tartozik.

Pontozás:

- 12 pont** a differenciális módszer teljesen hiányzik
- 3 pont** a kért ábra hiányzik, rossz vagy hiányos
- 3 pont** hibaterjedés számolásának elmulasztása
- 3 pont** szórás megadása konfidencia intervallum helyett
- 3 pont** rossz szabadsági fokú $t_{s,95\%}$ használata
- 3 pont** nem követhető nyomon a konfidencia intervallum kiszámítása
- 3 pont** a megadott értékek mögött nincs (helyes) mértékegység
- 3 pont** túl sok vagy túl kevés értékes jegyre van megadva az eredmény
- 3 pont** számolási hiba

2. Linearizált koncentrációfüggvény illesztésén alapuló becslés

Az (1) differenciálegyenletet különböző egész n kitevők feltételezésével megoldva, majd a kapott megoldásfüggvényt linearizálva az alábbi képletekhez jutunk:

2. táblázat

rend (n)	differenciál- egyenlet	megoldás- függvény	linearizált megoldás-függvény	súlyfaktor egyenletes hiba esetén ¹
0	$-\frac{dc}{dt} = k$	$c = c_0 - k t$	$c = c_0 - k t$	1
1	$-\frac{dc}{dt} = k c$	$c = c_0 e^{-k t}$	$\ln c = \ln c_0 - k t$	$\bar{c}^2$
2	$-\frac{dc}{dt} = k c^2$	$c = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + k t}$	$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k t$	$\bar{c}^4$
3	$-\frac{dc}{dt} = k c^3$	$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{c_0^2} + 2 k t}}$	$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2 k t$	$\frac{\bar{c}^6}{4}$

¹ itt $\bar{c}$ az adott időponthoz tartozó, hibával nem terhelt, „pontos” koncentráció
egyenletes hiba: minden mérés hibája azonos

A linearizált koncentrációfüggvények illesztésekor az alábbiak a független és függő változók:

3. táblázat

rend (n)	függő változó	független változó	tengely- metszet	hibatransz- formáció ¹	meredek- ség	hibatransz- formáció ²
0	t	c	c_0	1	$-k$	1
1	t	$\ln c$	$\ln c_0$	c_0	$-k$	1
2	t	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c_0}$	c_0^2	k	1
3	t	$\frac{1}{c^2}$	$\frac{1}{c_0^2}$	$\frac{c_0^3}{2}$	$2 k$	$\frac{1}{2}$

¹ Ezzel kell megszorozni a tengelymetszet szórását, hogy c_0 szórását kapjuk

² Ezzel kell megszorozni a meredekség szórását, hogy k szórását kapjuk.

A kapott adatsort minden olyan n -re vizsgálni kell, amely a differenciális módszerrel becsült rend konfidencia intervallumába beleesik. A megoldásfüggvényt a feltételezett rend szerint linearizálni kell (ld. a 2. táblázat 4. oszlopát) és ábrázolni kell a megfelelő függő változókat, mint a független változók függvényét (ld. a 3. táblázatot). Minden esetben egyenest kell illeszteni a pontokra. A

beadott diagramnak tartalmaznia kell az illesztett egyenest valamint a számított és mért értékek eltérését is (ezt reziduális vagy maradék eltérésnek hívják).

Bizonyos esetekben (pl. ha egy mért adat sok mérés átlaga), az adatokhoz is lehet σ szórást rendelni. A kisebb szórású adatok „értékesebbek”, mint a nagyobb szórásúak. Ezt úgy lehet korrektül figyelembe venni, ha minden adathoz $\frac{1}{\sigma_i^2}$ súlyfaktort rendelünk. Sok becslőprogram

(pl. az Origin is) képes arra, hogy az illesztés során figyelembe vegye az egyes pontokhoz tartozó súlyfaktort is.

A mi esetünkben azonban más a helyzet: minden adat csak egy mérésből ered és minden mérésnek azonos az abszolút hibája, azaz minden adatnak egységnyi a súlyfaktora. Az úgynevezett „súlyozás nélküli becslés” azt jelenti, hogy minden adatra egységnyi súlyfaktort alkalmazunk. Továbbá fontos, hogy a súlyfaktoroknak csak az aránya számít, tehát minden súlyfaktort azonos számmal megszorozva ugyanazt az eredményt kapjuk a várható értékekre és a szórásokra is. Ennek részletei megtalálhatók a függelékben.

Ebben a feladatrészen azonban nem az eredeti koncentrációkra, hanem azok transzformáltjaira illesztünk egyenest! Egy nemlineáris függvény linearizálása azt is jelenti, hogy mivel az eredeti mérési adataink helyett azok transzformáltjára illesztünk, ez a súlyfaktorokat is torzítani fogja. Ha ezt nem vesszük figyelembe, és a transzformált függvényt is „súlyozás nélkül” (tehát egységnyi súlyozással) illesztjük, akkor torzított (tehát rossz) becslést kapunk.

Ha a programunk csak „súlyozatlan” illesztésre képes, akkor tudnunk kell, hogy a kapott eredmény torzított. Torzítatlan becslést úgy kaphatunk, ha a 2. táblázatban feltüntetett súlyfaktorokkal ellensúlyozzuk a linearizálás okozta torzítást. Az elvi probléma az, hogy a súlyfaktorok számításához a pontos koncentrációkra lenne szükség, amit nem ismerünk. Használhatjuk helyette közelítésül a mért koncentrációkat, vagy a számolás végeredményét használhatjuk fel pontosabb koncentrációk és így súlyfaktorok számítására. Ezt egy iterációs eljárással többször ismételve még pontosabb eredményt kaphatunk. *Általában ha nem a nyers adatokat, hanem azoknak valamilyen transzformáltját illesztjük, mindig meg kell határozni a megfelelő súlyfaktorokat is! A számítás alapja a Gauss féle hibaterjedés, ezúttal a mért adat szórására alkalmazva.*

Végezzük el tehát a becslést „súlyozás nélkül”, majd a megfelelő súlyfaktorokkal is, mindegyik linearizált adatsorra. Azt fogjuk tapasztalni, hogy az egyik esetben (a valódi rendhez tartozó ábránál) a maradék eltérés véletlenszerűen szór a nulla érték körül. A többi esetben szisztematikus eltérést találunk, például először egymást követő több negatív, majd több pozitív eltérést a mért adatoktól. *Előfordulhat, hogy a valódi rendhez tartozó modellfüggvény esetén az eltérések viszonylag nagyok, de véletlenszerűen ingadoznak nulla körül, míg egy másik illesztésnél az eltérések akár kisebbek is lehetnek, de nem véletlenszerűek. **Figyelem, véletlenszerű eltérések esetén megfelelő a modell, nem kis eltérésű illeszkedésnél!***

Általában ha elegendően sok adatunk van, akkor a maradék eltérés ábra a súlyozás ellenőrzésére is használható, mert hibás súlyozás esetén téglalap kontúrral határozható eltéréskép helyett jobbra vagy balra keskenyedő trapézt kapunk.

Hasonlítsuk össze a súlyozatlan (tehát egységnyi súlyokkal végzett) és a 2. táblázatban megadott súlyozásokkal végzett illesztések eredményeit!

Ha a becsült paraméter nem közvetlenül c_0 és k , akkor a 3. táblázat 5. és 7. oszlopában levő értékkel kell megszorozni a tengelymetszet és a meredekség szórását, hogy c_0 illetve k szórását kapjuk. (Ezeket a transzformációkat is a Gauss féle hibaterjedésből kaphatjuk meg.) A következő

lépésben c_0 és k szórásából kell számítani c_0 és k 95%-os konfidencia intervallumát. (Ezeket a számolásokat csak az igazinak tartott modellfüggvényhez tartozó eredményekkel kell elvégezni.)

A koncentrációmérésre használt kísérleti módszerek hibája gyakran megközelítően állandó (abszolút hiba), vagy a mért értékekkel arányos (relatív hiba). Abszolút hiba esetén a hiba várható értéke minden mérésnél azonos, a mért értéktől függetlenül, és ilyenkor a transzformáció nélküli illesztés súlyfaktora egységnyi. Ilyen hibája van általában a mérésnek, ha nem nagyon különböző koncentrációkat határoznak meg titrálással vagy gázkromatográfiás analízissel. Egy másik gyakori esetben a mérési hiba és a mért mennyiség hányadosának várható értéke állandó.

Ekkor a transzformáció nélküli illesztés súlyfaktora $\frac{1}{\bar{c}^2}$ -el arányos, ahol $\bar{c}$ a mért koncentráció

pontos értéke. Ilyen típusú például a fényabszorpció mérésén alapuló koncentrációmeghatározás. Radioaktív anyagok bomlásának mérésénél vagy egyfotonszámlálási kísérleteknél a mért beütésszám Poisson eloszlású. Ekkor az adott csatornában mért beütésszám szórásnégyzete a beütésszám várható értékével azonos: $(\sigma_i^2 = \bar{y}_i)$ ezért a megfelelő súlyfaktor $w_i = \frac{1}{\bar{y}_i}$.

Hogyan kell az Originnel súlyozott illesztést csinálni?

1. Elkészítjük a táblázatot: $A(X)$ = idő, $B(Y)$ = koncentráció
2. Elkészítünk egy 3. oszlopot $C(Y)$, amibe a súlyfaktorokat írjuk be. Tehát pl. harmadrend esetén a koncentrációk 6. hatványát. A 4-el való osztás elhagyható, hiszen csak a súlyfaktorok aránya számít.
3. Kijelöljük a B oszlopot, utána: Analysis → NonLinear curve fit. Ekkor megjelenik egy ablak, amit a More... gombbal tudunk teljesen előhozni, ha esetleg Basic Mode-ban van.
4. A kis fehér lapot ábrázoló ikonnal készítünk egy új függvényt, ami megfelel a linearizált alaknak. Az ablak működésének részleteit a Help-ből lehet megtudni. Ha a továbbiakban szerkeszteni akarjuk a függvényt, akkor a ceruzás ikonra kell kattintani.
5. A táblázatot ábrázoló gombbal kiválasztjuk, hogy melyik adatsorra is szeretnénk illeszteni (Assign).
6. A marionett-bábu-szerű ikonra kattintva kiválasztjuk, hogy a weighting method legyen direct weighting, és megadjuk a C oszlopot súlyként. FONTOS: be kell jelölni, hogy "Scale errors with sqrt(reduced chi^2)". Ennek értelmét a függelékben lehet elolvasni.
7. A közlekedési lámpa ikonra kattintva megkezdjük az illesztést. Az egy, ill. 10 iterációt végző gombokat addig "nyomogatjuk", amíg a kis ablakban meg nem jelenik, hogy "chi-square is not reduced", azaz az eltérés négyzetösszeg tovább nem csökkenthető a becsült paraméterek változtatásával.
8. Az illesztést a Done gomb megnyomásával fejezzük be.

Pontozás:

- 12 pont** a linearizált koncentrációfüggvény illesztésén alapuló módszer teljesen hiányzik
- 6 pont** az illesztések csak súlyozás nélkül történtek
- 3 pont** hiányzik, rossz vagy hiányos a fentebb leírt ábrák valamelyike
- 3 pont** hibaterjedés számolásának elmulasztása
- 3 pont** szórás megadása konfidencia intervallum helyett
- 3 pont** rossz szabadsági fokú $t_{s,95\%}$ használata
- 3 pont** nem követhető nyomon a konfidencia intervallum kiszámítása

- 3 pont** a megadott értékek mögött nincs (helyes) mértékegység
- 3 pont** túl sok vagy túl kevés értékes jegyre van megadva az eredmény
- 3 pont** számolási hiba
- 3 pont** hiányzik a reziduális értékek szöveges értékelése

3. Az eredeti (nem linearizált) koncentrációfüggvény paramétereinek becslése

Figyelem!!! A weboldalon a nemlineáris paraméterbecslés nem működik helyesen; ugyanazt az eredményt adja, mint a linearizált becslés. **Ez a feladatrészt tetszőleges, nemlineáris illesztést végző eljárás segítségével (pl. a weboldalon felajánlott exe file-ok alkalmazásával: <http://keszei.chem.elte.hu/common/KINETIKA/Programok>, amelyeknek használati útmutatója a <http://keszei.chem.elte.hu/common/KINETIKA/Programok/readme.txt> file-ban olvasható) vagy más programmal (pl. Origin, Excel) végezhető el.**

Ebben az esetben közvetlenül a 2. táblázat 3. oszlopában szereplő megoldásfüggvényeket illesztjük, így a becslés végeredménye közvetlenül c_0 és k értéke. Mivel a méréseink abszolút hibája azonos, ezért a nemlineáris illesztést súlyozás nélkül (azaz egységnyi súlyokkal) végezhetjük el. A becslés közvetlenül megadja c_0 és k szórását, az egyetlen további feladat a konfidencia intervallum kiszámítása a szórásnégyzetből. Az illesztést elegendő az előző két vizsgálatból valószínűsített rendhez tartozó képlettel elvégezni. Mellékelni kell egy $c - t$ diagramot is, mely tartalmazza az eredeti mérési pontokat, az illesztett görbét, és a számított értékek eltérését a mért értékektől. (Ez a maradék eltérés, amelynek most is nulla körül kell véletlenül ingadoznia. Ha ez nem teljesül, érdemes más rendhez tartozó modellfüggvényt is kipróbálni!)

Hogyan kell Originnel elvégezni a nemlineáris becslést?

Alapvetően a súlyozott illesztés fogásait kell alkalmazni, azaz a NonLinear Curve Fit ablakot kell előhozni.

Eltérések:

1. Nem kell súlyozni (hiszen a súlyfaktorok aránya 1).
2. Természetesen új illesztendő függvényt kell definiálni.

Pontozás:

- 12 pont** az eredeti (nem linearizált) koncentrációfüggvény illesztésén alapuló módszer teljesen hiányzik
- 6 pont** rossz az illesztett függvény
- 3 pont** hiányzik vagy hiányos az ábra
- 3 pont** szórás megadása konfidencia intervallum helyett
- 3 pont** rossz szabadsági fokú $t_{s,95\%}$ használata
- 3 pont** nem követhető nyomon a konfidencia intervallum kiszámítása
- 3 pont** a megadott értékek mögött nincs (helyes) mértékegység
- 3 pont** túl sok vagy túl kevés értékes jegyre van megadva az eredmény
- 3 pont** számolási hiba
- +2 pont** nemlineáris illesztés elvégzése és ábrakészítés minden (0, 1, 2, 3) rendhez

4. Összefoglalás

A dolgozat végén táblázatban kell összefoglalni az egyes módszerek alapján kapott rendet, c_0 és k értékét, valamint ezek 95%-os konfidencia intervallumát. Meg kell adni, hogy a mérési adatok alapján milyen rendet, c_0 és k értéket javasol az adatok feldolgozója, és meg is kell indokolnia választását.

Pontozás:

- 6 pont** helytelen rend megadása (rossz rend feltételezése esetén c_0 és k becsült értéke is rossz lesz.)
- 4 pont** jó a rend, de rossz c_0 és/vagy k megadása (csak akkor, ha még nem számított ez az előzőekben hibának)
- 6 pont** az összefoglalás teljes hiánya
- 3 pont** nincs érték kiválasztva
- 3 pont** nincs megindokolva a választás (1-2 mondat)
- 3 pont** a megadott értékek mögött nincs (helyes) mértékegység
- 3 pont** túl sok vagy túl kevés értékes jegyre van megadva az eredmény
- 3 pont** számolási hiba

Felhasználható szoftverek: Az Excel képes lineáris és nemlineáris illesztésre is, de egyik esetben sem tud súlyozni, csak ha „megtanítjuk rá”, azaz mi írjuk be kézzel az illesztéshez szükséges képleteket. Az Originnel elvégezhető a lineáris és nemlineáris illesztés is, súlyozással és anélkül (ld. tools→linear fit és analysis→non-linear curve fit).

Ajánlott olvasmányok:

(A könyv és a cikk is megtalálható a Kémia Tanszékcsoporthoz tartozó könyvtárban)

- M.J. Pilling – P.W. Seakins: Reakciókinetika (Tankönyvkiadó, 1997), F2 függelék
- R.J. Cvetanović, D.L. Singleton, G. Paraskevopoulos: Evaluation of the mean values and standard errors of rate constants and their temperature coefficients, *The Journal of Physical Chemistry*, **83**, 50-60(1979)

5. Függelék: Megjegyzések haladóknak

A legkisebb négyzetes becslés során a $z = f(x)$ egyenlet azon paramétereit keressük, ahol a mért y_i és számított z_i pontok eltéréseinek χ^2 négyzetösszege minimális:

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - z_i)^2,$$

w_i pedig az i -edik méréshez tartozó súlyfaktor. A paraméterek torzítatlanul becsülhetők és az eltérés-négyzetösszeg χ^2 eloszlású akkor, ha $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, ahol σ_i^2 az i -edik méréshez tartozó

szórásnégyzet. Ekkor $\frac{\chi^2}{n-2}$ értéke egyhez közeli lesz (ez az illesztés varianciája, másnéven

redukált χ^2). A redukált χ^2 függ a mérések számától. A gyakorlatban több száz mérés esetén a redukált χ^2 értéke 0,95 és 1,15 között van, és ezzel is ellenőrizhető az illesztés jósága. Akkor sem követünk el hibát, ha nem ismerjük a mérésekhez tartozó szórást, csak a szórások arányát.

Legyen $\sigma_i = c d_i$ a valódi szórás és $(d_1, d_2, \dots, d_i, \dots)$ a szórások aránya. „Súlyozatlan” illesztés esetén például a szórások aránya $(1, 1, 1, \dots)$ vagy $(10, 10, 10, \dots)$. Ha a $\tilde{w}_i = \frac{1}{d_i^2}$ súlyozást

használunk, $\frac{c^2 \tilde{\chi}^2}{n-2}$ értéke lesz egyhez közeli, ahol $\tilde{\chi}^2$ a $\tilde{w}_i$ súlyozással kapott eltérés

négyzetösszeg. Ebből az következik, hogy a kapott értékből megbecsülhetjük c értékét önkényes, de relatíve helyes súlyozás esetén. A programok az így becsült c értéket használják fel a paraméterek szórásának számításánál, ezért a becsült paraméterek és azok számított szórása és kovarianciája független c értékétől.

Lineáris legkisebb négyzetes illesztés esetén a $z = ax + b$ függvényt illesztjük a mérésekhez, és a számítás eredménye a és b becsült értéke, χ^2 , a szórása (σ_a), b szórása (σ_b), valamint a és b kovarianciája (σ_{ab}). A σ_{ab} kovariancia ismerete például akkor fontos, ha az illesztett egyenest interpolációra akarjuk felhasználni. Ekkor az $\hat{y} = a\hat{x} + b$ egyenlettel számítjuk a függő változó értékét tetszőleges $\hat{x}$ helyen, $\hat{y}$ szórásnégyzetét pedig az alábbi egyenlet szerint:

$$\sigma^2(\hat{y}) = \sigma_a^2 + \hat{x}^2 \sigma_b^2 + 2\hat{x} \sigma_{ab}$$