

II. ĆWICZENIA LABORATORYJNE

ZADANIE Nr 1

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

1. Wartość średnia, odchylenie standardowe, miary dyspersji.

ZADANIE Nr 2

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

2. Zależność wartości średniej oraz miar dyspersji od liczności próbek.

ZADANIE Nr 3

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

3a. Zastosowanie regresji liniowej – krzywa kalibracyjna.

3b. Zastosowanie regresji liniowej do obliczania stałej szybkości reakcji I-rzędu.

ZADANIE Nr 4

OBLICZANIE pH MIESZANINY DWÓCH KWASÓW (LUB ZASAD)

ZADANIE Nr 5

LINIOWA REGRESJA WIELOKROTNA

ZADANIE Nr 6

REGRESJA LINIOWA – TRANSFORMACJE LINEARYZUJĄCE

ZADANIE Nr 7

CAŁKOWANIE NUMERYCZNE

METODA PROSTOKĄTÓW, TRAPEZÓW I SIMPSONA

ZADANIE Nr 8

NUMERYCZNE ROZWIĄZYWANIE RÓWNAŃ RÓŻNICZKOWYCH.

METODA EULERA, RUNGEGO – KUTTY, MILNE'A (PREDYKTOR-KOREKTOR)

ZADANIE Nr 9

OPTYMALIZACJA SIMPLEKSOWA

WPROWADZENIE

Wykonywane na pracowni ćwiczenia są ściśle związane z tematyką prezentowaną na wykładach jednakże wymagają podstawowej wiedzy dotyczącej posługiwania się arkuszem kalkulacyjnym (Microsoft Office Excel). Krótkie wprowadzenie do arkusza przedstawiono poniżej. Omówienie podstawowych właściwości arkusza kalkulacyjnego wraz z opisem przykładowych funkcji przedstawiono poniżej.

Arkusz kalkulacyjny (ang. *spreadsheet*) jest programem komputerowym stosowanym do obliczeń tablicowych. W arkuszu kalkulacyjnym możliwe jest przedstawienie wartości liczbowych i innych danych, w postaci tabel składających się z wierszy i kolumn. Kolumny oznaczane są literami, wiersze - cyframi. Na przecięciu każdej kolumny i wiersza znajduje się komórka, jednoznacznie określona poprzez jej adres. Adres komórki składa się z litery (lub liter) określającej kolumnę i liczby oznaczającej wiersz, w którym się znajduje (np. B2).

W każdej komórce wprowadzić można trzy rodzaje danych: etykietę, liczbę lub formułę (wzór). Etykietami nazywa się odpowiednie nazwy np. Dane, Suma, Iloczyn itp., służące do identyfikacji (opisu) obliczeń wykonywanych w arkuszu. Liczba, to kombinacja cyfr od 0-9, natomiast formuła to specyficzna zależność pomiędzy komórkami. Formuły stosowane są do obliczeń arytmetycznych, np. formuła $=B2*B3$ mnoży zawartość komórki o adresie B2 przez wartość komórki o adresie B3. Znak = jest obowiązkowym operatorem w przypadku wykonywania obliczeń arytmetycznych. W programie Microsoft Excel do dyspozycji są także formuły standardowe, dostępne po wybraniu kreatora formuł (ikonka f_x - wstaw funkcję) lub jeżeli znana jest nazwa funkcji, po wpisaniu jej w komórce arkusza. Poniżej przedstawione są przykłady funkcji standardowych arkusza kalkulacyjnego, które wykozystać można w rozwiązywaniu poszczególnych zadań na pracowni. Z powodu różnicy pomiędzy nazwami poszczególnych funkcji w najnowszej wersji MS Excel 2010 i wersjami poprzednimi, przedstawione zostały odpowiednie do wersji nazwy funkcji.

Wybrane funkcje arkusza kalkulacyjnego, dotyczące statystyki opisowej:

Starsze wersje MS Excel	MS Excel 2010
▪ =suma(zakres_komórek)	
▪ =pierwiastek(liczba)	
▪ =średnia(zakres_komórek)	
▪ =mediana(zakres_komórek)	
▪ =wariancja(zakres_komórek)	
▪ =odch.standardowe(zakres_komórek)	
▪ =rozkł.t.odw(prawdopodobieństwo;stopnie_swobody)	
▪ =rozkł.chi.odw(prawdopodobieństwo;stopnie_swobody)	
▪ =częstość(tablica_dane;tablica_przedziały)	

Funkcja CZĘSTOŚĆ jest przykładem funkcji tablicowej, którą wprowadza się w ściśle zdefiniowany sposób. Po wybraniu funkcji i zaznaczeniu danych (tablica_dane) oraz przedziałów (tablica_przedziały), zaznacza się zakres komórek w których pojawić się mają odpowiednie wyniki (taki sam rozmiar jak tablica_przedziały). Następnie naciska się klawisz F2 z klawiatury funkcyjnej i kończy obliczenia naciskając kombinację klawiszy Ctrl+Shift+Enter.

Funkcje ROZKŁ.T.ODW oraz ROZKŁ.CHI.ODW umożliwiają obliczenie wartości t (z rozkładu t -Sudenta) oraz X^2 (z rozkładu chi kwadrat), niezbędne do wyznaczenia przedziału ufności dla wartości średniej oraz odchylenia standardowego (lub wariancji), odpowiednio.

Obliczenia statystyczne przeprowadzić można stosując dodatek programu Excel - Analiza danych. Po włączeniu tej opcji (pasek narzędzi *Szybki dostęp*→*Opcje programu Excel*→*Dodatki*→*Przejdź* i wyborze opcji *Analysis toolpack*) w zakładce *Dane* dostępny jest przycisk *Analiza danych*.

Wybierając z dostępnej listy narzędzie *Statystyka opisowa*, zaznaczając odpowiednie dane (*Zakres wejściowy*) i opcje (*Statystyki podsumowujące* i *Poziom ufności dla średniej*) uzyskuje się podsumowanie analizy w postaci odpowiedniej tabeli.

Wybrane funkcje arkusza kalkulacyjnego, dotyczące analizy regresji:

- =nachylenie(znane_y;znane_x)
- =odcięta(znane_y;znane_x)
- =r.kwadrat(znane_y;znane_x)
- =regbłstd(znane_y;znane_x)
- =macierz.iloczyn(tablica1;tablica2)
- =macierz.odw(tablica)

Dwie ostatnie funkcje, podobnie jak funkcja CZĘSTOŚĆ są funkcjami tablicowymi i wymagają wprowadzenia ich w opisany powyżej sposób.

Pełną analizę regresji uzyskać można po wyborze z listy dostępnych narzędzi (*Analiza danych*), narzędzia: *Regresja*. Po zaznaczeniu danych wejściowych (*Zakres wejściowy Y*, *Zakres wejściowy X*) oraz opcji (*Poziom ufności i Składniki resztowe*) w tym samym, lub nowym arkuszu (*Opcje wyjścia*) generowane jest podsumowanie przeprowadzonych obliczeń.

Arkusz kalkulacyjny umożliwia także graficzne przedstawienie danych liczbowych w postaci wykresów. W celu wygenerowania wykresu, po zaznaczeniu bloku danych, wykorzystać można kreator wykresów (w starszych wersjach programu) lub odpowiednie menu (*Wstawianie*→*Wykresy*...).

Kolejnym dodatkiem programu Excel, wykorzystywanym na zajęciach jest Solver. Dodatek Solver wykorzystać można w obliczeniach w których konieczne jest zmienianie wartości w pewnych komórkach (*komórki zmieniane*) celem uzyskania wyniku, który określony jest przez użytkownika w postaci odpowiedniej formuły w komórce docelowej (*komórka celu*).

Po wywołaniu dodatku Solver wyświetlane jest okienko, w którym należy wprowadzić: *komórkę celu* (zawierającą formułę), która może przymować określoną, maksymalną lub minimalną wartość. Z *komórką celu* bezpośrednio lub pośrednio związane są *komórki zmieniane*. Wartości liczbowe w tych komórkach będą przez program zmieniane do momentu kiedy formuła w komórce wskazanej w polu *Komórka celu* przyjmie określoną wartość. Dodatkowo mogą zostać wprowadzone odpowiednie ograniczenia (*Warunki ograniczające*) wpływające na zmieniane wartości liczbowe. Przycisk *Opcje* umożliwia załadowanie lub zapisanie modeli, albo zmianę standardowo ustawionych parametrów obliczeń. Przyciski *Rozwiąż* uruchamia obliczenia.

Polecana literatura:

M. Pilch, *Ćwiczenia z Excel dla chemików*, Mikom, 2001

K. Mądry, W. Ufnalski, *Excel dla chemików i nie tylko*, W. N.-T., 2000

E. Joseph Billo, *Excel for Chemists: A Comprehensive Guide*. John Wiley & Sons, Inc., 2001

R. de Levie, *How to use Excel in analytical chemistry and in general scientific data analysis*, Cambridge University Press, 2004

Z. Smogur, *Excel w zastosowaniach inżynierskich*, Wydawnictwo Helion, 2008

ZADANIE Nr 1

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

1. Wartość średnia, odchylenie standardowe, miary dyspersji.

ZAD.: Przeprowadzono badania zawartości wody w próbkach nawozu sztucznego. Próbki o masie 10 g pobierano zgodnie z zasadami opisanymi w PN/C-04500. Wyniki oznaczeń zawartości wody są następujące:

nr pr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
masa	0.182	0.088	0.095	0.170	0.176	0.075	0.159	0.150	0.155	0.141
nr pr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
masa	0.101	0.121	0.111	0.140	0.118	0.132	0.108	0.127	0.115	0.138
nr pr.	21	22	23	24						
masa	0.125	0.129	0.126	0.131						

Wykonać obliczenia z wykorzystaniem podanych niżej wzorów i porównać wyniki z wartościami obliczonymi przy pomocy standardowych funkcji arkusza kalkulacyjnego. Jeżeli wystąpią różnice zamieścić komentarz wyjaśniający. Szczegółowa instrukcja dotycząca zakresu obliczeń i prezentacji wyników przedstawiona jest niżej (p. UWAGI ...) w punktach od 1-8.

I. OBLICZENIA STATYSTYCZNE

Korzystając z arkusza kalkulacyjnego (EXCEL) obliczyć:

- (a) Średnią arytmetyczną zawartości wody w próbkach :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

- (b) Wartość środkową (medianę) zawartości wody w próbkach :

$$\tilde{x} = \begin{cases} x_{(n+1)/2} & \text{dla nieparzystych wartości } n \\ \frac{x_{n/2} + x_{(n/2)+1}}{2} & \text{dla parzystych wartości } n \end{cases} \quad (2)$$

- (c) Wariancję oznaczeń zawartości wody w próbkach :

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3)$$

gdzie $n-1$ oznacza liczbę stopni swobody (r), tj. liczbę niezależnych obserwacji, które mogą być wykorzystane w obliczeniach.

- (d) Odchylenie standardowe zawartości wody w próbkach :

$$s_x = \sqrt{s_x^2} \quad (4)$$

- (e) Współczynnik zmienności (względne odchylenie standardowe):

$$v_x = 100 \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (5)$$

(f) Niepewność standardową (odchylenie standardowe średniej)

$$u(x) = s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

(g) Niepewność rozszerzoną:

$$U = k \cdot u(x) = k \cdot s_{\bar{x}} = k \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

k - współczynnik rozszerzenia ($k = 2$ lub 3)

(h) Przedział ufności dla średniej:

$$p.u. = t_{\alpha, n-1} \cdot s_{\bar{x}} = t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

t – parametr z rozkładu t -Studenta (funkcja **ROZKŁAD.T.ODW.DS**).

II. OCENA WARIANCJI I ODCHYLENIA STANDARDOWEGO

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wyznaczyć przedział ufności dla wariancji s_x^2 (tym samym dla odchylenia standardowego) zawierający "prawdziwą" wartość σ_x^2 z prawdopodobieństwem 95%. W obliczeniach przyjmując, że próba pochodzi ze zbiorowości o rozkładzie normalnym a zmienna losowa:

$$\frac{r s_x^2}{\sigma_x^2} \quad (9)$$

charakteryzuje się rozkładem normalnym χ^2 o r stopniach swobody, tj.

$$P \left\{ \frac{r s_x^2}{\chi_{r, \alpha/2}^2} \leq \sigma_x^2 \leq \frac{r s_x^2}{\chi_{r, 1-\alpha/2}^2} \right\} = 1 - \alpha \quad (10)$$

UWAGA: w obliczeniach przyjmując współczynnik ufności $1-\alpha=0.95$, (poziom istotności $\alpha=0.05$) natomiast wartości χ^2 odszukać w odpowiednich tablicach statystycznych (np. Metody statystyczne dla chemików, J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski).

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

1. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku sieciowym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE01\Zad01.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika.
2. Sporządzić tablicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.

- Wykonać obliczenia z wykorzystaniem podanych w opisie wzorów i porównać wyniki z wartościami obliczonymi przy pomocy standardowych funkcji arkusza kalkulacyjnego oraz z analizy danych (statystyka opisowa). Jeżeli wystąpią różnice zamieścić komentarz wyjaśniający.
- Uporządkować wyniki pomiarów wg rosnącej zawartości wody w próbkach oraz wyznaczyć licznosc oznaczeń w zakresach (funkcja CZĘSTOŚĆ):

$$\begin{aligned}
 0.06 &\leq x_i \leq 0.08 \\
 0.08 &< x_i \leq 0.10 \\
 0.10 &< x_i \leq 0.12 \\
 0.12 &< x_i \leq 0.14 \\
 0.14 &< x_i \leq 0.16 \\
 0.16 &< x_i \leq 0.18 \\
 0.18 &< x_i \leq 0.20
 \end{aligned}$$

- Obliczyć względną licznosc oznaczeń w poszczególnych przedziałach tj.

$$l = \frac{n_{x_i}}{\sum n_{x_i}}$$

gdzie n_{x_i} - licznosc oznaczeń w danym przedziale

$$\sum n_{x_i} - \text{całkowita licznosc oznaczeń}$$

oraz wykonać histogram zawartości wody w próbkach oznaczając kolejno przedziały jako: I, II, III, IV, V, VI, VII.

- Wykonać krzywą rozkładu w zawartości wody w próbkach wykreślając l w funkcji x_i^{przedzid} , gdzie x_i^{przedzid} odpowiada średniej wartości x_i w podanych wyżej przedziałach, tj. 0.07, 0.09, 0.11 itd. Czy wykres krzywej odpowiada rozkładowi normalnemu ?

7. Metodą rekurencyjną obliczyć średnią i odchylenie standardowe.

8. Wynik średniej podać zgodnie z wyliczoną *i*) niepewnością standardową, *ii*) niepewnością rozszerzoną ($k=2$), oraz *iii*) przedziałem ufności dla średniej.

- Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 3 cm i górny 2 cm. Informacje dotyczące wykonawcy powinny być zamieszczone w stopce lub nagłówku (do wyboru).

UZUPEŁNIENIE I METODA REKURENCYJNA

Średnią oraz odchylenie standardowe obliczyć można wykorzystując metodę rekurencyjną. W metodzie tej jako pierwsza próbna wartość średnia (m_1) przyjmowana jest pierwsza zmierzona wartość x_i , tj.:

$$m_1 = x_1 \tag{11}$$

a pierwsza suma kwadratów odchyleń (q_1) jest równa zero:

$$q_1 = 0 \tag{12}$$

Kolejne wartości średniej (m_i) i sum kwadratów odchyleń (q_i) obliczyć można z następujących wzorów:

$$m_i = \frac{(i-1)m_{i-1} + x_i}{i} \quad (13)$$

$$q_i = q_{i-1} + \frac{(i-1)(x_i - m_{i-1})^2}{i} \quad (14)$$

Po wykonaniu obliczeń dla wszystkich wartości i ($i = 1, 2, \dots, n$), końcowa wartość m_i stanowi średnią oznaczaną jako m_n a odchylenie standardowe obliczyć można ze wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{q_n}{n-1}} \quad (15)$$

w którym q_n oznacza ostatnią, obliczoną wartość sumy kwadratów odchyleń (q_i).

ZADANIE Nr 2

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

2. Zależność wartości średniej oraz miar dyspersji od liczności próbek.

ZAD.: Przeprowadzono badania zawartości wody w próbkach nawozu sztucznego. Próbki o masie 10 g pobierano zgodnie z zasadami opisanymi w PN/C-04500. Wyniki oznaczeń zawartości wody są następujące:

nr pr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
masa	0.182	0.088	0.095	0.170	0.176	0.075	0.159	0.150	0.155	0.141
nr pr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
masa	0.101	0.121	0.111	0.140	0.118	0.132	0.108	0.127	0.115	0.138
nr pr.	21	22	23	24						
masa	0.125	0.129	0.126	0.131						

Stwierdzono, że w 24 godzinnym cyklu produkcyjnym uzyskuje się zawsze wyniki oznaczeń analogicznie do zamieszczonych w powyższej tabeli. Celem obniżenia kosztów badań laboratoryjnych postanowiono ograniczyć liczbę analiz i zaczęto pobierać próbki co 2 godziny, następnie co 3 godziny, co 4 godziny, co 6 godzin oraz co 8 godzin.

Celem zadania jest zbadanie zależności średniej zawartości wody oraz innych wielkości statystycznych od częstotliwości pobierania próbek do analizy.

Wykonać obliczenia niżej wymienionych wielkości (dla każdej z 6 serii) wykorzystując funkcje standardowe arkusza kalkulacyjnego. Szczegółowa instrukcja dotycząca wykonania obliczeń i prezentacji wyników przedstawiona jest niżej (patrz Uwagi) w pkt. od 1 do 7.

I. OBLICZENIA STATYSTYCZNE

Korzystając z arkusza kalkulacyjnego (EXCEL) obliczyć:

- (a) Średnią arytmetyczną zawartości wody w próbkach :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

- (b) Wartość środkową (medianę) zawartości wody w próbkach :

$$\tilde{x} = \begin{cases} x_{(n+1)/2} & \text{dla nieparzystych wartości } n \\ \frac{x_{n/2} + x_{(n/2)+1}}{2} & \text{dla parzystych wartości } n \end{cases} \quad (2)$$

- (c) Wariancję oznaczeń zawartości wody w próbkach :

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3)$$

gdzie $n-1$ oznacza liczbę stopni swobody (r), tj. liczbę niezależnych obserwacji, które mogą być wykorzystane w obliczeniach.

(d) Odchylenie standardowe zawartości wody w próbkach :

$$s_x = \sqrt{s_x^2} \quad (4)$$

(e) Współczynnik zmienności (względne odchylenie standardowe):

$$v_x = 100 \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (5)$$

II. OCENA WARIANCJI I ODCHYLENIA STANDARDOWEGO

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wyznaczyć przedział ufności dla wariancji s_x^2 (tym samym dla odchylenia standardowego) zawierający "prawdziwą" wartość σ_x^2 z prawdopodobieństwem 95%. W obliczeniach przyjąć, że próba pochodzi ze zbiorowości o rozkładzie normalnym a zmienna losowa:

$$\frac{r s_x^2}{\sigma_x^2} \quad (6)$$

charakteryzuje się rozkładem normalnym χ^2 o r stopniach swobody, tj.

$$P \left\{ \frac{r s_x^2}{\chi_{r, \alpha/2}^2} \leq \sigma_x^2 \leq \frac{r s_x^2}{\chi_{r, 1-\alpha/2}^2} \right\} = 1 - \alpha \quad (7)$$

UWAGA: w obliczeniach przyjąć współczynnik ufności $1-\alpha=0.95$, (poziom istotności $\alpha=0.05$) natomiast wartości χ^2 odszukać w odpowiednich tablicach statystycznych (np. Metody statystyczne dla chemików, J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski).

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

1. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku sieciowym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE02\Zad02.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika.
2. Sporządzić tablicę zawierającą wyniki oznaczeń zawartości wody w próbkach odpowiadających każdej z 6 serii.
3. **Wykonać obliczenia, a ich wyniki umieścić w oddzielnej tablicy.**
4. Zwrócić uwagę na staranne zaplanowanie tablic, opisów i ramek.
5. Wyniki obliczeń przedstawić graficznie w postaci krzywych:

$$\bar{x} = f(n)$$

$$\tilde{x} = f(n)$$

$$s_x^2 = f(n)$$

$$v = f(n)$$

Zwrócić uwagę na staranny opis krzywych poprzez zamieszczenie odpowiednich komentarzy na rysunku.

6. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 3 cm i górny 2 cm.
7. Informacje dotyczące wykonawcy powinny być zamieszczone w stopce lub nagłówku (do wyboru).

ZADANIE Nr 3

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

3a. Zastosowanie regresji liniowej – krzywa kalibracyjna.

ZAD.: Przeprowadzono pomiary absorbancji dla serii wzorców. Wyniki oznaczeń są następujące:

KALIBRACJA						
Stężenie [mol/dm ³]	1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵
Absorbancja	0.02	0.22	0.49	0.62	0.78	1.152

W celu wykonania zadania, korzystając z arkusza kalkulacyjnego należy:

1. Obliczyć współczynniki w równaniu regresji,
2. Obliczyć wielkości statystyczne pozwalające ocenić współczynniki regresji (S_{a_1} i S_{a_0}) oraz przedział ufności dla współczynników na poziomie istotności $\alpha = 0.05$,
3. Zweryfikować istotność poszczególnych współczynników,
4. Wyznaczyć nowe równanie bez współczynników regresji nieistotnych statystycznie.

I. OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW REGRESJI

Korzystając z równania regresji liniowej w postaci:

$$Y = a_0 + a_1 X \quad (1)$$

obliczyć współczynniki regresji metodą najmniejszych kwadratów.

Obliczenia wykonać korzystając z podprogramu regresji liniowej arkusza kalkulacyjnego oraz niezależnie z wykorzystaniem niżej podanych wzorów.

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}} \quad (2)$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} \quad (3)$$

gdzie \bar{y} oraz \bar{x} stanowią średnie arytmetyczne y_i oraz x_i :

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4)$$

II. OCENA MODELU LINIOWEGO

Dla oceny błędu należy obliczyć:

- (a) wariancję resztową (*residual variance*):

$$S_y^2 = \frac{1}{n-2} \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 - a_1^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad (5)$$

gdzie $n-2$ oznacza liczbę stopni swobody, tj. liczbę niezależnych obserwacji, które mogą być wykorzystane w obliczeniach.

- (b) średnie odchylenie od linii regresji (*mean deviation from the regression*)

$$S_y = \sqrt{S_y^2} \quad (6)$$

- (c) współczynnik korelacji liniowej:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} \quad (7)$$

- (d) współczynnik determinacji (*squared correlation coefficient*)

$$\text{wsp.det.} = r^2 \quad (8)$$

III. ODCHYLENIA STANDARDOWE ORAZ PRZEDZIAŁY UFNOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA REGRESJI.

Wyniki obliczeń współczynnika a_1 należy podać zgodnie z odchyleniem standardowym i przedziałem ufności na poziomie istotności $\alpha = 0.05$.

Odchylenie standardowe współczynnika regresji a_1 obliczyć korzystając ze wzoru (9):

$$S_{a_1} = S_y \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (9)$$

Celem obliczenia przedziału ufności (*confidence limit*) przyjmujemy, że błąd:

$$\varepsilon_i = y_i - B - Ax_i \quad (10)$$

ma rozkład normalny (A i B oznaczają współczynniki regresji w zbiorowości generalnej). W takim przypadku zmienna t_{a_1} :

$$t_{a_1} = \frac{a_1 - A}{S_{a_1}} \quad (11)$$

charakteryzuje się rozkładem Studenta przy $n-2$ stopniach swobody. Oznacza to, że przedział ufności dla a_1 przy założonym współczynniku ufności $\beta = 1 - \alpha$ jest następujący:

$$P(a_1 - t_{\alpha, n-2} \cdot S_{a_1} < A \equiv K < a_1 + t_{\alpha, n-2} \cdot S_{a_1}) = 1 - \alpha \quad (12)$$

Zgodnie z powyższym obliczyć przedział ufności współczynnika a_1 dla $\alpha = 0.05$ wyrażony wzorem:

$$\text{p.u.} = \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_{a_1} \quad (13)$$

gdzie, $t_{\alpha, n-2}$ oznacza tabelaryczną wartość rozkładu Studenta (np. *Metody statystyczne dla chemików*, J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski).

Zapis $a_1 \pm \text{p.u.}$ oznacza, że stała a_1 leży w podanym przedziale z prawdopodobieństwem równym $100 \times (1 - \alpha)$, to jest przy $\alpha = 0.05$ wynoszącym 95%.

Odchylenie standardowe współczynnika regresji a_0 obliczyć korzystając ze wzoru (16):

$$S_{a_0} = S_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (14)$$

Przedział ufności wyrazu wolnego dla $\alpha = 0.05$ obliczyć można ze wzoru:

$$\text{p.u.} = \pm t_{\alpha, n-2} \cdot S_{a_0} \quad (15)$$

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

1. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE03\Zad03a.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika
2. Sporządzić tabelicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.
3. **Wykonać obliczenia statystyczne z wykorzystaniem podanych w opisie wzorów i porównać wyniki z wartościami obliczonymi z wykorzystaniem standardowej procedury arkusza kalkulacyjnego (dotyczy r , a_0 i a_1) oraz analizy danych (regresja). Jeżeli wystąpią różnice zamieścić komentarz wyjaśniający. Zastosować dodatek Solver do wyznaczenia a_0 i a_1 . Sprawdzić istotność statystyczną poszczególnych współczynników. W wydzielonej tabelicy przedstawić wyniki obliczeń stałej a_1 zgodnie z przedziałem ufności oraz zamieścić wniosek wynikający z wielkości współczynnika korelacji i współczynnika determinacji oraz przedziałów ufności dla współczynników a_0 i a_1 .**
4. Wykonać wykres ilustrujący zależność absorbancji od stężenia w postaci punktów oraz linii trendu wyliczonej z ostatecznego równania.
5. Obliczyć stężenie dla absorbancji wynoszącej 1.1. Wynik podać z odpowiednim odchyleniem standardowym.
6. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 2 cm i górny 2 cm.
7. Informacje dotyczące wykonawcy zamieścić w stopce, informacje dotyczące zadania (tytuł, data) w nagłówku.

ZADANIE Nr 3

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

3b. Zastosowanie regresji liniowej do obliczania stałej szybkości reakcji I-rzędu.

ZAD.: Przeprowadzono reakcje hydrolizy estru w obecności kwasu solnego jako katalizatora. W czasie reakcji pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej i oznaczano stężenie powstającego kwasu karboksylowego $[C]_t$. Wyniki oznaczeń są następujące:

REAKCJA									
czas (min)	15	30	47	67	80	95	115	127	142
$[C]_{A,t}$ (mol/dm ³)	0.035	0.059	0.072	0.096	0.123	0.139	0.168	0.171	0.174

W celu wykonania zadania, korzystając z arkusza kalkulacyjnego należy:

5. Obliczyć stałe szybkości reakcji hydrolizy jako reakcji I-rzędu,
6. Zweryfikować założenie o I-rzędowym przebiegu reakcji na podstawie analizy korelacji liniowej,
7. Obliczyć wielkości statystyczne pozwalające ocenić współczynniki regresji (S_{a_1} i S_{a_0}) oraz przedział ufności dla stałej $k \equiv a_1$ na poziomie istotności $\alpha = 0.05$

I. OBLICZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW REGRESJI

Całkowa postać równania kinetycznego reakcji I-rzędu wyraża się wzorem:

$$\ln \frac{[C]_{t \rightarrow \infty} - [C]_t}{[C]_{t \rightarrow \infty} - [C]_{t=0}} = -kt \quad (1)$$

gdzie k - stała kinetyczna reakcji (s^{-1}), t - czas reakcji w s ($[C]_{t \rightarrow \infty} = 0.5$)

Korzystając z równania regresji liniowej w postaci:

$$Y = a_0 + a_1 X \quad (2)$$

$$\text{gdzie} \quad Y \equiv \ln f([C]_{R,t}) \quad X \equiv t \quad a_1 \equiv k \quad (3)$$

obliczyć współczynniki regresji (a tym samym k) metodą najmniejszych kwadratów.

Obliczenia wykonać korzystając z podprogramu regresji liniowej arkusza kalkulacyjnego oraz niezależnie z wykorzystaniem niżej podanych wzorów.

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}} \quad (4)$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} \quad (5)$$

gdzie \bar{y} oraz \bar{x} stanowią średnie arytmetyczne y_i oraz x_i :

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6)$$

II. OCENA MODELU LINIOWEGO

Dla oceny błędu popełnianego przy próbie opisu zjawiska hydrolizy estru za pośrednictwem liniowego modelu reakcji I-rzędu należy obliczyć:

- (a) wariancję resztową (*residual variance*):

$$s_y^2 = \frac{1}{n-2} \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 - a_1^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \quad (7)$$

gdzie $n-2$ oznacza liczbę stopni swobody, tj. liczbę niezależnych obserwacji, które mogą być wykorzystane w obliczeniach.

- (b) średnie odchylenie od linii regresji (*mean deviation from the regression*)

$$s_y = \sqrt{s_y^2} \quad (8)$$

- (c) współczynnik korelacji liniowej:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} \quad (9)$$

- (d) współczynnik determinacji (*squared correlation coefficient*)

$$\text{wsp.det.} = r^2 \quad (10)$$

III. ODCHYLENIA STANDARDOWE ORAZ PRZEDZIAŁY UFNOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA REGRESJI.

Wyniki obliczeń stałej kinetycznej k należy podać zgodnie z odchyleniem standardowym i przedziałem ufności na poziomie istotności $\alpha = 0.05$.

Odchylenie standardowe współczynnika regresji a_1 (równoważnego ze stałą szybkości reakcji k) obliczyć korzystając ze wzoru (11):

$$s_{a_1} = s_y \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

Celem obliczenia przedziału ufności (*confidence limit*) przyjmujemy, że błąd:

$$\varepsilon_i = y_i - B - Ax_i \quad (12)$$

ma rozkład normalny (A i B oznaczają współczynniki regresji w zbiorowości generalnej). W takim przypadku zmienna t_{a_1} :

$$t_{a_1} = \frac{a_1 - A}{s_{a_1}} \quad (13)$$

charakteryzuje się rozkładem Studenta przy $n-2$ stopniach swobody. Oznacza to, że przedział ufności dla k przy założonym współczynniku ufności $\beta = 1 - \alpha$ jest następujący:

$$P(a_1 - t_{\alpha, n-2} \cdot s_{a_1} < A \equiv k < a_1 + t_{\alpha, n-2} \cdot s_{a_1}) = 1 - \alpha \quad (14)$$

Zgodnie z powyższym obliczyć przedział ufności k dla $\alpha = 0.05$ wyrażony wzorem:

$$\text{p.u.} = \pm t_{\alpha, n-2} \cdot s_{a_1} \quad (15)$$

gdzie, $t_{\alpha, n-2}$ oznacza tabelaryczną wartość rozkładu Studenta (np. *Metody statystyczne dla chemików*, J.B. Czermiński, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski).

Zapis $k \pm \text{p.u.}$ oznacza, że stała k leży w podanym przedziale z prawdopodobieństwem równym $100 \times (1 - \alpha)$, to jest przy $\alpha = 0.05$ wynoszącym 95%.

Odchylenie standardowe współczynnika regresji a_0 obliczyć korzystając ze wzoru (16):

$$s_{a_0} = s_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (16)$$

Przedział ufności wyrazu wolnego dla $\alpha = 0.05$ obliczyć można ze wzoru:

$$\text{p.u.} = \pm t_{\alpha, n-2} \cdot s_{a_0} \quad (17)$$

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

8. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE03\Zad03b.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika .
9. Sporządzić tabelę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.
10. Wykonać obliczenia statystyczne z wykorzystaniem podanych w opisie wzorów i porównać wyniki z wartościami obliczonymi z wykorzystaniem standardowej procedury arkusza kalkulacyjnego (dotyczy r , a_0 i a_1) oraz analizy danych (regresja). Jeżeli wystąpią różnice zamieścić komentarz wyjaśniający.
W wydzielonej tabelicy przedstawić wyniki obliczeń stałej k zgodnie z przedziałem ufności oraz zamieścić wniosek wynikający z wielkości współczynnika korelacji i współczynnika determinacji.
11. Wykonać wykres ilustrujący zależność eksperymentalnie zmierzonych stężeń od czasu, tj. $[C]_t = f(t)$ w postaci punktów oraz linii trendu wyliczonej z równania (18) (przekształcone równanie (1)):

$$[C]_t = [C]_{t \rightarrow \infty} - [C]_{t \rightarrow \infty} \cdot e^{-kt} \quad (18)$$

w którym $[C]_{t \rightarrow \infty} = e^{a_0}$ oraz $k = a_1$.

12. Wykonać wykres funkcji logarytmicznej

$$Y = \ln([C]_{t \rightarrow \infty} - [C]_t) = f(t) \quad (19)$$

obliczonej na podstawie danych doświadczalnych. Zależność $\hat{Y} = f(t)$ obliczoną na podstawie analizy regresji liniowej przedstawić na tym samym rysunku w postaci linii ciągłej bez uwidaczniania oszacowanych wartości Y , w postaci punktów.

13. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 2 cm i górny 2 cm.

14. Informacje dotyczące wykonawcy zamieścić w stopce, informacje dotyczące zadania (tytuł, data) w nagłówku.

ZADANIE Nr 4

OBLICZANIE pH MIESZANINY DWÓCH KWASÓW (LUB ZASAD)

ZAD.: Przygotowano mieszaninę dwóch kwasów HM i HP o całkowitym stężeniu $[C] = [HM] + [HP]$. Ułamek molowy kwasu HM w kolejnych mieszaninach wynosił:

$$X_1=0.9 \quad X_2=0.8 \quad X_3=0.7 \quad X_4=0.6 \quad X_5=0.5 \quad X_6=0.4 \quad X_7=0.3 \quad X_8=0.2 \quad X_9=0.1$$

pK kwasów - (tab. 1) oraz $[C]$ - podaje prowadzący ćwiczenia

W celu wykonania zadania należy wyprowadzić wielomian wiążący całkowite stężenie jonów wodorowych $[H]$ ze stałymi dysocjacji kwasów, ich ułamkiem molowym (X) oraz całkowitym stężeniem $[C]$. Korzystając z opcji "SOLVER" arkusza kalkulacyjnego obliczyć $[H]$ spełniające wyprowadzone równanie w dla poszczególnych wartości X_{HM} . Następnie korzystając z oszacowanych wartości $[H]$ obliczyć:

$$pH = -\log[H] \quad (1)$$

1. stężenie anionów M^- i P^-

$$[M] = K_{HM}[C]X / ([H] + K_{HM}) \quad (2)$$

$$[P] = K_{HP}[C](1-X) / ([H] + K_{HP}) \quad (3)$$

2. stężenie niezdisocjowanego kwasu HM i HP

$$[HM] = [C]X - [M] \quad (4)$$

$$[HP] = [C](1-X) - [P] \quad (5)$$

3. stopień dysocjacji kwasu

$$\alpha_{HM} = [M] / [C]X$$
$$\alpha_{HP} = [P] / ([C](1-X)) \quad (6)$$

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

- Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE04\Zad04.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika.
- Sporządzić wzorcowy blok obliczeniowy dla $X=0.1$
- Wykonać obliczenia stosując kolejne korekcje wyniku celem uzyskania maksymalnej zgodności pomiędzy lewą a prawą stroną równania (funkcji $[H]$).
- Wykonać obliczenia dla pozostałych wartości X po uprzednim skopiowaniu i zmodyfikowaniu bloku wzorcowego.
- Wykonać wykresy przebiegu zależności:
 $pH=f(X)$ $[M]=f(X)$ $[P]=f(X)$ $\alpha_{HM}=f(X)$ $\alpha_{HP}=f(X)$
- Dla $X=0.1$ wyznaczyć miejsce zerowe:
 - metodą połowienia odcinka (bisekcji) w przedziale $[H]_1=0$ i $[H]_2=1$,
 - metodą siecznych (reguła falsi) w przedziale $[H]_1=-2$ i $[H]_2=1$,
 - metodą stycznych (Newtona-Raphsona) w przedziale $[H]_1=0$ i $[H]_2=1$.
- Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 3 cm i górny 2 cm.
- Informacje dotyczące wykonawcy powinny być zamieszczone w stopce lub nagłówku (do wyboru).

UZUPEŁNIENIE I

Wyprowadzenie równania



$$K_{HM} = \frac{[H][M]}{[HM]} \quad (3)$$

$$K_{HP} = \frac{[H][P]}{[HP]} \quad (4)$$

$$[HM] = [C]X - [M] \quad (5)$$

$$[HP] = [C](1-X) - [P] \quad (6)$$

$$[H] = \frac{K_{HM}([C]X - [M])}{[M]} \quad (7)$$

$$[H] = [M] + [P] \quad (8)$$

$$[M] = [H] - [P] \quad (9)$$

$$[H] = \frac{K_{HM}([C]X - [H] + [P])}{[H] - [P]} \quad (10)$$

$$[H]^2 - [H][P] = K_{HM}[C]X - K_{HM}[H] + K_{HM}[P] \quad (11)$$

$$K_{HM}[P] + [H][P] = [H]^2 + K_{HM}[H] - K_{HM}[C]X \quad (12)$$

$$[H] = \frac{K_{HP}([C](1-X) - [P])}{[P]} \quad (13)$$

$$[P] = \frac{[H]^2 + K_{HM}[H] - K_{HM}[C]X}{K_{HM} + [H]} \quad (14)$$

$$[H] = \frac{K_{HP} \left\{ [C](1-X) - \frac{[H]^2 + K_{HM}[H] - K_{HM}[C]X}{K_{HM} + [H]} \right\}}{\frac{[H]^2 + K_{HM}[H] - K_{HM}[C]X}{K_{HM} + [H]}} \quad (15)$$

$$[H] = \frac{K_{HP} \{ [C](1-X)(K_{HM} + [H]) - [H]^2 - K_{HM}[H] + K_{HM}[C]X \}}{[H]^2 + K_{HM}[H] - K_{HM}[C]X} \quad (16)$$

$$[H]^3 + (K_{HM} + K_{HP})[H]^2 + \{ K_{HP}K_{HM} - K_{HM}[C]X - K_{HP}[C](1-X) \}[H] = K_{HM}K_{HP}[C] \quad (17)$$

WZÓR DO OBLICZEŃ:

$$a[H]^3 + b[H]^2 + c[H] = 1$$

gdzie

$$a = \frac{1}{K_{HP}K_{HM}[C]} \quad b = \frac{K_{HM} + K_{HP}}{K_{HM}K_{HP}[C]} \quad c = \frac{1}{[C]} - \frac{X}{K_{HP}} - \frac{1-X}{K_{HM}}$$

TAB.1

UZUPEŁNIENIE II

Wartości stałych dysocjacji kwasów do obliczeń:

KWAS	pK	K
mrówkowy	3.75	1.78×10^{-4}
mlekowy	3.86	1.38×10^{-4}
octowy	4.75	1.75×10^{-5}
propionowy	4.87	1.33×10^{-5}

UZUPEŁNIENIE III

Metoda połowienia odcinka (bisekcji)

W obliczeniach zgodnie z tą metodą przyjmuje się dwie wartości argumentu (x_1 i x_2) dla których funkcja $f(x)$ zmienia znak. W takim przypadku, że jeśli $f(x_1) \cdot f(x_2) < 0$, to w przedziale $\langle x_1, x_2 \rangle$ istnieje co najmniej jeden taki punkt, w którym $f(x) = 0$.

W pierwszym kroku obliczeń wyznacza się wartość $f(x_3)$ w środku przedziału:

$$x_3 = \frac{1}{2} \cdot (x_1 + x_2)$$

Jeśli $f(x_3) > 0$, to rozwiązanie znajduje się pomiędzy x_1 i x_3 :

$$x_4 = \frac{1}{2} \cdot (x_1 + x_3)$$

Obliczenia są kontynuowane do momentu uzyskania wystarczająco dobrego oszacowania miejsca zerowego. W praktyce, obliczenia iteracyjne kończy się po spełnieniu któregoś z następujących warunków:

$$|x_{n+1} - x_n| < \varepsilon$$

który oznacza, że różnica pomiędzy kolejnymi przybliżeniami jest wystarczająco mała, lub:

$$|f(x_n)| < \varepsilon$$

czyli wartość funkcji w wyznaczonym punkcie jest bliska 0. W równiach tych, ε oznacza założoną dokładność obliczeń (kryterium podawane przez użytkownika). Te same równania wykorzystywane są w metodzie siecznych i metodzie stycznych.

Metoda siecznych (reguła fałsi)

W metodzie tej, nazywanej również metodą fałszywego założenia liniowości funkcji, przez punkty x_1 i x_2 , dla których funkcja $f(x)$ zmienia znak, prowadzi się cięciwę o następującym równaniu:

$$y - f(x_1) = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} (x - x_1)$$

Za pierwsze przybliżenie szukanego miejsca zerowego przyjmuje się odciętą x_3 punktu, w którym wyznaczona cięciwa przecina oś OX.

$$x_3 = x_2 - f(x_2) \frac{x_2 - x_1}{f(x_2) - f(x_1)}$$

itd.

Ogólny wzór rekurencyjny zapisać można w następującej postaci:

$$x_{(k+2)} = x_{(k+1)} - f(x_{(k+1)}) \frac{x_{(k+1)} - x_k}{f(x_{(k+1)}) - f(x_k)}$$

Gdzie $k = 1, 2, \dots$

Metoda stycznych (Newtona-Raphsona)

W metodzie tej wymagana jest znajomość funkcji $f(x)$ oraz jej pochodnej $f'(x)$. Nachylenie stycznej do wykresu w punkcie x_2 wyliczyć można ze wzoru:

$$f'(x_2) = \frac{f(x_2)}{x_2 - x_3}$$

Zatem pierwsze przybliżenie szukanego miejsca zerowego (x_3) wyliczyć można z równania:

$$x_3 = x_2 - \frac{f(x_2)}{f'(x_2)}$$

Ogólny wzór rekurencyjny przedstawia się następująco:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

ZADANIE Nr 5

LINIOWA REGRESJA WIELOKROTNA

Ogólne równanie liniowej regresji wielokrotnej dla p zmiennych niezależnych przyjmuje postać:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_px_p \quad (1)$$

Współczynniki zależności liniowej w prosty sposób wyznaczyć można metodą najmniejszych kwadratów, z której uzyskuje się następującą zależność na wektor współczynników regresji (\mathbf{a}):

$$\mathbf{a} = (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1} \mathbf{x}^T \mathbf{y} \quad (2)$$

w którym \mathbf{x} oznacza macierz wartości x , \mathbf{y} macierz wartości y :

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} 1 & x_{1(1)} & x_{2(1)} & \cdots & x_{p(1)} \\ 1 & x_{1(2)} & x_{2(2)} & \cdots & x_{p(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1(n)} & x_{2(n)} & \cdots & x_{p(n)} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_{(1)} \\ y_{(2)} \\ \vdots \\ y_{(n)} \end{bmatrix} \quad (3)$$

\mathbf{x}^T transpozycję macierzy \mathbf{x} , a $(\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{-1}$ odwrotność iloczynu macierzy.

Kolejnym etapem analizy regresji jest ocena jakości dopasowania modelu. Odpowiednie sumy kwadratów odchyleń wynikające z funkcji regresji (Q_2), błędów doświadczalnych (Q_3) oraz ze zmienności całkowitej (Q_1) obliczyć można z następujących wzorów:

$$Q_2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = \mathbf{a}^T \mathbf{x}^T \mathbf{y} - n \cdot \bar{y}^2 \quad (4)$$

$$Q_3 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \mathbf{y}^T \mathbf{y} - \mathbf{a}^T \mathbf{x}^T \mathbf{y} \quad (5)$$

$$Q_1 = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \mathbf{y}^T \mathbf{y} - n \cdot \bar{y}^2 \quad (6)$$

w których n oznacza liczbę obserwacji, \bar{y} - średnią wartość zmiennej zależnej.

Współczynnik determinacji (r^2) wyznaczyć można z zależności:

$$r^2 = Q_2 / Q_1 \quad (7)$$

W chemii analitycznej modele liniowe są szeroko stosowane w kalibracji. Jednocześnie stosunkowo rzadko zdarza się sytuacja, w której zmienna objaśniana zależy tylko od jednej zmiennej objaśniającej.

W przypadku atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) na wartość sygnału analitycznego, mierzonego przy użyciu roztworu o ustalonym stężeniu oznaczanego pierwiastka, ma wpływ wiele czynników. Czynniki te mogą mieć charakter spektralny (częstotliwość emitowanego lub absorbowanego promieniowania, prawdopodobieństwo przejścia energetycznego atomów, wagi statystyczne stanów energetycznych, i inne), jak i związany z procesem transportu roztworu do płomienia (określonym przez tzw. wydajność nebulizacji), warunkami istniejącymi w płomieniu (skład, kształt i temperatura płomienia) i reakcjami w nim zachodzącymi (np. jonizacja atomów oznaczanego pierwiastka, dysocjacja cząsteczek jego soli, tworzenie się związków chemicznych z cząstkami gazów płomienia). Obecność w roztworze badanym innych substancji (obok oznaczanego

kationu metalu) może być źródłem zakłóceń spektralnych (polegających głównie na koincydencji linii widmowych tych składników) lub zmian własności fizycznych roztworu (lepkości, napięcia powierzchniowego) i w konsekwencji, zmian wydajności nebulizacji.

Składniki towarzyszące oznaczanemu pierwiastkowi mogą w różny sposób wpływać na sygnał analityczny. **Korzystając ze zmodyfikowanych danych zamieszczonych poniżej** (P.C. Jurs, *Computer Software Applications in Chemistry*, J. Wiley, New York 1996) **wyznaczyć współczynniki zależności liniowej pomiędzy sygnałem analitycznym R (zmienną zależną) a stężeniami c_1, c_2, c_3 składników towarzyszących (zmiennymi niezależnymi).**

c_1 [mol dm ⁻³]	c_2 [mol dm ⁻³]	c_3 [mol dm ⁻³]	R
0.071	0.288	0.107	0.425
0.107	0.265	0.102	0.779
0.150	0.264	0.107	0.937
0.217	0.268	0.101	0.646
0.295	0.268	0.113	1.010
0.338	0.290	0.113	0.485
0.361	0.264	0.107	0.853
0.488	0.266	0.117	1.144
0.538	0.271	0.102	0.410
0.597	0.259	0.111	1.015
0.636	0.267	0.106	0.637
0.718	0.284	0.110	0.349
0.746	0.288	0.102	0.073
0.823	0.269	0.114	0.769
0.838	0.275	0.108	0.415
0.852	0.264	0.110	0.744
0.972	0.267	0.111	0.656
1.052	0.265	0.107	0.518
1.044	0.277	0.116	0.595
1.133	0.277	0.102	0.012

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

15. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE10\ZADANIE10.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika.

16. Sporządzić tablicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.

17. Obliczenia:

a) Obliczyć współczynniki równania oraz korelacji liniowej dla poszczególnych par zmiennych z osobna (dowolną metodą).

$$R = a_{0(1)} + a_{1(1)} \cdot c_1$$

$$R = a_{0(2)} + a_{1(2)} \cdot c_2$$

$$R = a_{0(3)} + a_{1(3)} \cdot c_3$$

b) Obliczyć współczynniki równania oraz korelacji liniowej dla następujących zależności (dowolną metodą):

$$R = a_{0(12)} + a_{1(12)} \cdot c_1 + a_{2(12)} \cdot c_2$$

$$R = a_{0(13)} + a_{1(13)} \cdot c_1 + a_{2(13)} \cdot c_3$$

$$R = a_{0(23)} + a_{1(23)} \cdot c_2 + a_{2(23)} \cdot c_3$$

c) Wykonać obliczenia statystyczne z wykorzystaniem podanych w opisie wzorów ((2)-(7)). Porównać wyniki z wartościami obliczonymi z wykorzystaniem standardowej procedury arkusza kalkulacyjnego (Q_1, Q_2, Q_3, r^2) oraz dodatku SOLVER (współczynniki regresji). Jeżeli wystąpią różnice zamieścić komentarz wyjaśniający.

W osobnej tabeli przedstawić wyniki obliczeń (współczynniki modelu) z odpowiednimi przedziałami ufności.

18. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 2 cm i górny 2 cm.

19. Informacje dotyczące wykonawcy zamieścić w stopce, informacje dotyczące zadania (tytuł, data) w nagłówku.

ZADANIE Nr 6

REGRESJA LINIOWA – TRANSFORMACJE LINEARYZUJĄCE

Równania stosowane do opisu danych doświadczalnych w chemii często mają charakter nieliniowy. Jednocześnie w wielu przypadkach nieliniowy model, poprzez proste przekształcenie (podstawienie zmiennych), można sprowadzić do zależności liniowej. Typowe funkcje nieliniowe oraz odpowiednie podstawienia linearyzujące przedstawiono poniżej:

Równanie nieliniowe	Podstawienie linearyzujące
$y = a + \frac{b}{x}$	Y = y X = 1/x
$\frac{1}{y} = a + b \cdot x$	Y = 1/y X = x
$y = a \cdot b^x$	Y = log(y) X = x
$y = a \cdot x^b$	Y = log(y) X = log(x)
$y = a \cdot e^x$	Y = ln(y) X = x
$y = a + b \cdot x^n$	Y = y X = x ⁿ
$y = \frac{a \cdot x}{b + x}$	Y = x/y lub Y = 1/y X = x X = 1/x

ZAD. a)

Zgodnie z równaniem Arrheniusa-Guzmana, zależność lepkości cieczy od temperatury przyjmuje postać:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (1)$$

w którym E_η jest energią aktywacji przepływu lepkiego [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], T – temperaturą [K], R - stałą gazową [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Na podstawie uzyskanych wyników doświadczalnych (Tab.1.) [J. Demichowicz-Pigoniowa, Obliczenia fizykochemiczne, PWN, Warszawa, 1984] wyznaczyć wartości stałych A i E_η .

Tab.1. Zmierzone wartości lepkości cieczy w funkcji temperatury

T [K]	$\eta \cdot 10^3$ [N s m^{-2}]
288.16	2.1858
291.16	2.0211
298.16	1.7017
308.16	1.3428
318.16	1.0960
328.16	0.9095

- wykonać wykres (Rys.1.) przedstawiający zależność eksperymentalnie zmierzonych wartości lepkości w funkcji temperatury ($\eta = f(T)$),
- przedstawić na wykresie (Rys.2.) uzyskaną z przekształcenia zależność liniową z odpowiednią linią trendu, równaniem zależności oraz wartością r^2 ,

- współczynniki w równaniu liniowym wyznaczyć z odpowiednich wzorów, analizy danych jak również z zastosowaniem dodatku SOLVER,
- w osobnej tabeli (Tab.2.) przedstawić wyniki obliczeń (współczynniki modelu), przedziały ufności oraz odpowiedni wymiar wyznaczonych współczynników.

ZAD. b)

Równanie Arrheniusa opisuje zależność szybkości reakcji od temperatury:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

w którym k – oznacza stałą szybkości reakcji [s^{-1}], E_a – energię aktywacji [$J \cdot mol^{-1}$], R – stałą gazową [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$], T – temperaturę [K].

Na podstawie wyników doświadczalnych (Tab.3.) [J. Demichowicz-Pigoniowa, Obliczenia fizykochemiczne, PWN, Warszawa, 1984] oblicz energię aktywacji oraz wartość czynnika częstości A .

Tab.3. Zmierzone wartości stałej szybkości reakcji w funkcji temperatury

T [K]	k [s^{-1}]
273	$7.8 \cdot 10^{-7}$
298	$3.3 \cdot 10^{-5}$
318	$5.0 \cdot 10^{-4}$
338	$5.0 \cdot 10^{-3}$

- wykonać wykres (Rys.1.) przedstawiający zależność eksperymentalnie zmierzonych wartości stałej szybkości reakcji w funkcji temperatury ($k = f(T)$),
- przedstawić na wykresie (Rys.2.) uzyskaną z przekształcenia zależność liniową z odpowiednią linią trendu, równaniem zależności oraz wartością r^2 ,
- współczynniki w równaniu liniowym wyznaczyć z odpowiednich wzorów, analizy danych jak również z zastosowaniem dodatku SOLVER,
- w osobnej tabeli (Tab.4.) przedstawić wyniki obliczeń (współczynniki modelu) z odpowiednimi przedziałami ufności oraz odpowiedni wymiar wyznaczonych współczynników.

ZAD. c)

Izotermę adsorpcji kwasu karboksylowego na węglu aktywnym opisać można równaniami:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n \quad (3)$$

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (4)$$

w których x/m oznacza masę kwasu zaadsorbowanego na jednostkę masy adsorbenta [g/g], c – równowagowe stężenie kwasu [$mol \cdot dm^{-3}$], k, n, a, b – stałe równania izotermi.

Na podstawie wyników doświadczalnych (Tab.5.) wyznacz odpowiednie stałe z równania (3) i (4).

Tab.5. Zmierzone wartości masy kwasu zaadsorbowanego na jednostkę masy adsorbenta w funkcji stężenia

x/m [g/g]	c [$mol \cdot dm^{-3}$]
0.1043	0.2103
0.07638	0.09373
0.05835	0.04038
0.04761	0.01847
0.02814	0.007074

- wykonać wykres (Rys.1.) przedstawiający zależność eksperymentalnie zmierzonych wartości masy kwasu zaadsorbowanego na jednostkę masy adsorbenta w funkcji równowagowego stężenia kwasu ($x/m = f(c)$),
- przedstawić na wykresie (Rys.2.) uzyskaną z przekształcenia zależność liniową z odpowiednią linią trendu, równaniem zależności oraz wartością r^2 ,
- współczynniki w równaniach liniowych wyznaczyć z odpowiednich wzorów, analizy danych jak również z zastosowaniem dodatku SOLVER,
- w osobnej tabeli (Tab.6.) przedstawić wyniki obliczeń (współczynniki modelu) z odpowiednimi przedziałami ufności oraz odpowiedni wymiar wyznaczonych współczynników.

ZAD. d)

Szybkość reakcji enzymatycznej opisać można równaniem Michaelisa-Menten:

$$r = \frac{r_{\max} \cdot [S]}{[S] + K_{MM}} \quad (5)$$

w którym K_{MM} jest stałą Michaelisa-Menten [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], $[S]$ - stężeniem substratu [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], r_{\max} – maksymalną szybkością reakcji [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$].

Na podstawie danych doświadczalnych (Tab.7.) [J. Demichowicz-Pigoniowa, Obliczenia fizykochemiczne, PWN, Warszawa, 1984] wyznacz wartości K_{MM} i r_{\max}

Tab.7. Zmierzone wartości szybkości reakcji w funkcji stężenia $[S]$

$[S]$ [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	$r \cdot 10^3$ [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
0.0052	0.256
0.0104	0.403
0.0208	0.616
0.0416	0.823
0.0833	0.985
0.1670	1.082
0.3330	1.087

- wykonać wykres (Rys.1.) przedstawiający zależność eksperymentalnie zmierzonych wartości szybkości reakcji w funkcji stężenia ($r = f([S])$),
- przedstawić na wykresie (Rys.2.) uzyskaną z przekształcenia zależność liniową z odpowiednią linią trendu, równaniem zależności oraz wartością r^2 ,
- współczynniki w równaniu liniowym wyznaczyć z odpowiednich wzorów, analizy danych jak również z zastosowaniem dodatku SOLVER,
- w osobnej tabeli (Tab.8.) przedstawić wyniki obliczeń (współczynniki modelu) z odpowiednimi przedziałami ufności oraz odpowiedni wymiar wyznaczonych współczynników.

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

20. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE11\ZADANIE11.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika.
21. Sporządzić tablicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.
22. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 3 cm i górny 2 cm.
23. Informacje dotyczące wykonawcy zamieścić w stopce, informacje dotyczące zadania (tytuł, data) w nagłówku.

ZADANIE Nr 7

CAŁKOWANIE NUMERYCZNE METODA PROSTOKĄTÓW, TRAPEZÓW I SIMPSONA

I. WPROWADZENIE

W celu obliczenia całki oznaczonej $\int_a^b f(x)dx$ metodami numerycznymi, dzieli się przedział

całkowania $[a, b]$ na n równych części $\Delta x = \frac{b-a}{n}$.

Dla wyznaczonych punktów podziału x_1, x_2, \dots, x_{n-1} oblicza się następnie wartość funkcji podcałkowej $y = f(x)$ ($y_0 = f(a), y_1 = f(x_1), \dots, y_{n-1} = f(x_{n-1}), y_n = f(b)$).

W końcowych obliczeniach wykorzystuje się następujące wzory:

1. Metoda prostokątów

$$\int_a^b f(x)dx \approx \Delta x (y_0 + y_1 + \dots + y_{n-1})$$

2. Metoda trapezów

$$\int_a^b f(x)dx \approx \Delta x \left(\frac{y_0 + y_n}{2} + y_1 + \dots + y_{n-1} \right)$$

3. Metoda Simpsona (dla parzystej liczby n)

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{\Delta x}{3} [y_0 + y_n + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{n-2})]$$

II. OBLICZENIA

1. Obliczyć wartość całek oznaczonych:

a) $B = \int_1^7 \frac{tdt}{\sqrt{1+3t}}$ b) $V = \int_1^{2.6} \frac{dc}{c}$

metodami prostokątów, trapezów oraz Simpsona dla przedziałów $n = 6, 8, 10$.
Wyniki dla poszczególnych całek zestawień w tabeli:

n	Met. prostokątów	Met. trapezów	Met. Simpsona
6			
8			
10			

2. Obliczyć metodami prostokątów, trapezów oraz Simpsona całkę:

$$D = \int_3^{15} f(t)dt$$

$c = f(t)$

mając do dyspozycji następujące dane doświadczalne:

t	c
3	5.531
4	6.302
5	6.625
6	6.578
7	6.239
8	5.686
9	4.997
10	4.25
11	3.523
12	2.894
13	2.441
14	2.242
15	2.375

Wyznaczyć równanie regresji (wielomian 3 stopnia) opisujące przedstawioną zależność i obliczyć analityczną wartość całki. Znając analityczną wartość całki D , wyznaczyć błąd względny dla poszczególnych metod całkowania.

3. Obliczyć metodami prostokątów, trapezów oraz Simpsona odpowiednie całki w zadaniu.

Standardowe ciepło tworzenia jodowodoru z jodu i wodoru w temperaturze 1000 K obliczyć można z następującego równania [J. Demichowicz-Pigoniowa, Obliczenia fizykochemiczne, PWN, Warszawa, 1984]:

$$\Delta H_{r,1000}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^{438} \sum v_i \mathcal{E}_{p,i}^{\circ} dT - \frac{1}{2} \Delta H_{p,f,k}^{\circ} + \int_{438}^{1000} \sum v_i \mathcal{E}_{p,i}^{\circ} dT$$

w którym $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ jest standardowym ciepłem tworzenia jodowodoru w temperaturze 298 K (25.94 kJ·mol⁻¹), $\Delta H_{p,f,k}^{\circ}$ ciepłem sublimacji jodu (59.8·kJ mol⁻¹).

Dla przedziału temperatur <298,438> suma molowych pojemności cieplnych wynosi:

$$\sum v_i \mathcal{E}_{p,i}^{\circ} = -6.12 - 22.94 \cdot 10^{-3} T + 1.00 \cdot 10^{-6} T^2 \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Dla przedziału temperatur <438,1000> wynosi:

$$\sum v_i \mathcal{E}_{p,i}^{\circ} = -4.76 - 1.66 \cdot 10^{-3} T + 1.00 \cdot 10^{-6} T^2 + 0.36 \cdot 10^5 T^{-2} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Odpowiednie całki obliczyć metodą prostokątów, trapezów i Simpsona ($n=10$).

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

5. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku sieciowym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE12\ZAD12.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika
6. Sporządzić tablicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.
7. **Wykonać obliczenia z wykorzystaniem podanych w opisie wzorów.**
8. Informacje dotyczące wykonawcy powinny być zamieszczone bezpośrednio w arkuszu, stopce lub nagłówku (do wyboru).

ZADANIE Nr 8

NUMERYCZNE ROZWIĄZYWANIE RÓWNAŃ RÓŻNICZKOWYCH. METODA EULERA, RUNGEGO – KUTTY, MILNE'A (PREDYKTOR-KOREKTOR)

Zwyczajne równanie różniczkowe pierwszego rzędu przedstawić można w następujący sposób:

$$y'(x) = \frac{dy}{dx} = f(x) \quad (1)$$

Rozwiązaniem jest funkcja $y(x)$ spełniająca to równanie oraz jeden z warunków początkowych, zwykle $y(x_0) = y_0$.

Typowym przykładem zastosowania równania różniczkowego jest opis zmian stężenia substratu w czasie reakcji. Dla przykładu, równanie kinetyczne dla nieodwracalnej reakcji I rzędu ma następującą postać:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (2)$$

W równaniu tym k oznacza stałą szybkości reakcji [s^{-1}], c – stężenie substratu [mol/dm^3], t – czas [s].

Równanie to, po rozwiązaniu prowadzi do zależności stężenia substratu od czasu:

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3)$$

w którym c_0 oznacza początkowe stężenie substratu [mol/dm^3]

Zależność stężenia od czasu wyliczyć można także za pomocą odpowiedniej metody numerycznego rozwiązywania równań różniczkowych. W tym celu zastosować można np.: metodę Eulera, Rungego-Kutty oraz metodę predyktor-korektor. W przypadku numerycznych metod rozwiązywania równań różniczkowych niezbędne jest określenie punktu początkowego (x_0, y_0) oraz nachylenia funkcji będącej rozwiązaniem równania w danym punkcie (y').

1. Metoda Eulera

W metodzie Eulera wartość funkcji w punkcie $x_0 + \Delta x$ (y_1) obliczana jest ze wzoru:

$$y_1 = y_0 + \Delta y = y_0 + (\Delta x) \times f(x_0, y_0) \quad (4)$$

w którym $f(x_0, y_0)$ równe jest nachyleniu funkcji stanowiącej rozwiązanie w danym punkcie. Ogólny wzór zapisać można w następującej postaci:

$$y_{n+1} = y_n + \Delta y = y_n + (\Delta x) \cdot f(x_n, y_n) \quad (5)$$

2. Metoda Rungego-Kutty

W metodzie Rungego-Kutty czwartego stopnia odpowiednie obliczenia wykonać można za pomocą następujących wzorów:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} \Delta x (c_1 + 2c_2 + 2c_3 + c_4) \quad (6)$$

$$c_1 = f(x_i, y_i) \quad (7)$$

$$c_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x, y_i + \frac{1}{2}\Delta x c_1\right) \quad (8)$$

$$c_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}\Delta x, y_i + \frac{1}{2}\Delta x c_2\right) \quad (9)$$

$$c_4 = f(x_i + \Delta x, y_i + \Delta x c_3) \quad (10)$$

w których c_1 oznacza wartość nachylenia funkcji będącej rozwiązaniem w punkcie początkowym ($x=x_0$), c_1 i c_2 w punktach pośrednich, c_4 na końcu przedziału.

3. Metoda Milne'a (predyktor-korektor)

Alternatywną metodą rozwiązywania równań różniczkowych jest wielokrokowa metoda Milne'a (predyktor-korektor). W tej metodzie musimy dysponować wartościami:

$$\begin{array}{cccc} y_0, & y_{-1} & y_{-2} & y_{-3} \\ y'_0, & y'_{-1} & y'_{-2} & y'_{-3} \end{array} \quad (11)$$

oraz funkcją:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (12)$$

Obliczenia wykonywane są zgodnie z następującymi równaniami:

$$y_{1,p} = y_{-3} + \frac{4\Delta x}{3} (2y'_{-2} - y'_{-1} + 2y'_0) \quad (13)$$

$$y'_{1,p} = f(x_1, y_{1,p}) \quad (14)$$

$$y_{1,c} = y_{-1} + \frac{\Delta x}{3} (y'_{-1} + 4y'_0 + y'_1) \quad (15)$$

$$y'_{1,c} = f(x_1, y_{1,c}) \quad (16)$$

w których $y_{1,p}$ oznacza przewidywaną wartość y_1 , $y'_{1,p}$ oszacowaną wartość pochodnej w punkcie x_1 , $y_{1,c}$ skorygowaną wartość y_1 , $y'_{1,c}$ skorygowaną wartość pochodnej w punkcie x_1 .

I. OBLICZENIA

Korzystając z równania (3) oraz przyjmując, że $k = 0.18 \text{ s}^{-1}$, $c_0 = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ oraz $\Delta t = 1 \text{ s}$, obliczyć zmiany stężenia substratu w czasie ($t_{\max}=18 \text{ s}$).

Stosując metodę Eulera (równanie (5)), Rungego-Kutty (równania (6)-(10)) oraz Milne'a (równania (13)-(16)) obliczyć zależność stężenia substratu od czasu. Znając rzeczywiste wartości stężenia (równanie (2)) oraz wyniki uzyskane dla każdej metody obliczyć błąd względny [%]. W metodzie Milne'a jako punkty startowe wykorzystać początkowe wartości wyliczone metodą Rungego-Kutty.

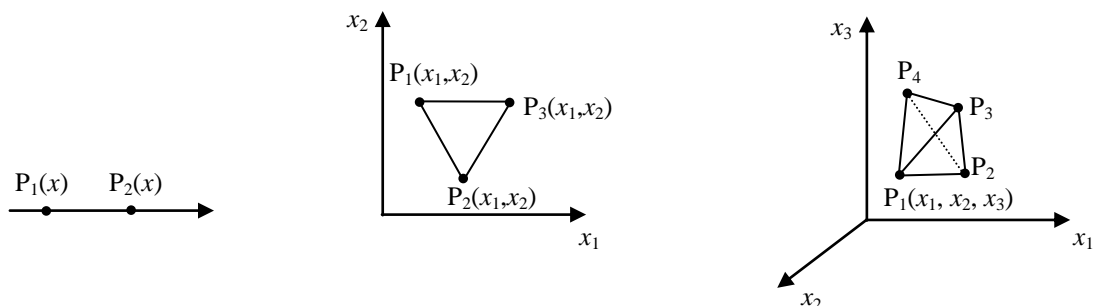
UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

1. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\AABB\ZADANIA\ZADANIE11\ZADANIE13.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika
2. Sporządzić tablicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.
3. Wykonać **wykres 1** ilustrujący zależność stężenia od czasu $c = f(t)$ obliczonej na podstawie równania (3) w postaci punktów . Wyliczone metodami Eulera oraz Rungego-Kutty zależności przedstawić na tym samym rysunku w postaci linii ciągłej bez uwidaczniania oszacowanych wartości c , w postaci punktów.
4. Wykonać **wykres 2** ilustrujący zależność $\ln(c/c_0) = f(t)$ obliczonej na podstawie równania (3) w postaci punktów . Wyliczone metodami Eulera oraz Rungego-Kutty zależności po odpowiednim przeliczeniu ($\ln(c/c_0)$) przedstawić na tym samym rysunku w postaci linii ciągłej bez uwidaczniania oszacowanych wartości c , w postaci punktów.
5. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 3 cm i górny 2 cm.
6. Informacje dotyczące wykonawcy zamieścić w stopce, informacje dotyczące zadania (tytuł, data) w nagłówku.

ZADANIE Nr 9

OPTYMALIZACJA SIMPLEKSOWA

Simpleks jest figurą geometryczną o równych krawędziach oraz o $n+1$ wierzchołkach (n jest liczbą optymalizowanych parametrów). Poniżej przedstawiono przykłady simpleksów w przestrzeni jedno-, dwu- i trójwymiarowej [1].



Rys.1. Simpleksy w przestrzeni jedno-, dwu- i trójwymiarowej.

Metoda simpleksowa polega na systematycznej analizie powierzchni odpowiedzi w celu zlokalizowania optimum funkcji odpowiedzi. Optymalizacja rozpoczyna się od wygenerowania simpleksu wyjściowego ($n+1$ doświadczeń). Gorskij i Brodskij [2] zaproponowali metodę, w której w środku simpleksu znajduje się początek układu współrzędnych. Odpowiednią macierz wyjściową (3) wygenerować można z następujących wzorów:

$$k_i = \left(\frac{1}{2i \cdot (i+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$$R_i = \left(\frac{i}{2 \cdot (i+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Ogólna postać macierzy przedstawia się następująco:

$$A = \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ -R_1 & k_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ 0 & -R_2 & \dots & k_{n-1} & k_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -R_{n-1} & k_n \\ 0 & 0 & \dots & 0 & -R_n \end{bmatrix} \quad (3)$$

Dla $n = 3$, macierz A zapisać można w postaci:

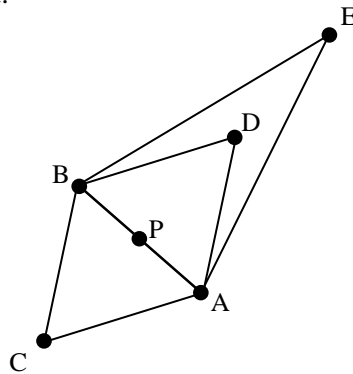
$$A = \begin{bmatrix} 0.500 & 0.289 & 0.204 \\ -0.500 & 0.289 & 0.204 \\ 0 & -0.578 & 0.204 \\ 0 & 0 & -0.612 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Macierz A (simpleks wyjściowy) wyrażona jest w jednostkach niemianowanych i przedstawia wartości parametrów poszczególnych ($n+1$) doświadczeń. Współrzędne mianowane uzyskać można z prostego przeliczenia wg następującego wzoru:

$$x_{mi} = x_{0,i} + z_i A_i \quad (5)$$

x_{mi} jest mianowaną wartością i -tego parametru, $x_{0,i}$ – mianowaną wartością wyjściową i -tego parametru, z_i – mianowaną wartością jednostki na osi zmiennej x_i (krok simpleksu), A_i - niemianowaną wartością i -tego parametru odpowiadającą wartości z macierzy A .

Po wykonaniu serii doświadczeń (zgodnie z simpleksem wyjściowym) przeprowadza się ocenę wyników pod względem własności najlepiej charakteryzującej wynik (kryterium jakości). Spośród doświadczeń (punkty A, B, C Rys. 2.) wybiera się takie, którego kryterium jakości ma wartość najniższą (punkt C). Punkt ten zastępuje się nowym (punkt D), symetrycznym do punktu o najniższej wartości kryterium jakości, powstałym poprzez symetryczne odbicie względem przeciwległej krawędzi simpleksu.



Rys. 2. Odbicie (D) i ekspansja (E) w wyznaczaniu parametrów nowego doświadczenia w metodzie simpleksowej.

Współrzędne nowego punktu, symetrycznego do punktu odrzuconego (dla poszczególnych parametrów z osobna), obliczyć można ze wzoru:

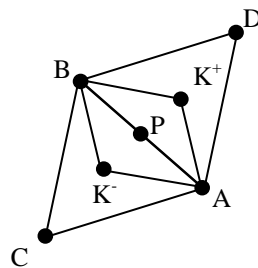
$$D = P + (P - C) \quad (6)$$

w którym P oznacza średnią ze wszystkich wartości parametrów bez wyniku odrzucanego, C – wartość parametrów punktu odrzuconego.

W przypadku znacznego wzrostu funkcji odpowiedzi w nowym punkcie możliwe jest zastosowanie ekspansji simpleksu w wybranym kierunku (punkt E). Współrzędne punktu ekspandowanego obliczyć można ze wzoru:

$$E = D + (P - C) \quad (7)$$

Jeżeli kryterium jakości w punkcie D nie jest gorsze od wyniku w punkcie odrzucanym i nie jest lepsze od pozostałych, to zastosować można kontrakcję simpleksu. Możliwe jest zastosowanie kontrakcji dodatniej (punkt K^+ , Rys. 3.) lub kontrakcji ujemnej (punkt K^- , Rys. 3.).



Rys. 3. Kontrakcja dodatnia (K^+) i kontrakcja ujemna (K^-) w wyznaczaniu parametrów nowego doświadczenia w metodzie simpleksowej.

Współrzędne odpowiednich punktów wyliczyć można ze wzorów:

$$K^+ = P + (P - C)/2 \quad (8)$$

$$K^* = P - (P - C)/2 \quad (9)$$

Analiza powierzchni odpowiedzi kończy się, gdy zostanie osiągnięty obszar optimum wybranego kryterium optymalizacji.

ZAD:

Zależność wydajności (WR) pewnej reakcji chemicznej zależy od stężenia (c) oraz temperatury (T) i opisana jest następującym równaniem:

$$WR = (725 - (10 - c)^2 - (20 - T)^2)/7.25$$

Zlokalizować maksimum wydajności metodą simpleksową. Simpleks początkowy wygenerować dla następujących wartości parametrów (x) i kroku (z):

$$x_{0,c} = 3.5 \text{ mol/dm}^3, z_c = 2 \text{ mol/dm}^3 \\ x_{0,T} = 10 \text{ }^\circ\text{C}, z_T = 2 \text{ }^\circ\text{C}$$

UWAGI DOTYCZĄCE WYKONANIA I ZALICZENIA ZADANIA:

1. Założyć nowy arkusz kalkulacyjny i zapisać go na dysku twardym w katalogu S:\PinfAABB\ZADANIA\ZADANIE14\ZADANIE14.xls, w którym AA oznacza numer grupy, BB - numer użytkownika
2. Sporządzić tablicę z danymi do obliczeń wraz z dowolnie zaplanowanymi ramkami.

3. Obliczenia:

Po wykonaniu obliczeń (znalezieniu maksimum wydajności), wygenerować w punkcie blisko maksimum simpleks, w którym krok wynosi: $z_c = 0.5 \text{ mol/dm}^3$, $z_T = 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Wyznaczyć maksimum wydajności dla nowego simpleksu.

Obliczone punkty simpleksu (c , T) przedstawić na wykresie.

4. Przygotować arkusz do wydruku stosując marginesy: lewy 3 cm i górny 2 cm.
5. Informacje dotyczące wykonawcy zamieścić w stopce, informacje dotyczące zadania (tytuł, data) w nagłówku.

[1] R. Wódzki, J. Ceynowa, Sympleksowa metoda planowania doświadczeń ekstremalnych, *Wiadomości Chemiczne*, 1976, 30, 327

[2] W. G. Gorskiy, W.Z. Brodskij, *Zawod. Lab.*, 1968, 34, 7, 838