Einführung in die Physikalische Chemie, Mathematische Methoden (B)
SS 14

Blatt 5

Aufgabe 18

Gemäß der Vorlesung gilt bei linearer Regression:
(allgemeine Geradengleichung $y = a + bx$)

$$S_x = \sum_{i=1}^{N} x_i \qquad S_y = \sum_{i=1}^{N} y_i \qquad S_{xy} = \sum_{i=1}^{N} x_i\, y_i$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{N} (x_i)^2 \qquad D = N \cdot S_{xx} - (S_x)^2$$

$$a = \frac{S_{xx} S_y - S_x S_{xy}}{D} \qquad b = \frac{N \cdot S_{xy} - S_x S_y}{D}$$

Für eine erfolgreiche lineare Regression ist es entscheidend aus der Aufgabenstellung die korrekte Zuordnung zwischen den gegebenen Größen und x bzw. y zu finden.

<u>Hier:</u>
Molenbruch (physikalisch-chemische Bezeichnung eigentlich x) als y und Druck (P) als x!

Einsetzen ergibt:

$$S_x = 1{,}35 \cdot 10^3\,\mathrm{bar} \qquad S_y = 0{,}016 \qquad S_{xy} = 4{,}03\ \mathrm{bar}$$

$$S_{xx} = 3{,}48 \cdot 10^5\,\mathrm{bar}^2 \qquad D = 2{,}63 \cdot 10^5\,\mathrm{bar}^2$$

$$a = 1{,}25 \cdot 10^{-4} \qquad b = 1{,}11 \cdot 10^{-5}\,\frac{1}{\mathrm{bar}}$$

Da $x = K' \cdot P$ gilt ist b gleich K' zu setzen.

Genauigkeit von K':

Als Maß der Genauigkeit von *K'* soll die Standardabweichung von *K'* betrachtet werden.

$$S(K') = S(y)\cdot\sqrt{\frac{N}{D}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\frac{(y_i - a - bx_i)^2}{N-2}}\cdot\sqrt{\frac{N}{D}} = 1{,}004\cdot10^{-6}\,\frac{1}{\text{bar}}$$

Aus der Geradengleichung folgt unmittelbar *a* als Wert für *x*(*P* = 0 bar).
Dies ist nicht sinnvoll, da es bedeuten würde, dass N_2 im Wasser gelöst wäre, obwohl gar kein N_2 in der Gasphase über der Flüssigkeit zugegen ist, der sich in der Flüssigkeit hätte lösen können!

Man könnte die Regressionsgerade durch den Punkt (0/0) zwingen, um der Physik Rechnung zu tragen. Der Preis wäre eine weniger gute Beschreibung der Messwerte durch die Regressionsgerade. Die Fehlerquadratsumme wäre dann nicht mehr minimal!

Zusatzfrage:

$$K = \frac{1}{K'} \rightarrow \Delta K = \left|\frac{\partial K}{\partial K'}\right|\cdot\Delta K' = \frac{1}{(K')^2}\cdot S(K') = \frac{S(K')}{b^2} = \frac{1{,}004\cdot10^{-6}\,\frac{1}{\text{bar}}}{\left(1{,}1\cdot10^{-5}\,\frac{1}{\text{bar}}\right)^2} = 8{,}12\cdot10^{3}\,\text{bar}$$

Aufgabe 19

$K = A\,\exp\left(-\frac{B}{T}\right)$ wird durch Anwenden des natürlichen Logarithmus auf die gesamte Gleichung in folgenden Ausdruck überführt: $\ln K = \ln A - \frac{B}{T}$.

D.h. eine Auftragung von ln(*K*) gegen 1/*T* liefert eine Gerade.
Hier gilt bei der linearen Regression:

$$\boldsymbol{a = \ln(A) \qquad \text{und } b = -B}$$

Erster Schritt:
Berechnen von ln(*K*) für alle *K*-Werte und berechnen von 1/*T* für alle *T*-Werte! Bevor man ln(*K*) bildet, muss *K* durch die Einheit geteilt werden, da beim Rechnen mit der ln-Funktion per Definition Einheiten unzulässig sind.

T / K	$1/T$ / K^{-1}	K / $mol\cdot l^{-1}$	ln (K/ $mol\cdot l^{-1}$)
300	$3{,}33\cdot10^{-3}$	0,132	-2,025
400	$2{,}50\cdot10^{-3}$	0,182	-1,704
600	$1{,}67\cdot10^{-3}$	0,285	-1,255
1000	$1{,}00\cdot10^{-3}$	0,436	-0,830
2000	$5{,}00\cdot10^{-4}$	0,551	-0,596

Zweiter Schritt:
Lineare Regression; hier sind die ln(*K*)-Werte als y_i und die 1/*T*-Werte als x_i zu verwenden.

Es gilt analog Aufgabe 4:

$$S_x = \sum_{i=1}^{N} x_i \qquad S_y = \sum_{i=1}^{N} y_i \qquad S_{xy} = \sum_{i=1}^{N} x_i\, y_i$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{N} (x_i)^2 \qquad D = N \cdot S_{xx} - (S_x)^2$$

$$a = \frac{S_{xx}S_y - S_x S_{xy}}{D} \qquad b = \frac{N \cdot S_{xy} - S_x S_y}{D}$$

Somit ergeben sich folgende Werte:

$$S_x = 9 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1} \qquad S_y = -6{,}41 \qquad S_{xy} = -0{,}014\,\mathrm{K}^{-1}$$

$$S_{xx} = 2{,}134 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-2} \qquad D = 2{,}589 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-2}$$

$$a = -0{,}348 \qquad b = -518{,}66\,\mathrm{K}$$

$$\Rightarrow A = e^a = 0{,}706\ \mathrm{mol \cdot l^{-1}} \qquad B = -b = 518{,}66\,\mathrm{K}$$

Fehlerabschätzung:

$$S(a) = S(y) \cdot \sqrt{\frac{S_{xx}}{D}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{N-2}} \cdot \sqrt{\frac{S_{xx}}{D}} = 0{,}05$$

$$S(b) = S(y) \cdot \sqrt{\frac{N}{D}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{N-2}} \cdot \sqrt{\frac{N}{D}} = 24{,}29\,\mathrm{K}$$

$$S(A) = \left|\frac{\partial A}{\partial a}\right| \cdot S(a) = e^a \cdot S(a) = 0{,}0355\ \mathrm{mol \cdot l^{-1}}$$

Da *B* = -*b* ist *S*(*b*) = *S*(*B*). Das Vorzeichen ist bei der Standardabweichung irrelevant.

Aufgabe 20

Aus der Vorlesung bekannt: $$\langle x \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i$$

$$S_x = \sum_{i=1}^{N} x_i = N \cdot \langle x \rangle \qquad\qquad S_y = \sum_{i=1}^{N} y_i = N \cdot \langle y \rangle$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{N} (x_i)^2 \qquad\qquad S_{xy} = \sum_{i=1}^{N} x_i y_i$$

a)

Zu zeigen: $$r = \frac{NS_{xy} - S_x S_y}{\{(NS_{xx} - S_x S_x) \cdot (NS_{yy} - S_y S_y)\}^{1/2}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle) \cdot (y_i - \langle y \rangle)}{\left\{\left[\sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle)^2\right] \cdot \left[\sum_{i=1}^{N} (y_i - \langle y \rangle)^2\right]\right\}^{1/2}}$$

Zunächst Betrachtung des Zählers:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle) \cdot (y_i - \langle y \rangle) &= \sum_{i=1}^{N} (x_i y_i - \langle x \rangle y_i - x_i \langle y \rangle + \langle x \rangle \langle y \rangle) \\
&= \sum_{i=1}^{N} x_i y_i - \sum_{i=1}^{N} \langle x \rangle y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \langle y \rangle + \sum_{i=1}^{N} \langle x \rangle \langle y \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N} x_i y_i - \langle x \rangle \sum_{i=1}^{N} y_i - \langle y \rangle \sum_{i=1}^{N} x_i + N \langle x \rangle \langle y \rangle \\
&= S_{xy} - \frac{1}{N} S_x S_y - \frac{1}{N} S_y S_x + \frac{N}{N^2} S_x S_y \\
&= S_{xy} - \frac{1}{N} S_x S_y = \frac{1}{N}(NS_{xy} - S_x S_y)
\end{aligned}$$

Betrachtung der Nennerterme:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle)^2 &= \sum_{i=1}^{N} (x_i x_i - 2x_i \langle x \rangle + \langle x \rangle \langle x \rangle) \\
&= S_{xx} - \frac{1}{N} S_x S_x = \frac{1}{N}(NS_{xx} - S_x S_x)
\end{aligned}$$

(Umformung analog Zähler)

Somit gilt auch: $$\sum_{i=1}^{N} (y_i - \langle y \rangle)^2 = S_{yy} - \frac{1}{N} S_y S_y = \frac{1}{N}(NS_y - S_y S_y)$$

Es folgt: $r = \dfrac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)\cdot\left(y_i - \langle y\rangle\right)}{\left\{\left[\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)^2\right]\cdot\left[\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \langle y\rangle\right)^2\right]\right\}^{1/2}}$

$$= \frac{\frac{1}{N}(NS_{xy} - S_x S_y)}{\left\{\left[\frac{1}{N}(NS_{xx} - S_x S_x)\right]\cdot\left[\frac{1}{N}(NS_{yy} - S_y S_y)\right]\right\}^{1/2}}$$

$$= \frac{NS_{xy} - S_x S_y}{\left\{\left[NS_{xx} - S_x S_x\right]\cdot\left[NS_{yy} - S_y S_y\right]\right\}^{1/2}}$$

b)

zu zeigen: Wenn $y = a + bx$ folgt $\langle y\rangle = a + b\langle x\rangle$.

$$\langle y\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(a + bx_i) = \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} a + b\sum_{i=1}^{N} x_i\right) = a + b\langle x\rangle$$

Zudem folgt: $y_i - \langle y\rangle = b\left(x_i - \langle x\rangle\right)$

$$y_i - \langle y\rangle = y_i - a - b\langle x\rangle = a + bx_i - a - b\langle x\rangle = b\left(x_i - \langle x\rangle\right)$$

Betrachtung von r:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)\cdot\left(y_i - \langle y\rangle\right)}{\left\{\left[\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)^2\right]\cdot\left[\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \langle y\rangle\right)^2\right]\right\}^{1/2}} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)\cdot b\left(x_i - \langle x\rangle\right)}{\left\{\left[\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)^2\right]\cdot\left[\sum_{i=1}^{N}\left(b\left(x_i - \langle x\rangle\right)\right)^2\right]\right\}^{1/2}}$$

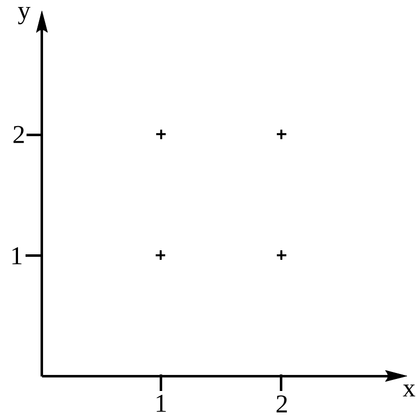
$$= \frac{b\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)^2}{\left\{b^2\left[\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)^2\right]^2\right\}^{1/2}} = \pm 1$$

Es gilt somit: $r = 1$ für $b > 0$, d.h. für den Fall, das alle Messwerte exakt auf einer Geraden mit positiver Steigung liegen.

$r = -1$ für $b < 0$, d.h. für den Fall, das alle Messwerte exakt auf einer Geraden mit negativer Steigung liegen.

c)

Beispiel für vollständig unkorrelierte Wertepaare:



Anordnung von 4 Punkten als Quadrat:

x_1	1	y_1	1
x_2	1	y_2	2
x_3	2	y_3	1
x_4	2	y_4	2

Betrachte nun $r = \dfrac{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)\cdot\left(y_i - \langle y\rangle\right)}{\left\{\left[\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)^2\right]\cdot\left[\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \langle y\rangle\right)^2\right]\right\}^{1/2}}$

In unserem Fall folgt mit $\langle x\rangle = \langle y\rangle = 1{,}5$:

$$\sum_{i=1}^{N}\left(x_i - \langle x\rangle\right)\cdot\left(y_i - \langle y\rangle\right) = (1-1{,}5)(1-1{,}5) + (1-1{,}5)(2-1{,}5) + (2-1{,}5)(1-1{,}5) + (2-1{,}5)(2-1{,}5) = 0$$

Und somit auch $r = 0$.

Alle Lösungen ohne Gewähr!!!