MATEMATIČKE METODE U KEMIJI 2

Branimir Bertoša

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Kemijski odsjek

Zavod za fizikalnu kemiju

Soba 210

E-mail: bbertosa@chem.pmf.hr

Tel: 4606 132

- predavanja i vježbe

- ispit
- konzultacije po dogovoru (uz prethodnu najavu e-mailom ili telefonom), nema konzultacija tijekom ispitnih rokova

MATEMATIČKE METODE U KEMIJI 2

1. Približni i točni brojevi (pogreške, zaokruživanje, …)
2. Nelinearne jednadžbe (metode njihova rješavanja)
3. Metode interpolacije funkcija
4. Numeričko diferenciranje
5. Numeričko integriranje
6. Optimizacijske metode
7. Teorija vjerojatnosti
8. Osnove statistike
9. Slučajne varijable
10. Statistički testovi
11. Regresijske metode

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

1. Uvod
2. Izvori pogrešaka
3. Značajne znamenke
4. Preciznost i točnost
5. Zaokruživanje
6. Progresija pogreške

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

TOČNI BROJEVI

- točni broj *X* ima beskonačan broj značajnih znamenki.

Najčešći se javljaju prilikom:

1) brojanja diskretnih elementa (*npr. broj studenata na predavanju, broj nukleotida u DNA, broj amino kiselina u proteinu, …)*
2) u slučaju dogovorne definicije fundamentalnih numeričkih vrijednosti (*npr. brzina svjetlosti c = 299 792 458 m/s, …*)

PRIBLIŽNI BROJEVI

- približni broj *x* ima konačan broj značajnih znamenki.
- približni broj *x* jest broj koji se "*neznatno*" razlikuje od točnog broja *X* i koristi se u računu umjesto točnog broja *X* (iz različitih razloga)

Najčešći razlozi korištenja približnih brojeva:

1) **pogreške** prilikom **mjerenja** (*npr. mjerni instrument ima određenu preciznost (mjerenje temperature ljudi, ili mjerenje mase uzorka, ili C-C veza u kristalografiji, …)*)
2) **pogreške** prilikom **računa** *(npr. koristimo neke aproksimacije u računu ili sl. (uzmemo da je π=3,14; Born-Oppenheimerova aproksimacija;…))*

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

- kod približnih brojeva se definira pogreška Δ*x:*

Pogreška Δ*x* približnog broja *x* koji zamjenjuje neki točan broj *X* je

razlika točnog i približnog broja:

$$\Delta x = X - x$$

- pogreška može biti pozitivna ili negativna

- također se koristi **apsolutna pogreška** Δ koja se definira kao apsolutna vrijednost razlike točnog i približnog broja:

$$\Delta = |\Delta x| = |X - x|$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

- ukoliko je vrijednost točnog broja *X* poznata, onda je i vrijednost apsolutne pogreške Δ poznata odnosno može se izračunati *(npr. kod kalibracije instrumenta i sl).*

$$\Delta = |\Delta x| = |X - x|$$

- ukoliko vrijednost točnog broja X nije poznata, definira se **granična apsolutna pogreška Δ_x** :

$$\Delta_x \geq \Delta = |X - x|$$

- pri čemu se za Δ_x uzima **najmanji broj** Δ_x koji ispunjava gornju nejednakost

-iz gornje nejednakosti se lako može izvesti:

$$X - \Delta_x \leq X \leq X + \Delta_x$$

$$X = x \pm \Delta_x$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

- **relativna pogreška δ** definira se kao:

$$\delta = \frac{\Delta}{|X|} = \frac{|X - x|}{|X|}$$

- pri čemu je $X \neq 0$

-u praktičnim primjerima je X rijetko poznat te se češće koristi **granična relativna pogreška δ_x** približnog broja x koja se definira kao svaki broj veći ili jednak relativnoj pogrešci tog broja:

$$\delta_x \geq \delta$$

- obično se uzima:

$$\delta_x = \frac{\Delta_x}{|X|}$$

Izvod (iz granične apsolutne pogreške)

- često se uzima $X \approx x$ te slijedi:

$$x(1 - \delta_x) \leq X \leq x(1 + \delta_x)$$

$$X = x(1 \pm \delta_x)$$

PRIMJER 1 – VAŽNOST KORIŠTENJA RELATIVNE POGREŠKE

-izmjerene su dimenzije neke cijevi i dobivene su slijedeće vrijednosti s obzirom na **apsolutne pogreške** :

r=2±0,01 cm i h=100±0,01 cm

Izračunajte relativne pogreške.

-iako su obje **apsolutne pogreške** iste, nemaju isto značenje i jasno je da je visina cijevi puno točnije izmjerena od radijusa

- u slučaju r **relativna pogreška** je 0,005, u slučaju h je 0,0001!

PRIMJER 2 – VAŽNOST KORIŠTENJA RELATIVNE POGREŠKE

- pretpostavimo da imamo iterativni postupak kojim određujemo neki broj x i traži se da ga izračunamo s **apsolutnom pogreškom** od 0,001

1) pretpostavimo da je točna vrijednost 100,000
- dobiveno rješenje je: 100,000±0,001

2) pretpostavimo da je točno rješenje 0,001
- onda to rješenje dobiveno iteracijskim postupkom **NEMA** značajnih znamenki i, shodno tome, nema ni puno smisla!

-ukoliko bi u prethodnom primjeru bilo zadano da izračunamo broj x s **relativnom pogreškom** od 0,00001 (omjer 0,001/100,000) onda bi u slučaju:

1) ukoliko je točno rješenje 100,000, apsolutna pogreška bila 100,000*0,00001= 0,001
2) ukoliko je točno rješenje 0,001, apsolutna pogreška je 0,001*0,00001=0,0000001

- **korištenjem relativne pogreške zadržavamo broj značajnih znamenki u približnom rješenju bez obzira na iznos točnog rješenja**

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

izvori pogrešaka u numeričkim metodama:

- Pogreške problema i metode - uključene u postavljanje idealiziranog modela problema gdje je nužno koristiti određena pojednostavljenja *(npr. problem tri tijela u fizici, istu vrijednost gravitacije na različitim zemljopisnim položajima, gravitacija ista na 10 m i na 100 m od zemlje, kod nekog računa zanemarimo otpor zraka, …)*.
- Rezidualne pogreške - zbog beskonačnih procesa u matematičkoj analizi (*npr. funkcije se specificiraju u obliku beskonačnog reda, Stirlingova aproksimacija* ($x\ln x-x$), *…*).
- Početne pogreške - zbog numeričkih parametara čije se vrijednosti mogu samo približno odrediti (*npr. neke prirodne konstante, ograničenje instrumenta*).
- Pogreške zaokruživanja - zbog konačnog broja znamenki uključenih u razne proračune *(npr. $\pi=3{,}14$, površina kvadrata 10 000 cm^2, izračunaj stranicu kvadrata dvostruko manje površine)*.
- Pogreške operacija - zbog matematičkih operacija koje uključuju

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

broj značajnih znamenki

Minimalni broj znamenki koje su potrebne da se neka vrijednost izrazi u znanstvenoj notaciji bez gubitka točnosti.

Pravila određivanja značajnih znamenki:

1. Znamenke različite od nule su značajne znamenke

5,345; 18435; 653,7785

2. Nula koja se nalazi između dviju značajnih znamenki je značajna znamenka

2,076; 9,09; 90,0554

3. Nule koje slijede nakon decimalne točke su značajne znamenke

65,000; 33,70; 1,000000000

4. Nule koje su ispred decimalne točke **nisu** značajne znamenke

0,**443**; 0,**2**; 0,**56722**

5. Nule koje popunjavaju prostor u brojevima manjim od 1 **nisu** značajne znamenke

0,0**913**; 0,00**4**; 0,000**7800**

6. Nule koje slijede ostale znamenke u cijelim brojevima nisu značajne znamenke. Za prikazivanje točnosti tih brojeva najbolje je koristiti **znanstvenu notaciju**:

100 = **1**$\times10^2$; **9**0000 = **9**$\times10^4$; **7002**00000 = **7,002**$\times10^8$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

broj značajnih znamenki

Minimalan broj znamenki koje su potrebne da se neka vrijednost izrazi u znanstvenoj notaciji bez gubitka točnosti.

Primjerice:

1.253 0.3678 0.0004567 0.004030500 700

U **znanstvenoj notaciji** približni broj *x* se može zapisati kao:

$$x = \alpha_m \cdot 10^m + \alpha_{m-1} \cdot 10^{m-1} + \ldots + \alpha_{m-n+1} \cdot 10^{m-n+1}$$

gdje su $\alpha_i = 0, 1, \ldots, 9; \alpha_m \neq 0$ znamenke broja x, a m je najveća potencija broja 10 koja se javlja u približnom broju x.

Primjerice:

$$0.030570 = 3 \cdot 10^{-2} + 0 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-5} + 0 \cdot 10^{-6}$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

broj značajnih znamenki

Približni broj x ima n točnih značajnih znamenki u užem smislu ukoliko apsolutna pogreška tog približnog broja nije veća od $\frac{1}{2}$ jedinice n-te sačuvane znamenke, odnosno ako vrijedi

$$\Delta = |X - x| \leq \frac{1}{2} \cdot 10^{m-n+1}$$

Primjerice: $X = 6.4281, \quad x = 6.4257.$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

broj značajnih znamenki

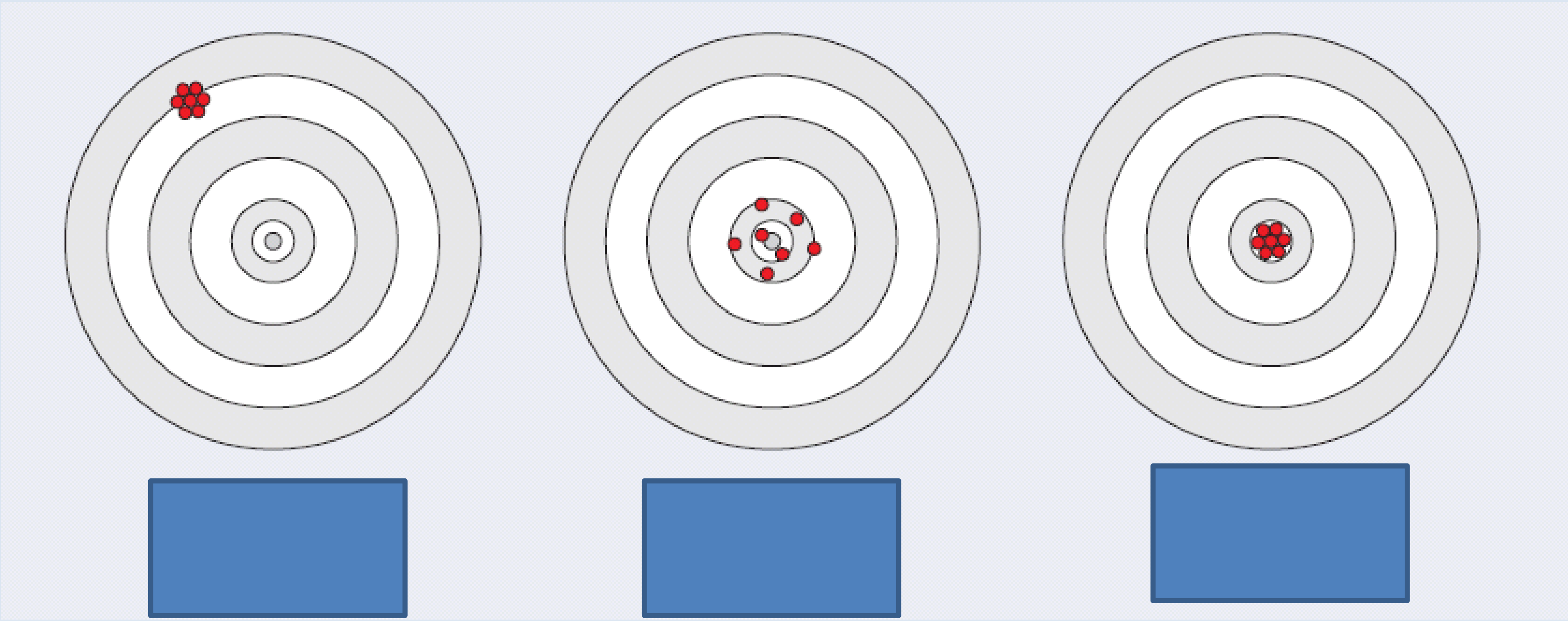
- Veličina $\Delta_{\text{maks}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{m-n+1}$ je *maksimalna apsolutna pogreška*.
- Točnost približnog broja ne ovisi o broju njegovih značajnih znamenki već o broju točnih značajnih znamenki.
- Prilikom provođenja proračuna koji uključuju približne brojeve, broj značajnih znamenki u rezultatima koji se javljaju u raznim fazama proračuna ne smije prelaziti broj točnih znamenki za više od jedne ili dvije znamenke.

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PRECIZNOST I TOČNOST

TOČNOST - SLAGANJE IZMJERENE ILI IZRAČUNATE VRIJEDNOSTI S TOČNOM VRIJEDNOŠĆU.

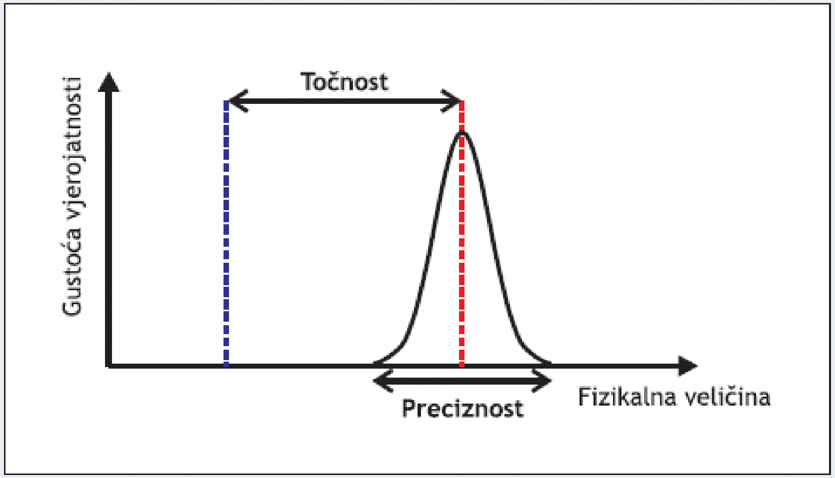
PRECIZNOST – POKAZATELJ KOLIKO SE IZMJERENE ILI IZRAČUNATE VRIJEDNOSTI MEĐUSOBNO PODUDARAJU.



PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PRECIZNOST I TOČNOST

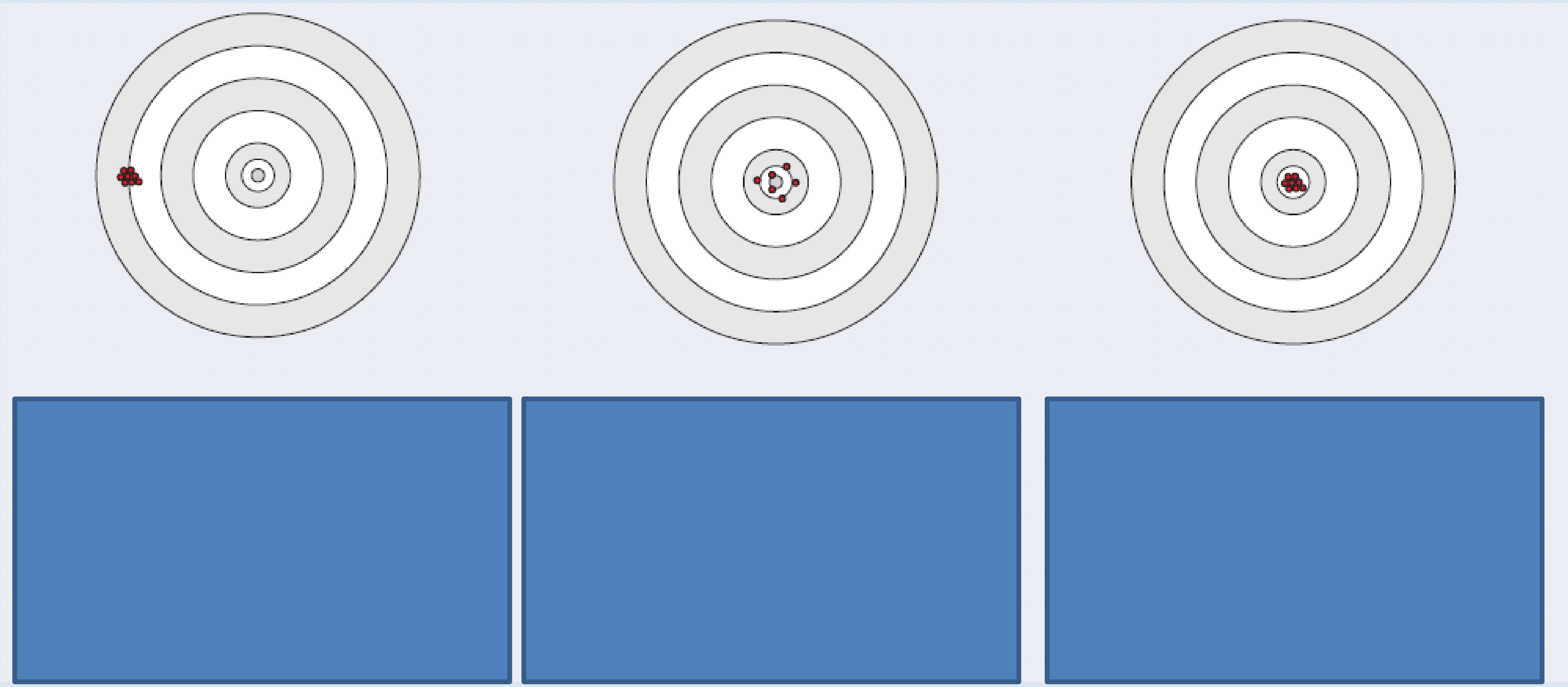
- Preciznost i točnost nekog mjerenja se utvrđuju ponavljanjem mjerenja nekog referentnog standarda.
- Preciznost se karakterizira *standardnom devijacijom mjerenja*.



Uobičajena konvencija u znanosti je da se točnost i preciznost izražavaju brojem značajnih znamenki pri čemu je za točnost važan ukupan broj značajnih znamenki, dok je za preciznost važan broj značajnih znamenki iza decimalnog zareza.

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PRECIZNOST I TOČNOST



PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

ZAOKRUŽIVANJE

Postupak smanjivanja broja značajnih znamenki u nekom broju.

Rezultat zaokruživanja je broj koji ima manje značajnih znamenki te je time i kraći u zapisu, ali je u veličini sličan originalnom broju.

Rezultat zaokruživanja ima manju točnost, ali ga je lakše koristiti *(negativni primjer: cijene u trgovinama; pozitivni primjer: kažemo da je vezanje nekog potencijalnog lijeka nM).*

Postoje više različitih pravila zaokruživanja brojeva (ovdje su navedena samo neka):

1. Uobičajena metoda zaokruživanja.

2. Zaokruživanje na parni broj.

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

Uobičajena metoda zaokruživanja

Ako je *X* točan broj:

$$X = \pm(\alpha_1 \cdot 10^m + \alpha_2 \cdot 10^{m-1} + \ldots + \alpha_m \cdot 10^{m-n+1} + \ldots).$$

Tada ga zaokružujemo na približan broj *x* na slijedeći način:

1. Ako je

$$\alpha_{n+1} \cdot 10^{m-n} + \alpha_{n+2} \cdot 10^{m-n-1} + \ldots < \frac{1}{2} \cdot 10^{m-n-1},$$

tada je

$$x^* = \pm(\alpha_1 \cdot 10^m + \alpha_2 \cdot 10^{m-1} + \ldots + \alpha_m \cdot 10^{m-n+1}).$$

2. Ako je

$$\alpha_{m+1} \cdot 10^{m-m} + \alpha_{m+2} \cdot 10^{m-n-1} + \ldots > \frac{1}{2} \cdot 10^{m-n-1},$$

tada je

$$x^* = \pm(\alpha_1 \cdot 10^m + \ldots + (\alpha_n + 1) \cdot 10^{m-n+1}).$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

Uobičajena metoda zaokruživanja

Prvo je potrebno odlučiti koja je zadnja znamenka koja će se zadržati.

- Ukoliko je sljedeća znamenka u zapisu broja ≤ 4 onda zadnja znamenka ostaje jednaka.
- Ukoliko je sljedeća znamenka u zapisu broja ≥ 5 onda se zadnja znamenka uveća za 1.

PRIMJER:

1.54321 - 1,5
1,55321 – 1,6

NEDOSTATAK:
Kada se provodi veliki broj računskih operacija na velikom skupu podataka, uobičajena metoda zaokruživanja u prosjeku pomiče vrijednosti podataka prema većim vrijednostima.

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

Zaokruživanje na parni broj

0. Prvo je potrebno odlučiti koja je zadnja znamenka koja će se zadržati.

1. Ukoliko je sljedeća znamenka u zapisu broja ≤ 4 onda zadnja znamenka ostaje ista.

2. Ukoliko je sljedeća znamenka ≥ 6, onda se zadnja znamenka uveća za 1.

3. Ukoliko je sljedeća znamenka = 5, a u znamenkama koje slijede iza 5 je bar jedna znamenka različita od nule onda se zadnja znamenka uveća za 1.

4. Ukoliko je sljedeća znamenka = 5 iza čega slijede samo nule, onda se posljednja znamenka mijenja u najbliži parni broj.

PRIMJER:
1.54321 - 1,5
1,55321 – 1,6
1,55000 – 1,6
1,45000 – 1,4

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

Zaokruživanje na parni broj

PREDNOSTI:

- zaokruživanje na parni broj se razlikuje u tome da ukoliko je broj točno jednak polovici izmedu mogućih ishoda, onda se on može zaokružiti prema gore ili prema dole ovisno o znamenci koja nastaje
- ukoliko je potrebno provesti mnogo uzastopnih operacija zaokruživanja (npr. digitalno procesiranje signala), zaokruživanje na parni broj će smanjiti ukupnu pogrešku nastalu zbog zaokruživanja
- zaokruživanje će se u prosjeku provesti prema dolje i prema gore u jednakom broju slučajeva

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

- Prilikom računskih operacija s približnim brojevima potrebno je paziti na *progresiju* pogreške koja se javlja u jednoj računskoj operaciji i onda se prenosi u operacije koje slijede (te operacije također imaju pogrešku).
- Progresija pogreške može se provesti na nekoliko načina:
    1. Korištenje značajnih znamenki.
    2. Intervalna analiza.
    3. Maksimalna apsolutna pogreška.
    4. Diferencijalna analiza pogreške.

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Korištenje značajnih znamenki pri zbrajanju približnih brojeva

1. Prilikom zbrajanja približnih brojeva sve pribrojnike treba zaokružiti po uzoru na onaj pribrojnik koji ima najmanje značajnih znamenki iza decimalnog zareza (najmanje precizan broj), sačuvavši pri tome u svakom od njih jednu do dvije rezervne znamenke.
2. Svi zaokruženi približni brojevi se zbroje, a decimalni zarez u rezultatu je potrebno zadržati na istom mjestu kao u najmanje preciznom pribrojniku.

PRIMJER:

$$215,21 \quad + \quad 14,183 \quad + \quad \boxed{21,4} \quad =$$

$$215,21 \quad + \quad 14,18 \quad + \quad 21,4 \quad = 250,79 = 250,8$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Korištenje značajnih znamenki pri oduzimanju brojeva

Pri oduzimanju približnih brojeva međusobno bliskih po veličini potrebno je paziti broj značajnih znamenki u konačnom rezultatu te u slučaju potrebe modificirati zadani izraz tako da se ta nepoželjna operacija izbjegne.

PRIMJER

312 ,21 – 18,2645 – 1,3250

312 ,21 – 18,2645 – 1,3250 – 0,001 = 292,6195

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Korištenje značajnih znamenki pri množenju ili dijeljenju približnih brojeva

Prilikom množenja ili dijeljenja približnih brojeva, rezultat će imati onoliko značajnih znamenaka koliko ima član s najmanjim brojem značajnih znamenaka.

PRIMJER:

$5,21 \cdot \boxed{42} \cdot 3981 = 8,7112242 \times 10^5$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Korištenje značajnih znamenki pri logaritmiranju približnih brojeva

Prilikom logaritmiranja nekog broja, broj znamenaka u mantisi (dio nakon decimalne točke) rezultata treba biti jednak broju značajnih znamenki u tom broju

$$\log 1215 = 3{,}084576278 =$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Korištenje značajnih znamenki pri potenciranju približnih brojeva

Prilikom potenciranja točnog broja na neki približni broj, broj znamenaka u rezultatu treba biti jednak broju značajnih znamenki u mantisi (dio nakon decimalne točke) tog približnog broja.

$$10^{2,880} = 758,577575 =$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Intervalna analiza

U intervalnoj analizi u svakoj računskoj operaciji se računaju najmanje i najveće moguće vrijednosti, a rezultat se prikazuje kao interval vrijednosti.

215, 21 + 14, 183 + 21, 4 =

(215,21 ± 0,005) + (14,183 ± 0,0005) + (21,4 ± 0,05) =

$$\Delta_{\text{maks}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{m-n+1}$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Maksimalna apsolutna pogreška

Ako se prati pogreška svakog približnog broja moguće je izračunati maksimalnu apsolutnu (ili relativnu) pogrešku konačnog rezultata.

Konačni rezultat se izražava kao izračunata vrijednost $\pm$ maksimalna apsolutna pogreška.

215, 21 + 14, 183 + 21, 4 =

$$\Delta_{\mathrm{maks}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{m-n+1}$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Diferencijalna analiza pogreške

- Diferencijalna analiza pogreške temelji se na razvoju funkcije $f(x \pm \Delta_x)$ približne varijable x u Taylorov red

$$f(x \pm \Delta_x) = f(x) \pm f'(x)\Delta_x \pm \frac{1}{2!} f''(x)(\Delta_x)^2 \pm \frac{1}{3!} f'''(x)(\Delta_x)^3 \pm \ldots$$

- Granična apsolutna pogreška funkcije $f(x)$ je

$$\Delta_{f(x)} = \pm f'(x)\Delta_x \pm \frac{1}{2!} f''(x)(\Delta_x)^2 \pm \frac{1}{3!} f'''(x)(\Delta_x)^3 \pm \ldots$$

- Ako su granične pogreške približnih brojeva znatno manje od njihovih vrijednosti $(\Delta_x \ll x)$ graničnu apsolutnu pogrešku funkcije možemo aproksimirati s

$$\Delta_{f(x)} \approx \pm f'(x)\Delta_x$$

PRIBLIŽNI I TOČNI BROJEVI

PROGRESIJA POGREŠKE

Diferencijalna analiza pogreške kod funkcije više varijabli

- Zadana je funkcija $f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ približnih varijabli $x_1, x_2, \ldots, x_n$ kojoj treba odrediti apsolutnu i relativnu pogrešku na temelju poznatih pogrešaka približnih varijabli.
- Granične apsolutne pogreške varijabli $\Delta_{x_1}, \Delta_{x_2}, \ldots, \Delta_{x_n}$ uzrokuju graničnu apsolutnu pogrešku funkcije $\Delta_{f(x)}$

$$f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \pm \Delta_{f(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = f(x_1 + \Delta_{x_1}, x_2 + \Delta_{x_2}, \ldots, x_n + \Delta_{x_n}$$

- Razvojem funkcije u Taylorov red i zanemarivanjem viših članova razvoja dobije se

$$\Delta_{f(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta_{x_i}$$