

Matematičke metode u fizičkoj hemiji

Predavanje 2

Plan predmeta

Pristvo na predavanjima i vežbama – 5 poena

1. KOLOKVIJUM – Merenje i obrada rezultata merenja – 25 poena
2. KOLOKVIJUM – Nemetričke metode – 15 poena
3. KOLOKVIJUM – Transformacije – 15 poena

PREDISPITNE AKTIVNOSTI – 60 POENA

Ima li pitanja?

ISPIT – 40 POENA

Kolokvijumi – pitanja (teorijska)

Ispit – zadaci

Klasifikacija merenja

- Po obliku funkcionalne zavisnosti
 - Direkta: koristimo instrument za baš tu veličinu
 - Indirektna: vrednost se nalazi po nekoj definiciji ili pretpostavljenoj teorijskoj zavisnosti
 - Parametarska (funkcionalna): tražene vrednosti su parametri neke funkcionalne zavisnosti

Eksperimentalne greške

**GREŠKA JE ODSUPANJE IZMERENE VREDNOSTI OD
STVARNE VREDNOSTI**

- **Sistematske**

- Teorijske
- Instrumentalne
- Brojčane
- Lične

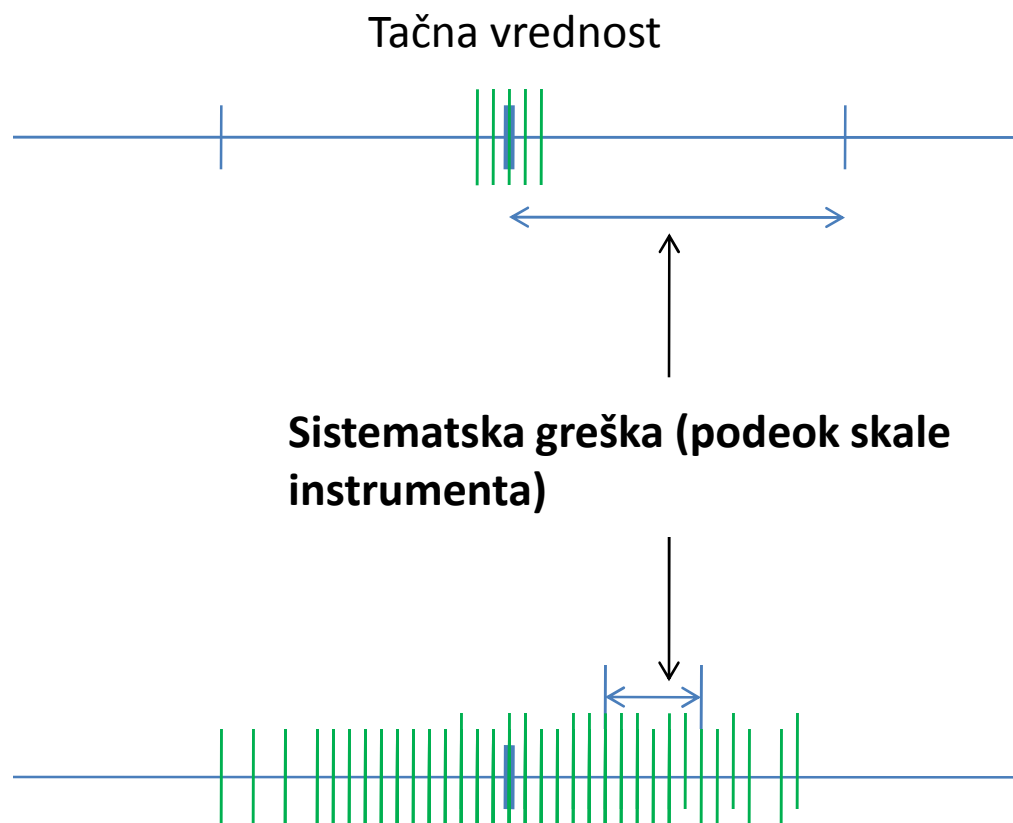
- **Slučajne**

- Stabilnost uslova
- Preciznost instrumenta
- Stohastičnost pojava

Karakteristike instrumenta i greške

- Čitljivost
- Osetljivost
- Moć razlaganja/rezolucija
- Tačnost → **SISTEMATSKA GREŠKA**
- Preciznost → **SLUČAJNA GREŠKA**
- Opseg
- Linearnost
- Stabilnost

Međusobni odnos slučajne i sistematske greške



**Osetljivost inst
je dovoljna ako
je rezolucija 4
puta manja od
širine
distribucije
rezultata**

Fizičke veličine kao slučajne promenljive (variable)

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

tačna vrednost

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}$$

srednje kvadratno odstupanje
(disperzija ili varijansa,
koren iz varijanse se naziva
standardna devijacija

$$x_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$S = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

srednja vrednost x_{sr} i
procenjena standardna
devijacija S

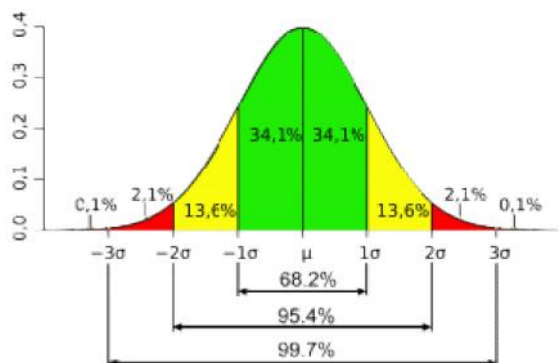
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Procena srednje vrednosti
ponovljenih serija merenja i
standardna greška srednje
vrednosti

Fizičke veličine kao slučajne promenljive (variable)

Ako je broj merenja dovoljno veliki (> 30)



$$\bar{x} \pm S_x \longrightarrow 68,2\%$$

$$\bar{x} \pm 2S_x \longrightarrow 95,4\%$$

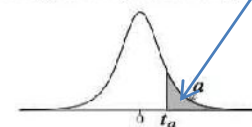
$$\bar{x} \pm 3S_x \longrightarrow 99,7\%$$

U slučaju malog broja ponovljenih merenja

$$\bar{x} \pm t_{v,CL} S_x$$

$$\frac{1-CL}{2}$$

A table entry is the value of t_a , having an area to the right of a under a t distribution with df degrees of freedom.



df	Area to the right (a)								
	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
1	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.21	12.92
4	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781

Greška i nesigurnost

- Nesigurnost merenja se ne odnosi na sumnju u kvalitet merenja, nego mu daje adekvatnu težinu i poverenje u validnost merenja.
- Nesigurnost uključuje sve moguće vrste grešaka koje mogu da utiču na rezultat merenja. Svi doprinosi nesigurnosti se kombinuju na odgovarajući način u nesigurnost konačnog rezultata.
- Nesigurnost merena veličine A se često označava sa $u(A)$ (od engleskog uncertainty)
- Mi smo razmatrali nesigurnosti **direktno merene veličine u slučaju merenja dovoljne osetljivosti**

$$u(x) = S_{-x}$$

Slučajna i sistematska greška direktno merene veličine

- Često se međusobno isključuju
- Slučajna greška u zavisnosti od broja merenja

$$\bar{x} \pm k S_{\bar{x}} \qquad \bar{x} \pm t_{v,CL} S_{\bar{x}}$$


Definišu verovatnoću nalaženja srednje vrednosti u datom intervalu poverenja

- Sistematska greška – simetrična $\pm$ greška (nalaženje u datom intervalu sa jednakom verovatnoćom)

Primer: slučajna greška/standardna nesigurnost direktno merene veličine

- Serijska merenja:

- 5.615
- 5.622
- 5.624
- 5.618
- 5.620
- 5.633
- 5.628
- 5.624
- 5.613

STANDARDIZE	
	A
1	5.615
2	5.622
3	5.624
4	5.618
5	5.620
6	5.633
7	5.628
8	5.624
9	5.613
10	=average(A1:A9)
11	



Clipboard	
	A10
	A
1	5.615
2	5.622
3	5.624
4	5.618
5	5.620
6	5.633
7	5.628
8	5.624
9	5.613
10	5.622
11	

Primer: slučajna greška/standardna nesigurnost direktno merene veličine

- Serija merenja:

- 5.615
- 5.622
- 5.624
- 5.618
- 5.620
- 5.633
- 5.628
- 5.624
- 5.613

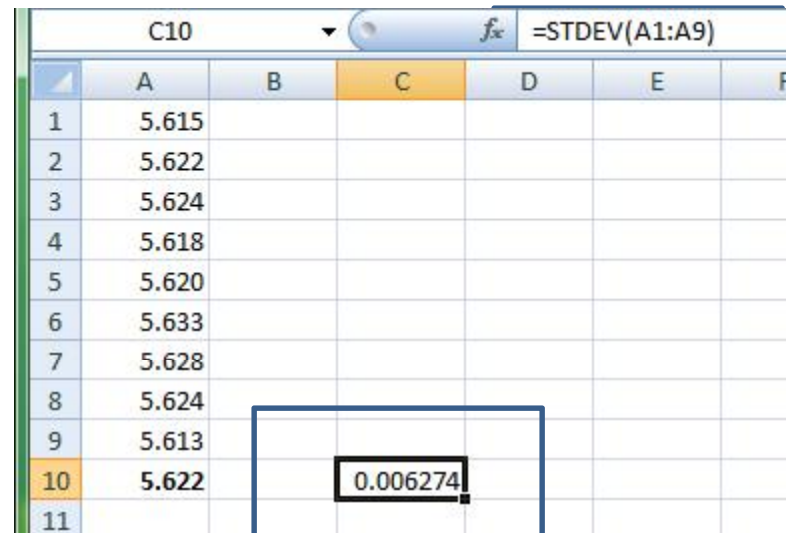
The screenshot displays the OriginPro 8 interface. The main window shows a data table with columns A, B, and C. Column A contains a series of measurements: 5.615, 5.622, 5.624, 5.618, 5.620, 5.633, 5.628, 5.624, 5.613, and 5.622. The 'STANDARDIZE' button is visible above the table. An 'Excel Help' window is open, showing the syntax for the STDEV function: STDEV(number1,number2,...). The help text explains that number1, number2, ... are 1 to 255 number arguments corresponding to a sample of a population. It also mentions that STDEV assumes the arguments are a sample of the population and that the standard deviation is calculated using the 'n-1' method. A blue box highlights the sentence: 'The standard deviation is calculated using the "n-1" method.'

	A	B	C
1	5.615		
2	5.622		
3	5.624		
4	5.618		
5	5.620		
6	5.633		
7	5.628		
8	5.624		
9	5.613		
10	5.622		=STDEV(
11			
12			
13			
14			

Primer: slučajna greška/standardna nesigurnost direktno merene veličine

- Serijska merenja:

- 5.615
- 5.622
- 5.624
- 5.618
- 5.620
- 5.633
- 5.628
- 5.624
- 5.613



The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following data:

	A	B	C	D	E	F
1	5.615					
2	5.622					
3	5.624					
4	5.618					
5	5.620					
6	5.633					
7	5.628					
8	5.624					
9	5.613					
10	5.622					
11						

The formula bar at the top shows the formula in cell C10: `=STDEV(A1:A9)`. The result of the formula, 0.006274, is displayed in cell C10.

$$S_x = \frac{0.00627}{\sqrt{9}} = 2.09 \times 10^{-3}$$

Primer: slučajna greška/standardna nesigurnost direktno merene veličine

- Serijska merenja:

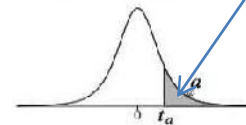
- 5.615
- 5.622
- 5.624
- 5.618
- 5.620
- 5.633
- 5.628
- 5.624
- 5.613

$$\bar{x} = 5.6218$$

$$S_{\bar{x}} = 2.09 \times 10^{-3}$$

$$\frac{1-CL}{2}$$

A table entry is the value of t_a , having an area to the right of a under a t distribution with df degrees of freedom.



df	Area to the right (α)								
	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
1	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.21	12.92
4	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781

Primer: slučajna greška/standardna nesigurnost direktno merene veličine

- Serijska merenja:

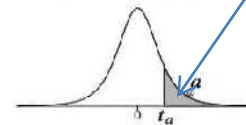
- 5.615
- 5.622
- 5.624
- 5.618
- 5.620
- 5.633
- 5.628
- 5.624
- 5.613

Nivo poverenja od 90%

$$\bar{x} = 5.622 \pm 0.004$$

$$\frac{1-CL}{2}$$

A table entry is the value of t_a , having an area to the right of a under a t distribution with df degrees of freedom.



df	Area to the right (α)								
	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.001	0.0005
1	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	318.3	636.6
2	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33	31.60
3	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.21	12.92
4	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781

Indirektno merene veličine

- Vrednost merene veličine se nalazi po nekoj definiciji ili pretpostavljenoj teorijskoj zavisnosti (na osnovu direktnih merenja određenog broja veličina)
- Direktna merenja mogu da imaju sistematsku i slučajnu grešku
- Greška indirektno merene veličine zavisi od tipa grešaka direktno merenih veličina

Indirektno merene veličine

- Vrednost merene veličine se nalazi po nekoj definiciji ili pretpostavljenoj teorijskoj zavisnosti (na osnovu direktnih merenja određenog broja veličina)
- Direktna merenja mogu da imaju sistematsku i slučajnu grešku
- Greška indirektno merene veličine zavisi od tipa grešaka direktno merenih veličina

Indirektno merene veličine

- Merimo nekoliko veličina (x_i) i imamo formulu za izračunavanje $y=f(x_i)$, pri čemu x_i imaju sistematske greške date sa Δx_i
- Δx_i daje podjednaku verovanoću da x_i nađemo u datom intervalu.
- Jedino što se može proceniti je maksimalna sistematska greška veličine y koja bi rezultovala iz simultanog najnepovoljnijeg delovanja pojedinačnih Δx_i
- **Ovo često precenjuje grešku ali nema drugog načina.**

Indirektno merene veličine

- Za promenu jedne od veličina x_i :

$$\Delta y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} \Delta x_i$$

- **Ukupno najnepovoljnije delovanje:**

$$\Delta y = \sum_i \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} \Delta x_i$$

Indirektno merene veličine

- **Ukupno najnepovoljnije delovanje:**
 - Najviše utiče x_i koje najbrže menja y
 - U principu, greška je asimetrična, ali to se zanemaruje jer samo merenje sa malom relativnom greškom ima smisla

$$\Delta y = \sum_i \left| \frac{\partial y}{\partial x_i} \right|_{j \neq i} \Delta x_i$$

Sistematske greške propagiraju linearno!!!!

Indirektno merene veličine

- Neka je $y = f(a, b)$, merenja a i b su ponovljena n puta
- 1) Izračunavamo očekivanu vrednost y sa svaki par a i b – apsolutna propagacija
 - 2) Nalazimo srednje vrednosti a i b , izračunavamo očekivanu vrednost y .

$$\Delta y = \frac{\partial y}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial y}{\partial b} \Delta b \quad \longrightarrow \quad S_y^2 = \frac{1}{n} \sum (\Delta y)^2$$

Nema apsolutnih vrednosti jer
znamo odstupanja od srednjih
vrednosti

Indirektno merene veličine

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + 2\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) s_{ab}$$

kovarijansa



$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + 2\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) s_a s_b r_{ab}$$

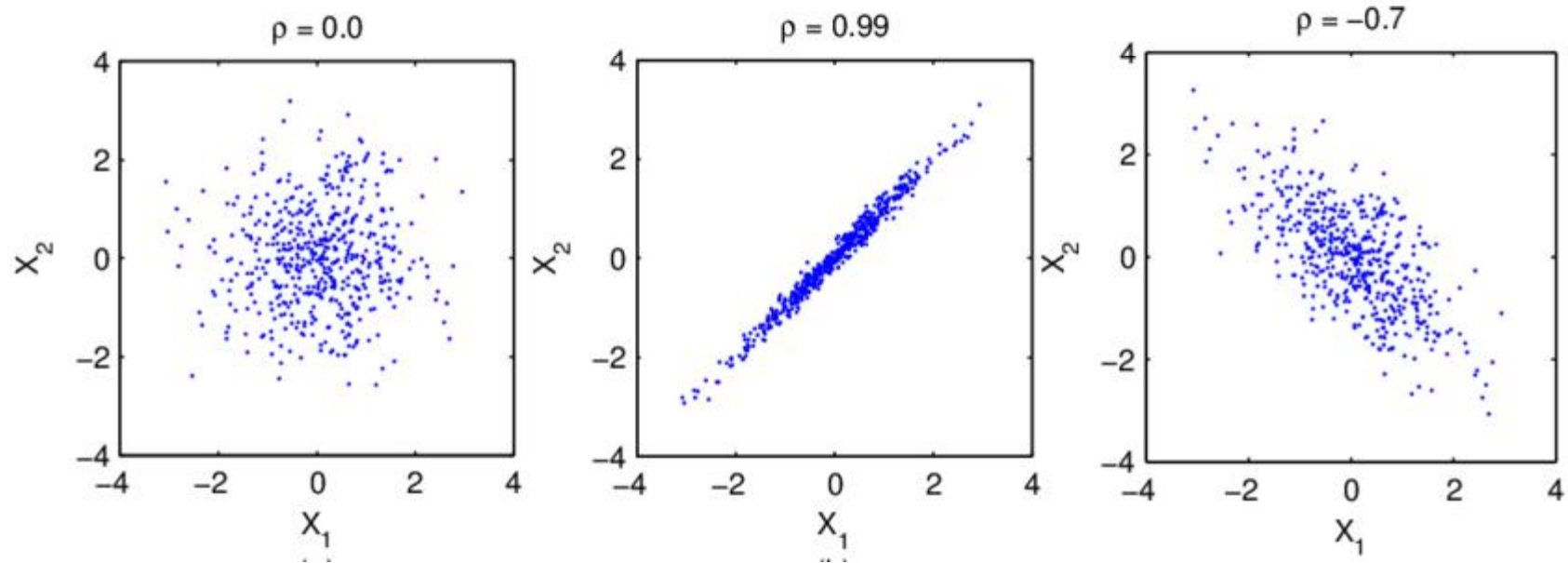
Korelacioni koeficijen



$$|r_{ab}| \leq 1$$

Indirektno merene veličine

$$r_{ab} = \frac{S_{ab}}{S_a S_b}$$



Indirektno merene veličine

$$|\mathbf{r}_{ab}| = 0 \quad \text{Nekorelisane nezavisne promenljive}$$

$$S_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 S_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 S_b^2 \quad \text{Slučajne greške propagiraju po kvadraturama!!!!}$$

$$|\mathbf{r}_{ab}| \leq 1 \quad S_y^2 \leq \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 S_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 S_b^2 + 2\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) S_a S_b$$

$$S_y \leq \left|\frac{\partial y}{\partial a}\right| S_a + \left|\frac{\partial y}{\partial b}\right| S_b \quad \text{Maksimalna moguća slučajna greška (linearna propagacija kao kod sistematskih grešaka)}$$

Indirektno merene veličine

Sve rečeno važi i za standardne greške srednjih vrednosti

$$S_{\bar{y}}^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a} \right)^2 S_{\bar{a}}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b} \right)^2 S_{\bar{b}}^2 \quad \text{Propagacija po kvadraturama}$$

$$|\mathbf{r}_{ab}| \leq 1 \quad S_{\bar{y}}^2 \leq \left(\frac{\partial y}{\partial a} \right)^2 S_{\bar{a}}^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b} \right)^2 S_{\bar{b}}^2 + 2 \left(\frac{\partial y}{\partial a} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial b} \right) S_{\bar{a}} S_{\bar{b}}$$

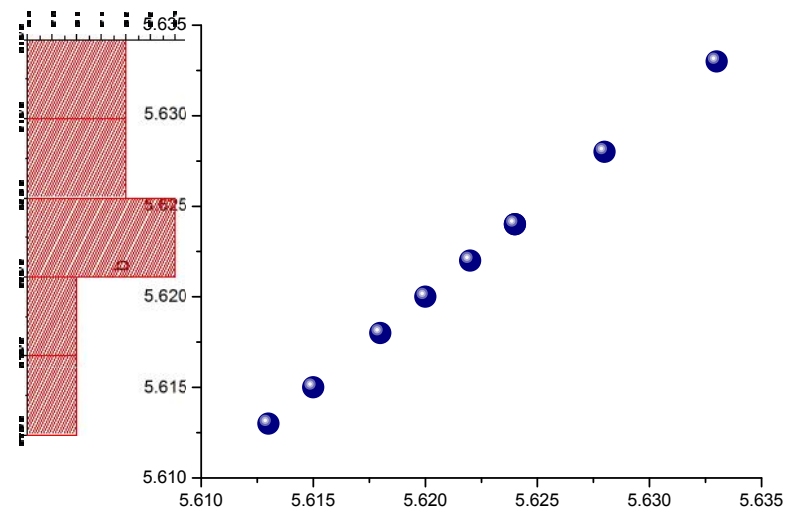
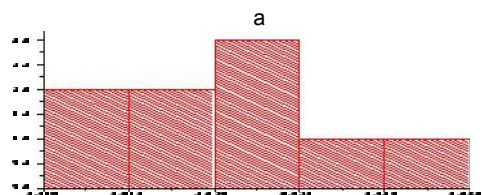
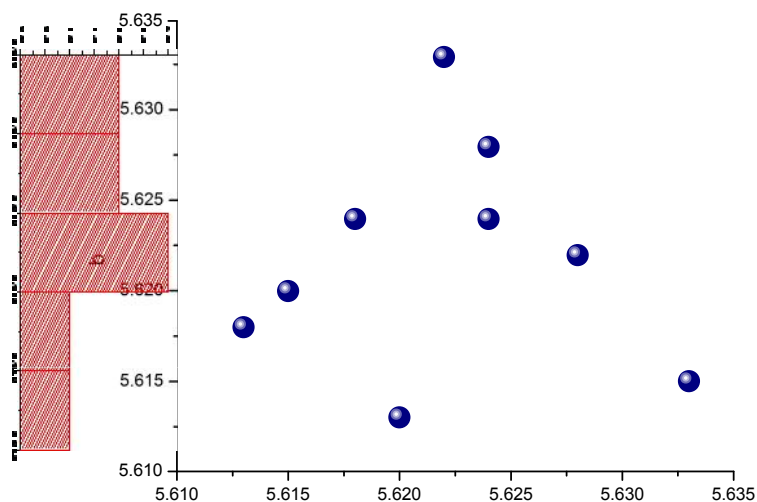
$$S_{\bar{y}} \leq \left| \frac{\partial y}{\partial a} \right| S_{\bar{a}} + \left| \frac{\partial y}{\partial b} \right| S_{\bar{b}}$$

Maksimalna moguća standardna greška srednje vrednosti (linearna propagacija kao kod sistematskih grešaka)

Indirektno merene veličine

I13		fx						
	A	B	C	D	E	F	G	H
1		SET 1				SET 2		
2		veličina a	veličina b			veličina a	veličina b	
3		5.615	5.620			5.615	5.615	
4		5.622	5.633			5.622	5.622	
5		5.624	5.628			5.624	5.624	
6		5.618	5.624			5.618	5.618	
7		5.620	5.613			5.620	5.620	
8		5.633	5.615			5.633	5.633	
9		5.628	5.622			5.628	5.628	
10		5.624	5.624			5.624	5.624	
11		5.613	5.618			5.613	5.613	
12	proc srednja vr.	5.622	5.622			5.622	5.622	
13	proc st. dev	0.00627384	0.00627384			0.006274	0.006274	
14								
15	korelacioni koef		-0.0035286				1.000000	
16								

Indirektno merene veličine



	A	B	C	D	E	F	G
1	SET 1					SET 2	
2	veličina a		veličina b			veličina a	veličina b
3		5.615	5.620			5.615	5.615
4		5.622	5.633			5.622	5.622
5		5.624	5.628			5.624	5.624
		5.618	5.624			5.618	5.618
		5.620	5.613			5.620	5.620
8		5.633	5.615			5.633	5.633
9		5.628	5.622			5.628	5.628
10		5.624	5.624			5.624	5.624
11		5.613	5.618			5.613	5.613
12	proč. srednja vr.	5.622	5.622			5.622	5.622
13	proč. st. dev.	0.00677084	0.00677084			0.00677084	0.00677084
14							
15	korelacioni koef.		-0.0015286				1.000000
16							

Indirektno merene veličine

Neka je $y = a + b$

J16		fx							
	A	B	C	D	E	F	G	H	
1		SET 1				SET 2			
2		veličina a	veličina b	y		veličina a	veličina b	y	
3		5.615	5.620	11.235		5.615	5.615	11.230	
4		5.622	5.633	11.255		5.622	5.622	11.244	
5		5.624	5.628	11.252		5.624	5.624	11.248	
6		5.618	5.624	11.242		5.618	5.618	11.236	
7		5.620	5.613	11.233		5.620	5.620	11.240	
8		5.633	5.615	11.248		5.633	5.633	11.266	
9		5.628	5.622	11.250		5.628	5.628	11.256	
10		5.624	5.624	11.248		5.624	5.624	11.248	
11		5.613	5.618	11.231		5.613	5.613	11.226	
12	proc srednja vr.	5.622	5.622	11.244		5.622	5.622	11.244	
13	proc st. dev	0.00627384	0.00627384	0.008856887		0.006273843	0.006273843	0.012548	
14									
15	korelacioni koef		-0.0035286				1.000000		
16									

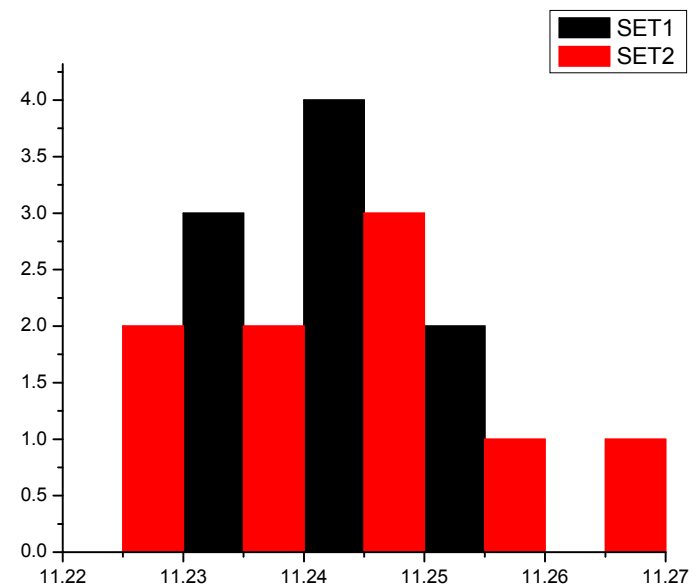
Apsolutna propagacija

Apsolutna propagacija

Indirektno merene veličine

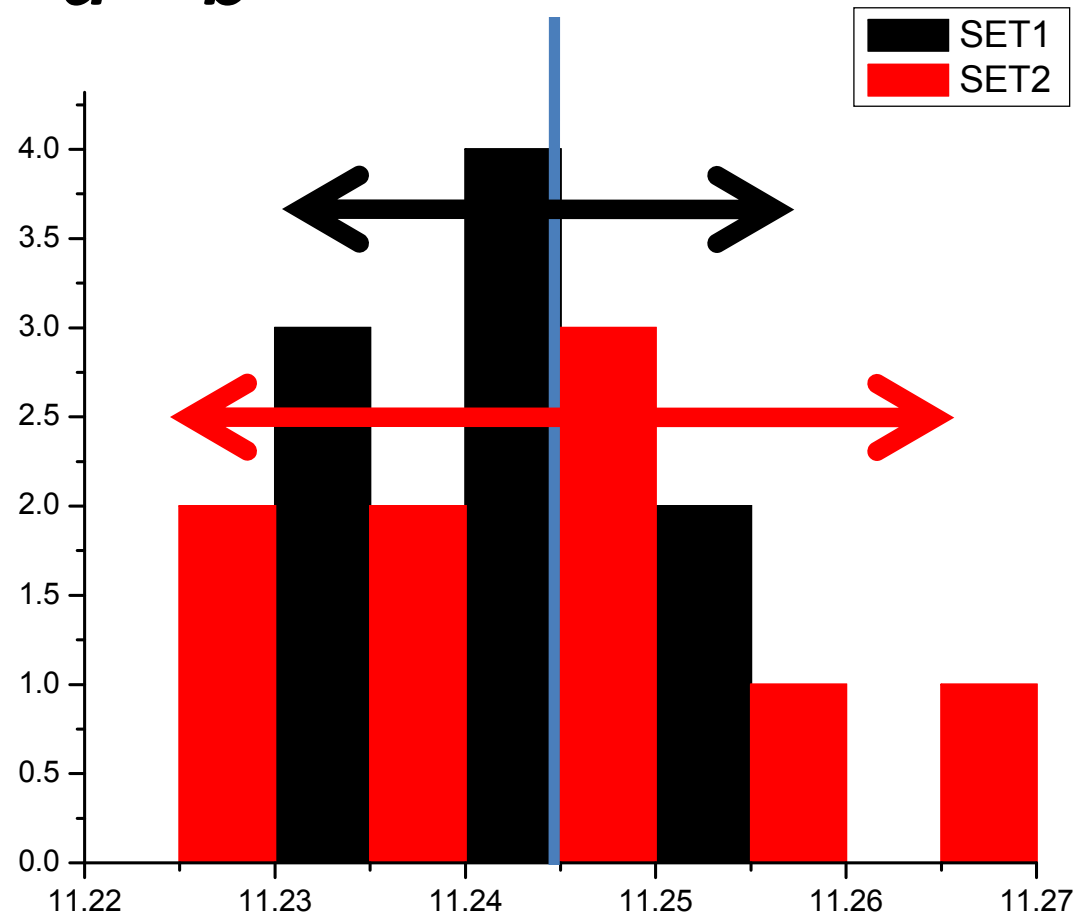
Neka je $y = a + b$

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	SET 1					SET 2		
2		veličina a	veličina b	y		veličina a	veličina b	y
3		5.615	5.620	11.235		5.615	5.615	11.230
4		5.622	5.633	11.255		5.622	5.622	11.244
5		5.624	5.628	11.252		5.624	5.624	11.248
6		5.618	5.624	11.242		5.618	5.618	11.236
7		5.620	5.613	11.233		5.620	5.620	11.240
8		5.633	5.615	11.248		5.633	5.633	11.266
9		5.628	5.622	11.250		5.628	5.628	11.256
10		5.624	5.624	11.248		5.624	5.624	11.248
11		5.613	5.618	11.231		5.613	5.613	11.226
12	proc srednja vr.	5.622	5.622	11.244		5.622	5.622	11.244
13	proc st. dev	0.0062/384	0.0062/384	0.008856887		0.0062/3843	0.0062/3843	0.012548
14								
15	korelacioni koef		-0.0035286				1.000000	
16								



Indirektno merene veličine

Neka je $y = a + b$



Indirektno merene veličine

Neka je $y = a + b$

J16 fx									
	A	B	C	D	E	F	G	H	
1		SET 1				SET 2			
2		veličina a	veličina b	y		veličina a	veličina b	y	
3		5.615	5.620	11.235		5.615	5.615	11.230	
4		5.622	5.633	11.255		5.622	5.622	11.244	
5		5.624	5.628	11.252		5.624	5.624	11.248	
6		5.618	5.624	11.242		5.618	5.618	11.236	
7		5.620	5.613	11.233		5.620	5.620	11.240	
8		5.633	5.615	11.248		5.633	5.633	11.266	
9		5.628	5.622	11.250		5.628	5.628	11.256	
10		5.624	5.624	11.248		5.624	5.624	11.248	
11		5.613	5.618	11.231		5.613	5.613	11.226	
12	proc srednja vr.	5.622	5.622	11.244		5.622	5.622	11.244	
13	proc st. dev	0.00627384	0.00627384	0.008856887		0.006273843	0.006273843	0.012548	
14									
15	korelacioni koef		-0.0035286				1.000000		
16									
17	PROPAGACIJA PO KVARATURAMA			0.008872554				0.010867	

**PROC ST.
DEV.**

Za kod kuće

www.ffh.bg.ac.rs/математичке-методе-у-физичкој-хемији/

...

ФАКУЛТЕТ »

СТУДИЈЕ »

УПИС »

НАУКА »

ФФХ ГЛАСНИК

СТУДЕНТСКА СТРАНА

Математичке методе у физичкој хемији

ПРВИ КОЛОКВИЈУМ

Предавања:

1. Записивање резултата мерења
2. Основни појмови
3. Расподела резултата мерења
4. Несигурност
5. Статистички тестови
6. Методе стандардизације

Задаци за вежбање

**Ako se javi razlika
u označavanju
pažljivo čitajte**

Za kod kuće – statističke funkcije u Excel-u

The screenshot shows the Microsoft Excel interface with the 'Formulas' ribbon selected. The 'Function Library' group is expanded, showing the 'Statistical' category. The spreadsheet data is as follows:

	A	B	C	D	E	F	G
1	9	10					
2	7	6					
3	5	1					
4	3	5					
5	1	3		0.699379			
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

The 'Statistical' category list includes the following functions: AVEDEV, AVERAGE, AVERAGEA, AVERAGEIF, AVERAGEIFS, BETADIST, BETAINV, BINOMDIST, CHIDIST, CHINV, CHITEST, CONFIDENCE, CORREL, COUNT, COUNTA, COUNTBLANK, COUNTIF, COUNTIFS, COVAR, and Insert Function...