

Seminar 'Mathematik für Chemiker'

4. Übung: Fehler- und Regressionsrechnung

Aufgabe 1: Fehlerrechnung (am Beispiel eines Federschwingers)

Eine Federkonstante k soll (I) statisch (über die Auslenkung x unter Einfluss einer Masse m) sowie (II) dynamisch (über die Schwingungsdauer T einer Masse m) bestimmt werden. Es gilt:

$$F = m \cdot g = k \cdot x \quad (1)$$

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (2)$$

Als erstes wird die Masse m des Schwingkörpers einmal durch Wägung ermittelt. Danach wird der Abstand d_1 des unteren Federendes von der oberen Aufhängung ermittelt (ohne Massestück). Nach Anbringen des Massestückes wird dieser Abstand erneut bestimmt (d_2) und aus der Differenz beider Abstände die Auslenkung x berechnet. Danach wird das Massestück zum Schwingen angeregt, wobei die Dauer von 40 Schwingungen ($40 \cdot T$) gemessen wird. Die Messung der 40-fachen Schwingungsdauer wird insgesamt 10 Mal durchgeführt.

Bei dem Versuch sind folgende Garantie- und Eichfehlergrenzen relevant:

Maßstab: $\Delta l = 5 \cdot 10^{-5} m + 5 \cdot 10^{-5} \cdot l$ *Stoppuhr:* $\Delta t = 2 \cdot 10^{-2} s$ *Waage:* $\Delta m = 1 \cdot 10^{-5} kg$

Folgende Messwerte wurden durch Einzel- bzw. Mehrfachbestimmung erhalten:

$$m = 0,500 \text{ kg} \quad d_1 = 0,192 \text{ m} \quad d_2 = 0,243 \text{ m}$$

$$40 \cdot T = 18,14; 18,23; 18,16; 18,16; 18,20; 18,13; 18,18; 18,09; 18,15; 18,16 \text{ s}$$

- Berechnen Sie die Federkonstante k für die statische (Gl. 1) und die dynamische Messung (Gl. 2).
- Ermitteln Sie die Messunsicherheiten der Abstände d_1 und d_2 ; beachten Sie dabei auch, dass der Skalenteil am Maßstab $1 \cdot 10^{-3} m$ beträgt. Berechnen Sie danach mithilfe des Fortpflanzungsgesetzes auch den Fehler in der Auslenkung x .
- Ermitteln Sie die Messunsicherheit der Schwingungsdauer T . Berechnen Sie den zufälligen Fehler hierfür statistisch (Vertrauensniveau: 99 %, siehe Tabelle!).

Zahl der Messungen	t - Faktor t_ν			
	68,26%	95 %	99 %	99,73 %
3	1,32	4,30	9,93	19,21
5	1,15	2,78	4,60	6,62
8	1,08	2,37	3,50	4,53
10	1,06	2,26	3,25	4,09
50	1,01	2,01	2,68	3,16
100	1,00	1,98	2,63	3,08
∞	1,00	1,96	2,58	3,00

- Berechnen Sie mithilfe des Fortpflanzungsgesetzes den Fehler der ermittelten Federkonstante k für die statische und die dynamische Messung. Geben Sie für beide Fälle den Messwert von k inkl. Messunsicherheit richtig gerundet an und vergleichen Sie die Ergebnisse beider Messmethoden.

Aufgabe 2: Regressionsrechnung (am Beispiel der Geschwindigkeitsgleichung 1.Ordnung)

Der Konzentrationsverlauf eines Edukts bei einer chemischen Reaktion 1.Ordnung kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden (Gleichung 3). Für eine dieser Reaktionen wurde die Konzentration in Abhängigkeit der Zeit experimentell bestimmt (s. Tabelle).

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

t [min]	5	10	15	20	25	45
c [10 ⁻³ mol/l]	266	129	60	33	14	1

- Linearisieren Sie die Exponentialfunktion $c(t)$.
- Führen Sie die Regressionsrechnung durch und bestimmen Sie damit den Anstieg m der linearen Funktion, den Achsenabschnitt n sowie die Summe der Residuenquadrate D (Fehlerquadratsumme).
- Berechnen Sie aus den Ergebnissen der linearen Regression die Geschwindigkeitskonstante k sowie die Anfangskonzentration des Ausgangsstoffes (c_0).

Hinweise zur Fehlerrechnung

a) Fehler einer einzelnen Messgröße:

- *systematische Fehler $|\Delta x_{sys}|$: konstante Fehler für jede Messung, Ursache liegt bei Messgeräten*
⇒ *werden stets abgeschätzt (mithilfe der Garantiefehlergrenzen der Messgeräte)*
- *zufällige Fehler $|\Delta x_{zuf}|$: statistisch verteilt, Ursache sind schwankende Bedingungen*
⇒ *bei einzelner bzw. wenigen Messungen ebenfalls Abschätzung als Größtfehler*
⇒ *bei Mehrfachmessungen als statistischer Fehler ermittelbar (siehe b)*

b) Messunsicherheit

Die gesamte Messunsicherheit einer einzelnen Messgröße ergibt sich i.d.R. durch Addition von systematischen und zufälligen Fehlern:

$$u = |\Delta x| = |\Delta x_{sys}| + |\Delta x_{zuf}| \quad (4)$$

Wie bereits beschrieben, werden die systematischen und zufälligen Fehler einer einzelnen Messgröße in den meisten Fällen als Größtfehler (d.h. Obergrenze des möglichen Fehlerbereiches) abgeschätzt. Liegt eine Mehrfachmessung (mit einer ausreichenden Anzahl von Einzelmessungen) vor, so kann der zufällige Fehler auch statistisch ermittelt werden. Dies geschieht über den mittleren Fehler $\bar{\sigma}_i$ des Mittelwertes $\bar{x}$ sowie einen festzulegenden Parameter t , der von der Anzahl der Einzelmessungen sowie dem gewünschten Vertrauensniveau abhängt (z.B.: bei 10 Messungen und einem gewünschten Vertrauensniveau von 99 % ist $t=3,25$)

$$|\Delta x_{zuf}| = t \cdot \bar{\sigma} = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

Das experimentelle Ergebnis für eine einzelne Messgröße wird stets inkl. Messunsicherheit angegeben:

$$x = \bar{x} \pm u \quad (6)$$

c) Fehlerfortpflanzung

Wird die Zielgröße x nun über mehrere Messgrößen x_i berechnet ($x = f(x_1, \dots, x_m)$), so spricht man von einer indirekten Messung von x und es tritt eine Fehlerfortpflanzung auf. Um nun die gesamte Messunsicherheit $|\Delta x|$ (i.d.R. als Größtfehler) von x zu berechnen, muss das lineare Fortpflanzungsgesetz angewendet werden:

$$|\Delta x| = \sum_{i=1}^m \left(\left| \frac{\partial x}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i \right) \quad (7)$$

Hinweis: $\frac{\partial x}{\partial x_i}$ ist die partielle Ableitung von $x = f(x_1, \dots, x_m)$ nach der jeweiligen direkten Messgröße x_i , d.h.: Ableitung nur nach x_i , alle anderen Variablen gelten als konstant

Hinweise zur Linearen Regression

Hat man Messwertepaare $(x; y)$ aufgenommen, welche Messfehlern unterlegen sind, und will zwischen den beiden Größen y und x einen linearen Zusammenhang $y = mx + n$ herstellen, so muss eine Gerade ermittelt werden, welche die aufgetragenen Messwertepaare am besten beschreibt. Ansatz dafür ist die Minimierung der Fehlerquadratsumme $D(m, n)$:

$$D(m, n) = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^k (y_i - (m \cdot x_i + n))^2 \rightarrow \text{Min.}$$

Für ein lokales Minimum der von 2 Variablen abhängigen Funktion D müssen beide partielle Ableitung 0 sein:

$$\frac{\partial D(m, n)}{\partial m} = \frac{\partial D(m, n)}{\partial n} = 0$$

Mithilfe der beiden partiellen Ableitungen erhält man ein LGS für die beiden gesuchten Größen a und b :

$$\begin{aligned} \text{I)} \quad \frac{\partial D(m, n)}{\partial m} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot (-y_i + mx_i + n) = 0 \\ \text{II)} \quad \frac{\partial D(m, n)}{\partial n} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^k (-y_i + mx_i + n) = 0 \end{aligned}$$

Aus Gl. II) ergibt sich nach Umformen, Umstellen und Einführen des Mittelwertes $(\bar{y}_i, \bar{x}_i)$:

$$n = \frac{\sum_{i=1}^k y_i}{k} - \frac{\sum_{i=1}^k m x_i}{k} = \bar{y}_i - m \cdot \bar{x}_i$$

Setzt man diesen Zusammenhang in Gl. I) ein und stellt nach m um, so ergibt sich:

$$m = \frac{(\sum_{i=1}^k x_i \cdot y_i) - (k \cdot \bar{x}_i \cdot \bar{y}_i)}{(\sum_{i=1}^k x_i^2) - (\bar{x}_i \cdot \sum_{i=1}^k x_i)}$$

Liegen also Messwertepaare (x_i, y_i) und deren Mittelwerte $(\bar{x}_i, \bar{y}_i)$ vor, so kann daraus zunächst m und damit auch n berechnet werden. Mithilfe beider Werte kann auch die Fehlerquadratsumme $D(m, n)$ (Summe der Residuenquadrate) ermittelt werden.