Reakciókinetikai adatsor kiértékelése

(mechanizmusvizsgálat kémia alapszakosoknak)

feladatleírás, **pontozási útmutató** és *megjegyzések*

2014.

A feladat egy mért adatsor reakciókinetikai kiértékelése. Az adatsor igényléséhez a http://phys.chem.elte.hu/reakciokinetikahf webcímen elérhető oldalon kell regisztrálni. Mindenki személyre szóló, külön adatsort kap.

FONTOS: Csak regisztráció után kapott adatsor feldolgozásáért jár pont!
Amennyiben nem adunk meg felhasználónevet és nem regisztrálunk, akkor is be lehet lépni, és adatsort is lehet kapni. Ez azonban mindig ugyanaz az adatsor, ezért ennek a feldolgozásáért nem jár pont.

A kapott adatsor a következőképpen keletkezett. 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, azaz $10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. 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 feladat megoldásához feltételezzük, hogy a reaktáns koncentrációjának csökkenése felírható

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k\,c^n \qquad n = 0,1,2,3 \qquad (1)$$

alakban, ahol n a mért reaktánsra vonatkozó reakciórend.

<u>Megjegyzés:</u> Általában nem mindig igaz, hogy egy koncentráció csökkenésének sebessége széles koncentrációtartományban leírható az (1) *egyenlettel. Ha létezik a mért reaktánsra vonatkozó reakciórend, az lehet törtszám is.*

1. Differenciális módszeren alapuló becslés

Az (1) egyenlet logaritmálásával a következő egyenletet kapjuk:

$$\ln\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right) = \ln k + n \ln c \qquad (2)$$

A (2) egyenlet szerint az $\ln c$ függvényében az $\ln(-\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)$ értékek egy egyenest adnak, amelynek a tengelymetszete a sebességi együttható logaritmusa, meredeksége pedig a reakció rendje.

Az egyenes illesztéshez szükségünk van a $(-\mathrm{d}c/\mathrm{d}t)$ értékekre, 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. Három szomszédos érték átlagolásával („mozgó átlagok) egész másodpercekhez tartozó, egyben 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. A numerikus deriváló módszerek némelyike csökkenti a pontok számát, de esetleg különböző mértékben. Az Origin programban is, és a feladathoz tartozó weboldalon is található több ilyen módszer (egyszerű differencia, hárompontos mozgóátlag, 3- vagy 5-pontos Savitzky-Golay simító deriváló módszer).

A numerikus deriválás eredményére legkisebb négyzetek módszerével egyenest illesztve – mivel ez egyúttal egy paraméterbecslési eljárás is – megkapjuk $\ln k$ és n várható értékét és szórását. A szórásokat át lehet számítani 95%-os konfidencia intervallummá az alábbi módon:

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

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 lehet, mint a mérési adatok száma), p pedig 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 a függelék 1. táblázatában.
(A legkisebb négyzetes paraméterbecslésről, valamint részletesen egyenes illesztéséről rövid és világos ismertető olvasható a Mathematica programot forgalmazó WolframMathWorld weboldalán, a http://mathworld.wolfram.com/LeastSquaresFitting.html webcímen.)

A paraméterbecslésből közvetlenül megkapjuk az n reakciórend várható értékét és szórását. Célunk egyúttal a k sebességi együttható várható értékének és szórásának a becslése is, de a lineáris illesztés helyette $\ln k$ várható értékét és szórását adja meg. A k együttható várható értékét $e^{\ln k}$ alakban, szórását pedig a Gauss-féle hibaterjedés segítségével kaphatjuk meg. Az alábbiakban bemutatjuk a hibaterjedés itt alkalmazandó egyszerű (egyváltozós) alakját.

Eszerint ha x valószínűségi változó szórása $\sigma(x)$, akkor a változó $f(x)$ függvényének szórása:

$$\sigma(f(x)) = \left|\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)\right| \sigma(x) \qquad (4)$$

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

$$\sigma(k) = k\,\sigma(\ln k) \qquad (5)$$

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.

Feladatok

- Numerikus deriválás alapján az $\ln\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right)$ és $\ln c$ értékpárok kiszámítása az idő függvényében, és az eredmények táblázatos megadása. Használható módszerek: véges differencia és 3- vagy 5-pontos Savitzky-Golay simító deriválás. (Érdemes a kisebb zajjal terhelt módszert alkalmazni.)

- Az $\ln\left(-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right)$ – $\ln c$ diagram elkészítése, a pontokra illesztett egyenessel. Az illesztések reziduális hibáit is tüntessük fel a diagramban, esetleg más skálázással, hogy az eltérések jól látsszanak.
- A fenti egyenes paramétereinek (várható értékek és szórások) megadása.
- A k és n paraméterekre a 95%-os konfidencia-intervallum számítása, a számítás menetének részletes leírásával.
- A becsült paraméterek alapján a lehetséges reakciórend(ek) megadása.

2. Linearizált koncentrációfüggvény illesztésén alapuló becslés

Az (1) differenciálegyenletet különböző egész n kitevők feltételezésével megoldva, majd a kapott megoldásfüggvényt linearizálva a függelék 2. táblázatában található képletekhez jutunk. Ezen függvények illesztéséhez használt függő és független változókat, az illesztésből kapott paramétereket, valamint a hibatranszformáció alakját a függelék 3. táblázatában találjuk.

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 diagramoknak tartalmaznia kell az illesztett egyenest, valamint a számított és mért értékek eltérését az illesztett egyenestől (ezt reziduális vagy maradék eltérésnek hívják).

Bizonyos esetekben (pl. ha egy mért adat sok mérés átlaga), az egyes adatokhoz lehet σ_i 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 eredeti mért 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. Fontos körülmény, hogy a legkisebb négyzetes becslés esetén elegendő a súlyfaktorok arányát figyelembe venni, tehát az összes súlyfaktort azonos számmal megszorozva ugyanazt az eredményt kapjuk a várható értékekre és a szórásokra is. Ennek részletei megtalálhatók a függelékben.

A feladatnak ebben a részében azonban nem az eredeti koncentrációkra, hanem azok transzformáltjaira illesztünk egyenest. Egy nemlineáris függvény linearizálása egyúttal azt is jelenti, hogy – mivel az eredeti mérési adataink helyett azok transzformáltjára illesztünk modellfüggvényt – az eredeti (esetünkben egységnyi) súlyfaktorok is megváltoznak. Ha ezt nem vesszük figyelembe, és a transzformált függvényt is „súlyozás nélkül” (tehát egységnyi súlyozással) illesztjük a kísérleti adatokra, akkor torzított (tehát rossz) becslést kapunk.

Torzítatlan becslést úgy kaphatunk, ha a 2. táblázatban feltüntetett súlyfaktorokkal ellensúlyozzuk a linearizálás okozta hibatorzítást. Ebben az elvi probléma az, hogy pontos súlyfaktorok számításához a pontos koncentrációkra lenne szükség, amit nem ismerünk. Egyik módszer az lehet, hogy helyette közelítésként használjuk a mért koncentrációkat. Ennél pontosabb, ha a becsült paraméterekkel kiszámított koncentrációkat használjuk fel jobb közelítés, így pontosabb súlyfaktorok számítására egy következő illesztési eljárásban,

amit azután egy iterációs eljárással többször ismételve kaphatunk egyre pontosabb eredményt.
Ha nem a nyers adatokat, hanem azoknak valamilyen transzformáltját illesztjük, mindig meg kell határozni a megfelelő súlyfaktorokat is, amennyiben torzításmentes becslést szeretnénk kapni a paraméterekre. A számítás alapja ilyenkor is a Gauss-féle hibaterjedés, ezúttal a mért adat szórására alkalmazva.

Végezzük el 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 jobbára véletlenszerűen szórja körül a nulla értéket, míg a többi esetben szisztematikus eltérést találunk, ami több egymást követő adat azonos eltérését jelenti. Ezek az eltérések a mért adatoktól egy-két intervallumon az egyik, általában egy intervallumon a másik irányban térnek el.

Előfordulhat, hogy a valódi rendhez tartozó modellfüggvény esetén az eltérések viszonylag nagyok, mégis ***véletlenszerűen*** *ingadoznak nulla körül, míg egy másik illesztésnél az eltérések akár kisebbek is lehetnek, de nem véletlenszerűek, hanem hosszabb szakaszonként azonos irányúak. Azaz* ***véletlenszerű eltérések esetén megfelelő a modell, nem kis eltérésű illeszkedésnél.***
Ha elegendően sok adatunk van, akkor általában a maradék eltérések ábrázolása a súlyozás ellenőrzésére is használható, mert hibás súlyozás esetén téglalap kontúrral körülírható eltérések helyett jobbra vagy balra keskenyedő trapézzel írhatjuk körül az eltéréseket.

Hasonlítsuk össze a súlyozatlan (tehát egységnyi súlyokkal végzett), valamint a 2. táblázatban megadott súlyozással végzett illesztések eredményeit!

Ha a becsült paraméter nem közvetlenül c_0 és k, akkor a 3. táblázat 5. és 7. oszlopában levő értékkel kell a tengelymetszet és a meredekség szórását megszorozni, hogy c_0 illetve k szórását kapjuk. (Ezeket a transzformációkat is a Gauss-féle hibaterjedésből kaphatjuk meg.) Végezetül c_0 és k szórásából ki kell számítani c_0 és k 95%-os konfidencia intervallumát is.

A koncentrációmérésre használt kísérleti módszerek hibája (abszolút hiba) gyakran közelítőleg állandó, de előfordul olyan eset is, hogy a mért értékekkel arányos (ekkor az ún. „relatív hiba" a közelítőleg állandó). Azonos abszolút hiba esetén a hiba várható értéke minden mérésnél azonos, a mért értéktől függetlenül, és ilyenkor a transzformáció nélküli illesztés súlyfaktora célszerűen egységnyi. (Ez a súlyozatlan becslés.) Ez az eset gyakori nem nagyon különböző koncentrációk meghatározásakor pl. titrálással vagy gázkromatográfiás analízissel. A másik gyakori esetben a mérési hiba és a mért mennyiség hányadosának várható értéke állandó (ez a relatív hiba). Ekkor a transzformáció nélküli illesztés súlyfaktora $\frac{1}{\bar{c}^2}$ *-tel arányos, ahol* $\bar{c}$ *a mért koncentráció pontos értéke. Ilyen típusú például a fényabszorpció mérésén alapuló (spektrofotometriás) koncentrációmeghatározás. Radioaktiv anyagok bomlásának mérésénél, vagy egyfotonszámlálási kísérleteknél a mért beütésszám Poisson eloszlású, és annak szórásnégyzete a beütésszám várható értékével azonos:* $\left(\sigma_i^2 = \bar{y}_i\right)$ *ezért a megfelelő súlyfaktor* $\frac{1}{\bar{y}_i}$ *-vel arányos.*

Feladatok

- Az adatsor linearizálása a lehetséges reakciórend(ek)nek megfelelően. A transzformált változók táblázatos megadása.
- Egyenes illesztése a transzformált adatsorra súlyozás nélkül, illetve a reakciórendnek megfelelő súlyozással.
- A linearizált adatok ábrázolása az idő függvényében, az illesztett egyenessel. Az illesztések reziduális hibáit is tüntessük fel a diagramban, esetleg más skálázással, hogy az eltérések jól látsszanak. A súlyozatlan és súlyozott esetek külön ábrákon szerepeljenek.

- A fenti egyenesek paramétereinek (várható értékek és szórások) megadása.
- Az illesztett egyenesek paraméterei alapján a k és c_0 paraméterek meghatározása, a számolás menetének leírásával.
- A becsült k és c_0 paraméterek 95%-os konfidencia intervallumainak kiszámítása és a számolás menetének leírása.

3. Az eredeti (nem linearizált) koncentrációfüggvény(ek) illesztésén alapuló becslés

Figyelem!!! A weboldalon a nemlineáris paraméterbecslés nem működik helyesen*; ugyanazt az eredményt adja, mint a linearizált becslés. Ez a feladatrész tetszőleges, nemlineáris illesztést végző programcsomag segítségével (pl. a kurzus weboldalán a következő cím alatt felajánlott exe file-ok alkalmazásával:* http://keszei.chem.elte.hu/common/KINETIKA/Programok , amely exe file-ok használati útmutatója a http://keszei.chem.elte.hu/common/KINETIKA/Programok/readme.txt file-ban olvasható) *vagy bármely más, erre alkalmas programmal (pl. Origin, Excel, Mathematica) végezhető el.*

Az (1) differenciálegyenletet különböző egész n kitevők feltételezésével megoldva a 2. táblázat 3. oszlopában szereplő megoldásfüggvényekhez jutunk. Ezen függvények nemlineáris paraméterbecsléssel történő illesztésekor a becslés végeredménye közvetlenül c_0 és k értéke. Mivel a mérések abszolút hibája az adatsorokban azonos, ezért a nemlineáris illesztést súlyozás nélkül (azaz egységnyi súlyokkal) végezhetjük el. Ez a becslés közvetlenül megadja c_0 és k várható értékét és szórását is, az egyetlen további feladat a konfidencia intervallumok kiszámítása a szórásnégyzetekből. A paraméterbecslést elegendő az előző két vizsgálatból valószínűsített rend(ek)hez tartozó képlettel elvégezni. Mellékelni kell egy c–t diagramot is, amelyik tartalmazza az eredeti mérési pontokat, az illesztett görbét, és a számított értékek eltérését a mért értékektől. (Ez a maradék – reziduális – eltérés, amelynek most is nulla körül kell véletlenül ingadoznia. Ha ez nem teljesül, érdemes más rendhez tartozó modellfüggvényt is kipróbálni!)

Feladatok

- A lehetséges reakciórend(ek)nek megfelelő nemlineáris paraméterbecslés elvégzése.
- Az eredeti koncentrációk ábrázolása az idő függvényében, az illesztett görbével. Az illesztések reziduális hibáit is tüntessük fel a diagramban, esetleg más skálázással, hogy az eltérések jól látsszanak.
- A becsült k és c_0 paraméterek (várható értékek és szórások) megadása.
- A paraméterek 95%-os konfidencia intervallumainak kiszámítása és a számolás menetének leírása.

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 kapott eredmények alapján milyen rendet, c_0 és k értéket javasol az adatok feldolgozója, és meg is kell indokolnia a választását.

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 **Origin**nel elvégezhető a lineáris és nemlineáris illesztés is, súlyozással és anélkül (*ld.* tools→linear fit és analysis→non-linear curve fit). Egy rövid útmutató az illesztéshez megtalálható a Megjegyzések között.

Ajánlott olvasmányok:

(A könyv és a cikk is megtalálható a Kémia Intézet könyvtárában)

- 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. Megjegyzések a feladatokhoz

Értékes jegyek megadása a dolgozatban

Fontos, hogy számításaink ne csak numerikusan legyenek helyesek, hanem a kiszámított eredmények pontossága is megfelelően jelenjen meg. Ennek statisztikai eszköze a hibaszámítás, azonban eredményeinknek formailag is tükrözniük kell a megfelelő pontosságot. Ezt a megadott értékes jegyek számának helyes megválasztásával érhetjük el. Ennek szabályai a következők:

1. A végeredmény értékes jegyeinek száma sohasem haladhatja meg a legkevesebb értékes jegyre megadott adatok pontosságát. Pl. ha az alapadat x = 5,000, akkor az értékes jegyek száma 4, ha azonban x = 5,0, akkor az értékes jegyek száma csak 2. (A becsült adat konfidencia-intervalluma egyébként megmutatja, meddig pontos a becslés. Ennél lehet eggyel több jegyet megadni. Ha pl. 1,256 a becsült érték, és 0,024 a konfidencia-intervallum félszélessége, akkor az 1,256 érték minden jegye maradhat. Ha a félszélesség 0,24, akkor elegendő megadni csak az 1,26 (kerekített) értéket, a negyedik jegynek már nincs semmi információtartalma.)

2. A köztes eredményeket 1–2 értékes jeggyel többre adhatjuk meg, mint a végeredményt, hogy további számításoknál a kerekítési hibák ne okozzanak eltérést az értékes jegyekben.

A végeredményt a mértékegységgel együtt helyesen így kell megadni:
pl.: $y = (1{,}256 \pm 0{,}024)$ mol dm^{-3}, ahol a zárójel jelzi, hogy a mértékegység a hibához és az értékhez egyaránt tartozik.
(*Szerkesztési megjegyzés*: A műveleti jelek (=, +, –, stb.) előtt és után „1/4 gondolatjelnyi szóközt” írjunk. Így a szóköz mérete éppen megfelel a nyomtatási szokásoknak, valamint a sor rendezésekor sem változik. Ügyeljünk arra is, hogy a mínusz jelet valóban – karakterként írjuk, ne pedig kiskötőjelként: -.)

Hogyan kell az Originnel súlyozott illesztést csinálni?

1. Beírjuk (bemásoljuk) az adatsort. (Egy-egy oszlopban megadjuk az idő és eredeti koncentráció adatokat.)
2. Amennyiben szükséges, további oszlopokban kiszámítjuk a transzformált koncentrációkat, illetve a használandó súlyfaktorokat.
3. Elkészítünk egy diagramot, amelyben az illesztéshez szükséges változót ábrázoljuk az idő függvényében (transzformált változó a linerizált esetben, az eredeti koncentráció a nem-lineáris esetben).
4. A diagram kijelölése után az *Analysis* menüben kiválsztjuk a *Non-linear curve fit...* menüpontot. Ekkor felugrik a nem-lineáris illesztés menüje. (A működés részleteit a Help-ből lehet megtudni.)
5. Definiálnunk kell egy új függvényt. Ezt a fehér lapot ábrázoló gombbal kezdhetjük el.
6. Adjuk meg az új függvény paramétereinek a számát (ez esetünkben mindig 2), nevét, illetve a függő és független változók nevét. Ezeket a neveket használva írjuk be a függvényt a *Definition* ablakba. A helyes függvényalak függ a kiválasztott definíció típusától (*Form*). A helyes módra a program mutat példát a típus kiválasztásakor.

6. A marionettbábu-szerű ikonra kattintva kiválasztjuk a súlyozás típusát (*weighting method*). Esetünkben csak közvetlen súlyozásra van szükség (*direct weighting*), ami mellé válasszuk ki a súlyokat tartalmazó oszlopot. Jelöljük be a *"Scale errors with sqrt(reduced chi^2)"* beállítást. Ennek értelméről a függelékben lehet elolvasni.
   Az Origin 6.0-nál régebbi verziói nem kezelik a közvetlen súlyozás funkciót!
7. A közlekedési lámpa ikonra kattintva megkezdjük az illesztést. Az egy, ill. tíz iterációt végző gombokat addig "nyomogatjuk", amíg a kis ablakban meg nem jelenik, hogy "chi-square is not reduced", azaz az eltérésnégyzet-összeg tovább nem csökkenthető a becsült paraméterek változtatásával.
8. Az illesztést a Done gomb megnyomásával fejezzük be.

6. A dolgozat pontozása

Általános elvek:

+40 pont Mindenki 40 pontról indul. Az elkövetett hibák következménye az alábbiakban részletezett pontlevonás. Egyes pluszfeladatok megoldásával viszont 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, és azt a vizsga kezdetéig be kell mutatni. Ebben az esetben a javított dolgozat eredménye már nem számít bele a ZH-k átlagába. (Be nem adás esetén is meg kell írni a vizsga előtt.)

–40 pont A feladat megoldásának tartalmaznia kell a kapott eredeti adatsort. Ennek hiánya – 40 pont.

–40 pont Mindenkinek önállóan kell a dolgozatot megírnia. 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 cm-es margók, 12 pontos betűméret). A maximális hossz tetszőleges lehet, 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 egyes nap késés napi 2 pont levonással jár.

Differenciális módszer

Pontozás:

–12 pont a differenciális módszer teljesen hiányzik
–3 pont a kért diagram hiányzik, rossz vagy hiányos
–3 pont **a** hibaterjedés számolásának elmulasztása
–3 pont szórás megadása konfidencia intervallum helyett
–3 pont rossz szabadsági fokú $t_{s,95\%}$ használata
–3 pont nem nyomonkövethető konfidencia-intervallum számítás
–3 pont a megadott értékek mellett nincs (helyes) mértékegység
–3 pont túl sok vagy túl kevés értékes jegyre van megadva az eredmény
–3 pont számolási hiba
–3 pont a megoldásnak tartalmaznia kell a kiválasztott deriválási módszer tömör (1–2 mondatos) 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; megvizsgálni, mennyire sima a kapott derivált görbe, és hány adattal kevesebbet tartalmaz az eredeti adatokhoz képest. (Ha nincs mellette szöveges értékelés, akkor nem jár pont).

Linearizált illesztés

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 diagramok 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 nyomonkövethető konfidencia-intervallum számítás
–3 pont	a megadott értékek mellett 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 szórások szöveges értékelése

Nemlineáris illesztés

Pontozás:

–12 pont	az eredeti (nem linearizált) koncentrációfüggvény illesztésén alapuló módszer teljesen hiányzik
–6 pont	helytelen az illesztett függvény
–3 pont	hiányzik vagy hiányos a diagram
–3 pont	szórás megadása konfidencia intervallum helyett
–3 pont	rossz szabadsági fokú $t_{s,95\%}$ használata
–3 pont	nem nyomonkövethető konfidencia-intervallum számítás
–3 pont	a megadott értékek mellett 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 diagram készítése minden (0, 1, 2, 3) rendhez

Összefoglalás

Pontozás:

–6 pont	helytelen rend megadása (ebben az esetben 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 javasolt rend kiválasztva
–3 pont	nincs megindokolva a választás (1–2 mondat elég)
–3 pont	a megadott értékek mellett nincs (helyes) mértékegység
–3 pont	túl sok vagy túl kevés értékes jegyre van megadva az eredmény
–3 pont	számolási hiba

7. Függelék

1. táblázat

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

s	$t_{95\%}$
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

2. táblázat

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

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

3. táblázat

rend (n)	függő változó	független változó	tengely-metszet	hibatransz-formáció[1]	meredekség	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.

Megjegyzések haladóknak

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

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

ahol w_i az i-edik méréshez tartozó súlyfaktor. Az eltérés-négyzetösszeg csak akkor χ^2 eloszlású, 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 a redukált χ^2). A redukált χ^2 eltérésének mértéke az egységtől 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. A paraméterek akkor is torzítatlanul becsülhetők, ha nem ismerjük a mérésekhez tartozó szórást, csak a szórások arányát. Ilyenkor azonban az eltérésnégyzet-összeg nem lesz χ^2 eloszlású.

Legyen $\sigma_i = cd_i$ a valódi szórás,. és (d_1, d_2,…,d_i,…) a szórások relatív értéke valamely adott értékhez képest. „Súlyozatlan” illesztés esetén például a szórások aránya (1, 1, 1,…) vagy (10, 10, 10,…). Ha $\tilde{w}_i = \frac{1}{d_i^2}$ súlyozást használunk, $\frac{c^2\tilde{\chi}^2}{n-2}$ értéke lesz egyhez közeli, ahol $\tilde{\chi}^2$ a $\tilde{w}_i$ súlyozással kapott eltérésnégyzet-összeg. Ebből az következik, hogy a kapott eltérésnégyzet-összeg értékből megbecsülhetjük c értékét önkényes, de relatíve helyes súlyozás esetén. A becslésre használatos 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.

Egyenes legkisebb négyzetes illesztése esetén a $z = a\,x + b$ függvényt illesztjük a mérési adatokra, a számítás eredménye pedig az a és b becsült értéke ($\hat{a}$ és $\hat{b}$), a χ^2, az $\hat{a}$ szórása (σ_a), a $\hat{b}$ szórása (σ_b), valamint az $\hat{a}$ és $\hat{b}$ kovarianciája (σ_{ab}). A σ_{ab} kovariancia ismeretére például akkor van szükség, ha az illesztett egyenest interpolációra akarjuk felhasználni. Ekkor az $\hat{y} = \hat{a}\,x + \hat{b}$ egyenlettel számítjuk a függő

változó értékét tetszőleges x helyen, $\hat{y}$ szórásnégyzetét pedig – a Gauss-féle hibaterjedésnek megfelelően – az alábbi egyenlet szerint:

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