Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

О.Н. Каныгина, Е.А. Осипова, П.А. Пономарева

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и по направлению подготовки 04.03.01 Химия.

Оренбург
2019

УДК 54:519.6(076.5)
ББК 24.1я7+22.19я7
К 19

Рецензент – кандидат физико-математических наук, доцент А.Г. Четверикова

К 19 **Каныгина, О.Н.**
Вычислительные методы в химии: методические указания / О.Н. Каныгина, П.А. Пономарева, Е.А. Осипова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019. - 42 с.

Методические указания предназначены для помощи в самостоятельной работе студентам, в частности, для решения задач, связанных с обработкой экспериментальных результатов, полученных методами аналитической химии.

В методических указаниях приведены алгоритмы и примеры решения задач различной степени сложности.

Авторы особенно отмечают активное участие в подготовке материала студенток группы 18Хим(ба)Нх Акимовой Дарьи Александровны и Мачкавской Анастасии Николаевны.

Методические указания предназначены для обучающихся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профиль «Нефтехимия», а так же могут быть полезны для обучающихся по программам магистратуры 04.04.01 Химия, магистерская программа «Физическая и аналитическая химия» и 03.04.02 Физика, профиль «Физика конденсированного состояния».

УДК 54:519.6(076.5)
ББК 24.1я7+22.19я7

Содержание

1 Погрешности химического анализа и их классификации

1.1 Химический анализ

Химический анализ – сложный многостадийный процесс, основными этапами которого являются:

1) отбор представительной средней пробы;
2) переведение образца пробы в форму, удобную для анализа;
3) разделение компонентов пробы;
4) обнаружение компонента (качественный анализ), определение его количества (количественны анализ);
5) обработка результатов анализа, формулирование вывода или ответа.

1.2 Точность химического анализа

Когда говорят о точности химического анализа, точном методе или точной методике, то имеют в виду собирательное понятие точности, включающее две количественные характеристики: правильность и воспроизводимость.

Воспроизводимость характеризует рассеяние единичных результатов относительно среднего, степень близости друг к другу результатов единичных определений. Воспроизводимость – это рассеяние результатов химического анализа, полученных разными методами, в разных лабораториях, в разное время. В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» пользуются термином «сходимость». Под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений, проводимых одним и тем же методом, в одно и то же время, в идентичных условиях.

Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины [1].

1.3 Типы погрешностей

Выделяют погрешности: грубые (промахи) систематические и случайные.

Грубые погрешности (промахи) **–** это погрешности, которые резко искажают результат анализа и обусловлены неправильностью измерительных приборов, показаний или изменением условий при выполнении анализа.

Систематические погрешности делятся на: инструментальные (неверная градуировка приборов), методические (неправильная методика определения) и реактивные (содержание примесей в реактивах).

Случайные погрешности в отличие от систематических не имеют видимой причины, и их нельзя устранить.

По способу вычисления выделяют **абсолютные и относительные погрешности.**

Абсолютная погрешность единичного определения имеет размерность измеряемой величины и равняется разности между полученным результатом и истинным значением определяемой величины:

$$Д_{x_i} = x_i - \mu, \tag{1}$$

где x_i – полученныйрезультат;

μ – истинное значение.

Абсолютную погрешность можно вычислить по графику, вычитая из максимального значения минимальное и деля полученный результат на 2:

$$Д_{x_i} = \frac{X_{max} - X_{min}}{2} \qquad (2)$$

где X_{max} – максимальное;

X_{min} – минимальное значение.

Относительная погрешность измерения ($\mathcal{E}$) равна отношению абсолютной погрешности к истинному значению определяемой величины, и, как правило, измеряется в процентах:

$$\mathcal{E} = \frac{|Д_x|}{\mu} \cdot 100\ \% \qquad (3)$$

или

$$\mathcal{E} = \frac{x - \mu}{\mu} \cdot 100\ \% \qquad (4)$$

где $|x - \mu|$ – абсолютная погрешность,

x – полученный результат,

μ – истинное значение.

1.4 Пример нахождения погрешностей и промахов

Пример №1.

При анализе стандартного раствора медной руды, содержащей 11,58 % меди, новым методом были получены следующие данные:11,50; 11,53; 11,60; 11,44; 11,48; 11,45; 11,43; 11,49; 11,45; 11,46; 11,44; 11,51; 11,44; 11,41; 11,45; 11,58; 11,70; 11,44; 11,48; 11,50; 11,47; 11,44; 11,46; 11,30; 11,49; 11,44; 11,49; 11,50; 11,43; 11,48.

Определить среднее значение $X_{ср}$, абсолютную ${}_{\Delta}X$ и относительную ${}_{\varepsilon}X$ погрешности.

Решение:

1. Используя программу Excel построим график распределения содержания меди по полученным значениям. Проведем линию тренда (рисунок 1).

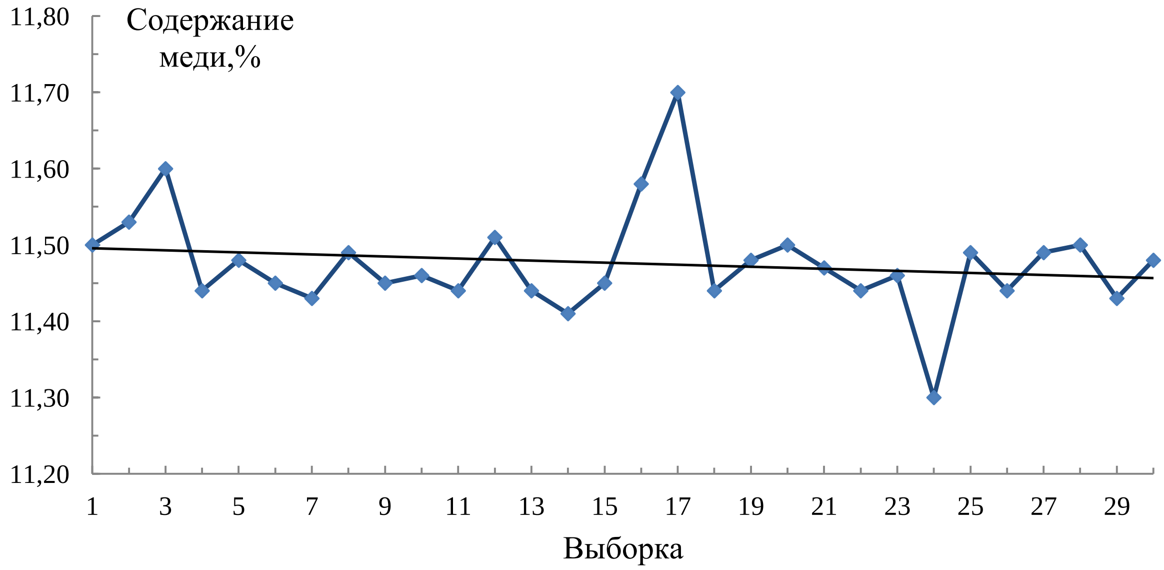


Рисунок 1 – Исходные данные

Линия тренда соответствует средним значениям при различном количестве измерений. Поскольку значения измерений расположены выше и ниже средних значений, систематическая ошибка отсутствует.

2. Значения 11,70 и 11,30 вызывают сомнения о достоверности. Проведем оценку по Q-критерию:

$$Q = \frac{(X_n - X_{n-1})}{X_{max} - X_{min}}, \quad (5)$$

где X_{n-1} – соседнее с сомнительным числом;

$(X_{max} – X_{min})$ – размах, разница между минимальным и максимальным значением

По графику находим размах:

$$X_{max} - X_{min} = 0{,}4. \qquad (6)$$

$$Q_{11,30} = \frac{11{,}43 - 11{,}30}{0{,}4} = 0{,}325 \qquad (7)$$

$$Q_{11,70} = \frac{11{,}70 - 11{,}60}{0{,}4} = 0{,}25 \qquad (8)$$

Полученные значения Q сравнивают со значением *коэффициента Стьюдента t* при определенной доверительной вероятности с учетом количества измерений (приложение А).

Так для тридцати измерений коэффициент Стьюдента t при P=0,95составляет 2,04, следовательно, $Q_{11,30}$ и $Q_{11,70}$ являются промахами, так как они больше табличного значения (приложение А). Эти измерения следует исключить.

3. Исключив промахи, с помощью программы Excel строим новый график (рисунок 2).

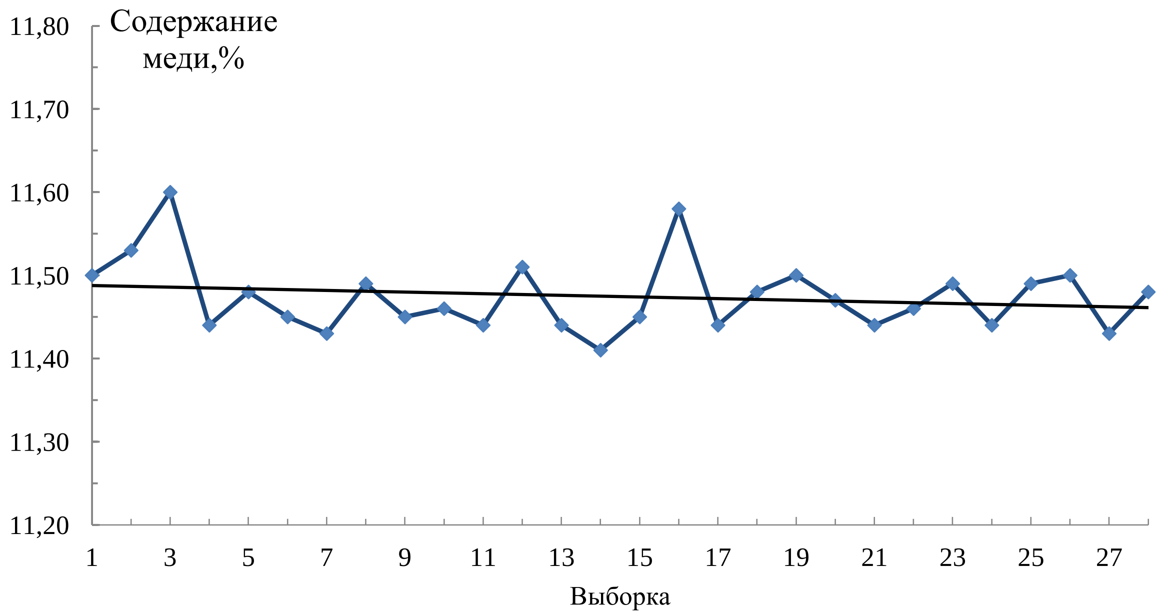


Рисунок 2 – Значения без промахов

4. Проведем статистическую обработку данных:

1) Найдем среднее значение $X_{ср}$:

$$X_{ср}=\frac{\sum x}{n}=\frac{321,28}{28}=11,48\ \% \qquad (9)$$

Найдем абсолютную погрешность $_{\Delta}X$.

Существует два способа определения абсолютной погрешности, но для данной задачи уместен графический способ нахождения:

$$_{\Delta}X=\frac{x_{max}-x_{min}}{2}=\frac{11,60-11,41}{2}=0,06\ \% \qquad (10)$$

2) Найдем относительную погрешность $_{\varepsilon}X$:

$$_{\varepsilon}X=\frac{0,06}{11,58}\cdot 100=0,005\cdot 100\ \%=0,5\ \% \qquad (11)$$

Ответ: $X_{ср}$ = 11,48 %;

$_{\Delta}X$ = 0,06 %;

$_{\varepsilon}X$ = 0,005 или 0,5 %.

2 Основные понятия классической статистики

Классическая статистика вводит такие понятия, как случайные величины (обозначаются $x_1, x_2, \ldots, x_n$); генеральная совокупность (где количество случайных величин изменяется от минус до плюс бесконечность ($-\infty$ до $+\infty$)) и выборка часть генеральной совокупности элементов, которая охватывается экспериментом. Важнейшими параметрами случайных величин являются среднее значение ($X_{ср}$) и стандартное отклонение (S). Для химика важно найти закон или функцию распределения случайной величины с учетом погрешностей химического анализа. Для генеральной совокупности чаще всего наблюдается закон нормального распределения измерений (распределение Гаусса). Он характеризуется плотностью вероятности вида:

$$\varphi_x = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \qquad (12)$$

где μ – математическое ожидание (среднее значение генеральной совокупности);

σ – *дисперсия*- характеризует рассеяние случайных величин для генеральной совокупности, где число измерений $n \rightarrow \pm\infty$.

Кривая распределения по нормальному закону имеет симметричный холмообразный вид (рисунок 3).

Максимальная ордината кривой, равная $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, соответствует точке x=m; по мере удаления от точки m плотность распределения падает, и при $x \rightarrow \pm\infty$ кривая асимптотически приближается к оси абсцисс.

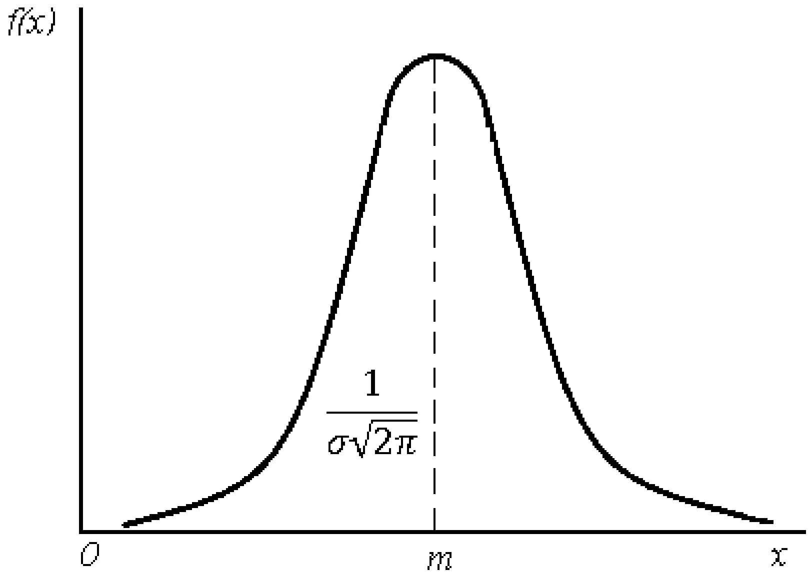


Рисунок 3 – Кривая распределения по нормальному закону

Закон нормального распределения используют при большом количестве данных n. Среднее значение выборки находится по формуле:

$$X_{ср}=\frac{x_1+x_2+\ldots+x_n}{n}=\frac{\sum x_i}{n}. \tag{13}$$

Дисперсия выборки s^2 для конкретного числа измерений n определяют по формуле (14):

$$s^2=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-X_{ср})^2}{f}, \tag{14}$$

$$f = n - 1, \tag{15}$$

где f – это число степеней свободы.

Величина n-1 показывает, что при n=1 понятие рассеяния теряет смысл.

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используется **стандартное отклонение** S_x находится как квадратный корень из дисперсии (суммы квадратов отклонений между значениями случайных величин и средним значением, разделенной на n-1(на число степеней свободы f)

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - X_{cp})^2}{n(n-1)}} \qquad (16)$$

Относительное стандартное отклонение выражается в долях единицы:

$$S_r = \frac{S}{X_{cp}}\ , \qquad (17)$$

или в процентах:

$$S_r(\%) = \frac{S}{X_{cp}} \cdot 100\ \%\ , \qquad (18)$$

Относительное стандартное отклонение выраженное в процентах называется *коэффициентом вариации*. Коэффициент вариации случайной величины – мера относительного разброса случайной величины, показывает, какую долю среднего значения этой величины составляет её средний разброс.

Дисперсия, стандартное отклонение и относительно стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость – близость друг к другу отдельных значений в серии результатов повторных (параллельных) измерений, степень разброса относительно среднего.

Заключительными параметрами статистической обработки случайной выборки являются *ширина доверительного интервала*, в котором находятся результаты химического анализа и *доверительная вероятность* (P) того, что результаты анализов попадают в этот интервал.

2.1 Распределение Стьюдента

Распределение Стьюдента –это распределение нормированной случайной величины t. Коэффициент Стьюдента t зависит только от объема выборки n, числа степеней свободы f и доверительной вероятности. Распределение Стьюдента близко к нормальному, но отличается тем, что концентрация отклонений в центральной части распределения меньше.

Пример № 1

Условие: Три аликвотные части раствора карбоната натрия объемом 15,00 см^3 каждая была оттитрована раствором соляной кислоты. На титрование израсходовано 20,05; 20,12; 20,10 см^3 раствора соляной кислоты. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения объема раствора соляной кислоты при доверительной вероятности P = 0,95.

Решение:

1. Определение промахов: проверяем по Q-критерию (формула 5) на промахи два сомнительных числа (20,05 и 20,12):

$$Q_1 = \frac{20{,}10 - 20{,}05}{0{,}07} = 0{,}71 \quad (19)$$

$$Q_2 = \frac{20{,}12 - 20{,}10}{0{,}2} = 0{,}29 \quad (20)$$

Для трех измерений $Q_{табл}$ при P=0,95составляет 0,94, следовательно Q_1 и Q_2 не являются промахами, т.к. они меньше $Q_{табл}$.

2. Найдем среднее значение объема раствора соляной кислоты $X_{ср}$

$$X_{ср} = \frac{20{,}05 + 20{,}12 + 20{,}10}{3} = 20{,}09 \quad (21)$$

Найдем стандартное отклонение для единичного измерения:

$$S=\sqrt{\frac{(20{,}05-20{,}09)^2+(20{,}12-20{,}09)^2+(20{,}10-20{,}09)^2}{3}}=0{,}0283 \qquad (22)$$

3. Находим ширину доверительного интервала $Д\bar{x}=t \cdot S/n$. Значение $t=4{,}30$ находим по таблице Стьюдента; для среднего значения $X_{ср}$:

$$\pm\frac{Д\bar{x}}{\bar{x}}=\frac{4{,}30\cdot0{,}0283}{\sqrt{3}}\approx0{,}070 \qquad (23)$$

4. Находим интервальные значения измеряемой величины:

$$X_{ср}+{}_{\Delta}x=20{,}09+0{,}07=20{,}16 \qquad (24)$$

$$X_{ср}-{}_{\Delta}x=20{,}09-0{,}07=20{,}02 \qquad (25)$$

$$X_{ср}\pm\frac{t\cdot S}{\sqrt{n}}=20{,}02\div20{,}16 \qquad (26)$$

5. Заносим полученные данные в таблицу 1:

Таблица 1 – Результаты статистической обработки

x_i, см^3	n	$X_{ср}$, см^3	S	$\frac{t\cdot S}{\sqrt{n}}$	$X_{ср}\pm\frac{t\cdot S}{\sqrt{n}}$
20,05	3	20,09	0,0283	0,070	20,02÷20,16
20,12					
20,10					

Ответ: Истинное значение раствора соляной кислоты при доверительной вероятности P=0,95 будет находиться в интервале от 20,02 до 20,16 см^3.

<u>Пример № 2</u>

При определении массовой доли (%) пероксида водорода в растворе методом иодометрии получены следующие результаты: 20,50; 20,60; 20,55; 20,65; 20,70. Рассчитать границы доверительного интервала для среднего значения массовой доли (%) H_2O_2 при доверительной вероятности P=0,95.

Решение:

1. По формуле (5) проверяем два сомнительных числа по Q-критерию на промахи:

$$Q_1 = \frac{20{,}55 - 20{,}50}{20{,}70 - 20{,}50} = 0{,}25 \tag{27}$$

$$Q_2 = \frac{20{,}70 - 20{,}65}{20{,}70 - 20{,}50} = 0{,}29 \tag{28}$$

Значения Q_1 и Q_2 меньше значения $Q_{табл}$. Равного 0,64 и поэтому не являются промахами.

Проводим расчеты по формулам 19 – 26, результаты заносим в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты статистической обработки

x_i, %	n	$X_{ср}$, %	S	$\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$X_{ср} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
20,50	5	20,60	0,0707	0,088	20,51÷20,69
20,60					
20,55					
20,65					
20,70					

Ответ: Истинное значение массы пероксида водорода при доверительной вероятности P=0,95 будет находиться в интервале от 20,51 % до 20,69 %.

Пример № 3

При определении молярной массы (г/моль) тиокола получены следующие значения: 2254; 2247; 2242; 2263; 2257. Действительное значение молярной массы тиокола составляет 2262 г/моль. Установить, имеется ли систематическая погрешность в определении?

Решение:

1. Для двух сомнительных чисел (2242; 2263) проверяем наличие промахов по Q-критерию (формула 5):

$$Q_1 = \frac{2247 - 2242}{21} = 0{,}24 \tag{29}$$

$$Q_2 = \frac{2263 - 2257}{21} = 0{,}29 \tag{30}$$

При P =0,95 и n=5, $Q_{табл}$ = 0,64. Промахов нет, так как Q_1 и Q_2 меньше значения $Q_{табл.}$

2. Вычисляем среднее значение, стандартное отклонение, доверительный интервал и интервальные значения для среднего по формулам 19 – 26.

Результаты статистической обработки представляем в виде таблицы 3.

Таблица 3 – Результаты статистической обработки

x_i, г/моль	n	$X_{ср}$, г/моль	S	$\frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	$X_{ср} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
2254	5	2252	7,3919	9,190	2243 ÷2261
2247					
2242					
2263					
2257					

Ответ: В 95 % случаях значения измерений находятся в интервале от 2243 до 2261. Использованный метод определения молярной массы (г/моль) тиокола содержит систематические погрешности, так как действительное значение молярной массы (μ=2262 г/моль) тиокола выходит за пределы интервальных значений.

2.2 Применение критерия Фишера

Часто химику-аналитику приходится решать вопрос о причинах расхождения экспериментальных результатов с теорией. Для решения этого вопроса используют статистические методы проверки гипотез с помощью распределений Фишера (приложение Е) и Стьюдента или других распределений. При этом сравнивают дисперсии двух серий параллельных измерений; средние результаты двух выборок; стандартные отклонения малой и большой выборки; средние значения результата анализа и величины, принимаемой за истинное значение.

Пример № 1

При определении массовой доли (%) цинка в образце бронзы по одной и той же методике в двух лабораториях были получены следующие результаты:

Лаборатория 1 (n_1 = 5): 21,6; 21,1; 21,4; 21,7; 21,9.

Лаборатория 2 (n_2 = 8): 22,0; 20,6; 21,3; 20,4; 21,1; 21,5; 21,4; 20,9.

Можно ли считать, что дисперсии результатов определения массовой доли цинка в двух лабораториях отличаются незначимо?

Решение:

1. Вычислим средние значения, полученные в разных лабораториях:

$$X_{ср1}=\frac{21{,}6+21{,}1+21{,}4+21{,}7+21{,}9}{5}=21{,}54 \qquad (31)$$

$$X_{ср2}=\frac{22{,}0+20{,}6+21{,}3+20{,}4+21{,}1+21{,}5+21{,}4+20{,}9}{8}=21{,}05 \qquad (32)$$

2.Вычислим число степеней свободы по формуле (15):

$$f_1 = 5 – 1 = 4; \tag{33}$$

$$f_2 = 8 – 1 = 7. \tag{34}$$

3. Вычислим дисперсии по формуле (14):

$$s_1^2=\frac{(21,54-21,6)^2+(21,54-21,1)^2+(21,54-21,4)^2+(21,54-21,7)^2+(21,54-21,9)^2}{4}=0,09 \tag{35}$$

$$s_2^2=\frac{(21,05-22,0)^2+(21,05-20,6)^2+(21,05-21,3)^2+(21,05-20,4)^2+ (21,05-21,1)^2+}{7}$$

$$s_2^2=\frac{+(21,05-21,5)^2+(21,05-21,4)^2+(21,05-20,9)^2}{7}=0,28 \tag{36}$$

Результаты статистической обработки представляем в виде таблицы 4.

Таблица 4 – Результаты статистической обработки

№ лаборатории	Число параллельных определений, n	Среднее арифметическое, $X_{ср}$	Число степеней свободы, f = n-1	Дисперсия, s^2
1	5	21,54	4	0,09
2	8	21,05	7	0,28

4. Рассчитываем критерий Фишера $F_{эксп}$ для дисперсий s_1^2 и s_2^2, в числитель выбираем большее значение дисперсии s_2^2 :

$$F_{эксп.}=\frac{0,28}{0,09}=3,1 \tag{37}$$

5. Находим по таблице Фишера значение $F_{табл}$ и определяем значимость расхождения результатов.

Для $f_1 = 4$ и $f_2 = 7$при β=0,05 $F_{табл.}$ равно 4,1.

6. Сравниваем значения $F_{эксп.}$ и $F_{табл}$:

$$F_{эксп.} = 3{,}1 < F_{табл} = 4{,}1 \tag{38}$$

Так как $F_{эксп}$ меньше $F_{табл}$, то расхождение между дисперсиями незначимо.

Ответ: Дисперсии результатов определения массовой доли цинка в двух лабораториях отличаются незначимо, т.к. $F_{эксп} < F_{табл.}$

3 Способы оценки содержания компонента по градуировочному графику. Метод наименьших квадратов

В большинстве физико-химических методов анализа содержание компонента находят на основе градуировочной зависимости. Для этого в системе координат $(x; y)$ ($x -$ содержание компонента, $y -$ аналитический сигнал) строят график зависимости y = *f(x)* с использованием стандартных образцов, содержащих известное содержанием компонента. Необходимо установить характер зависимости $y = f(x)$, является ли зависимость $y = f(x)$ линейной, квадратичной, показательной, степенной и так далее.

Сначала проверяют возможность использования линейной функции. Это достигается путем замены переменных x и y новыми переменными, которые подбираются таким образом, чтобы получить уравнение прямой. Значения новых переменных наносят на координатную плоскость. Если нанесенные точки располагаются вблизи прямой линии, то выбранное эмпирическое уравнение подходит для характеристики зависимости $y = a\text{x} + b$. Задача сводится к нахождению параметров (коэффициентов) a и b уравнения связи двух переменных (парной линейной регрессии).

3.1 Метод наименьших квадратов для линейной зависимости

Для нахождения неизвестных параметров a и b функции чаще всего используют так называемый принцип наименьших квадратов. Истинные значения этих параметров найти нельзя при ограниченной выборке (n = 5-7). Значения a и b являются статистическими оценками истинных параметров.

Уравнение

$$y = ax + b \qquad (39)$$

представляет собой прямую, пересекающую ось y (при x = 0) в точке a с тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс, равным b. При расчете параметров a и b методом наименьших квадратов должны выполняться следующие условия :

1. погрешности измерений намного меньше погрешностей значений y , то есть погрешностями измерений значений x можно пренебречь ;

2. измеренные значения y_i, отклонения $\delta_{yi} = y_i - Y_i$, (разность между измеренным y_i, и вычисленным значением Y_i) при одном и том же содержании компонента (x_i), должны подчиняться закону нормального распределения.

В качестве наилучших значений параметров a и b выбирают такие, для которых сумма квадратов отклонений минимальна.

Аналитически задача метода наименьших квадратов для линейной зависимости формулируется следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n} \delta_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - y_i)^2 = \sum [(a + bx_i) - y_i]^2 \to \min \qquad (40)$$

Учитывая обозначение $\sum_{i=1}^{n} \delta_{y_i}^2$ как SQ, получим:

$$\mathrm{SQ} = \sum (\mathrm{a} + \mathrm{bx_i} - \mathrm{y_i})^2 \qquad (41)$$

Следует отметить, что функция SQ = SQ (a,b) является функцией двух переменных a и b, а x_i и y_i - постоянные числа, найденные экспериментально. Минимум функции определяется правилами дифференциального исчисления функции двух переменных выражающих необходимые условия экстремума:

$$\begin{cases} \mathrm{SQ}'_a = \dfrac{\partial \mathrm{SQ}}{\partial a} = 0 \\ \mathrm{SQ}'_b = \dfrac{\partial \mathrm{SQ}}{\partial b} = 0 \end{cases} , \qquad (42)$$

Найдем $\mathrm{SQ_a}'$ и $\mathrm{SQ_b}'$ для функции $\mathrm{SQ} = \sum (\mathrm{a} + \mathrm{bx_i} - \mathrm{y_i})^2$ и запишем соответствующую систему:

$$\begin{cases} SQ'_a = 2\sum (a + bx_i - y_i) = 2(an + b\Sigma x_i - \Sigma y_i) \\ SQ'_b = 2\sum (a + bx_i - y_i)\, x_i = 2(a\Sigma x_i + b\Sigma x_i^2 - \Sigma x_i y_i) \end{cases}, \tag{43}$$

$$\begin{cases} 2(an + b\Sigma x_i - \Sigma y_i) = 0 \\ 2(a\Sigma x_i + b\Sigma x_i^2 - \Sigma x_i y_i) = 0 \end{cases}, \tag{44}$$

или

$$\begin{cases} b\Sigma x_i^2 + a\Sigma x_i = \Sigma x_i y_i \\ b\Sigma x_i + an = \Sigma y_i \end{cases}, \tag{45}$$

Эта система имеет единственное решение, так как определитель не равен нулю:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Sigma x_i^2 & \Sigma x_i \\ \Sigma x_i & n \end{vmatrix} = n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 \neq 0 \tag{46}$$

найдем Δ_1 и Δ_2 и по формулам Крамера найдем $a = \frac{\Delta_2}{\Delta}$ и $b = \frac{\Delta_1}{\Delta}$.

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \Sigma x_i y_i & \Sigma x_i \\ \Sigma y_i & n \end{vmatrix} = n\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i \tag{47}$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \Sigma x_i^2 & \Sigma x_i y_i \\ \Sigma x_i & \Sigma y_i \end{vmatrix} = \Sigma x_i^2 \cdot \Sigma y_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma x_i y_i \tag{48}$$

Формулы для нахождения a и b имеют вид:

$$a = \frac{\Sigma x_i^2 \cdot \Sigma y_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma x_i y_i}{n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \tag{49}$$

$$b = \frac{n\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i}{n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \tag{50}$$

Примечание - *функция SQ= SQ (a , b) имеет единственный минимум*

Определив параметры a и b, получаем эмпирическое уравнение $y = a + bx$, по которому находят содержание определяемого компонента. Для наглядности строят градуировочный график: подставляя в найденное эмпирическое уравнение исходные значения x_i, находят рассчитанные значения Y_i, наносят точки и соединяют их прямой линией. Эта прямая наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные данные. Построенный график тем ближе к истинным значениям, чем большее число экспериментальных точек n .

Градуировочный график используют для определения содержания компонента в исследуемом образце. Масштаб графика выбирают так, чтобы погрешность в определении координат соответствовала погрешности измерений.

Пример №1

Для построения градуированного графика при определении содержания марганца в сплаве использовали раствор его соли с молярной концентрацией ионов Mn^{2+} равной $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, аликвотные части которого разбавляли буферным раствором до 25,00 см^3 и полярографировали. Были получены следующие значения:

$V^a(Mn^{2+})$,см^3	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
h, мм	9,0	16,0	26,5	35,0	41,0	54,0

Навеску сплава массой 0,5000 г, содержащего марганец, растворили в азотной кислоте объемом 100,00 см^3. Аликвоту этого раствора объемом 5,00 см^3 разбавили тем же буферным раствором до объема 25,00 см^3. При полярографировании получили волну высотой 32,7 мм. Методом наименьших квадратов найти параметры a и b уравнения прямой y = ax + b градуированного графика, где x – масса (Mn^{2+}),мг; y – высота волны (h), мм.

Решение:

Запишем в таблицу 5 значений функции y.

Таблица 5 – Экспериментальные значения функции *y*

x	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
y	9,0	16,0	26,5	35,0	41,0	54,0

Будем аппроксимировать эту функцию линейной зависимостью $y = ax + b$. Для отыскания наилучших параметров *a* и *b*методом наименьших квадратов, надо решить систему уравнений, используя табличный процессор Excel:

$$\begin{cases} a\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + b\sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \\ a\sum_{i=1}^{n} x_i + bn = \sum_{i=1}^{n} y_i \end{cases} \qquad (51)$$

Открываем Excel.

1. Занесем данные в таблицу и вычислим значения X^2 и $X{\cdot}Y$:

	A	B	C	D
1	X	Y	X^2	X*Y
2	1,00	9,0		
3	2,00	16,0		
4	3,00	26,5		
5	4,00	35,0		
6	5,00	41,0		
7	6,00	54,0		
8				

	A	B	C	D
1	X	Y	X^2	X*Y
2	1,00	9,0	1,00	9
3	2,00	16,0	4,00	32
4	3,00	26,5	9,00	79,5
5	4,00	35,0	16,00	140
6	5,00	41,0	25,00	205
7	6,00	54,0	36,00	324
8				

Вычислим сумму каждого из значений:

	A	B	C	D
1	X	Y	X^2	X*Y
2	1,00	9,0	1,00	9
3	2,00	16,0	4,00	32
4	3,00	26,5	9,00	79,5
5	4,00	35,0	16,00	140
6	5,00	41,0	25,00	205
7	6,00	54,0	36,00	324
8	21,00	181,50	91,00	789,50

2. Записываем систему уравнений для отыскания a и b по формуле (51):

2.1 Записываем первое уравнение:

Перед a стоит сумма X_i^2 в нашем случае она равняется – 91,00

Перед b стоит сумма X_i, а она равняется – 21,00

Свободный член - это сумма X_i и Y_i и равняется – 789,50

2.2 Записываем второе уравнение:

Перед a стоит сумма X_i и равняется – 21,00

Перед b стоит n, то есть чисто точек, в нашем случае их – 6

Свободный член это сумма Y_i – 181,50

Получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} a \cdot 91 + b \cdot 21 = 789{,}50 \\ a \cdot 21 + b \cdot 6 = 181{,}50 \end{cases} \tag{52}$$

Внесем данные в Excel:

I	J	K	L
91,00	21,00		789,50
21,00	6		181,50

3. Решим систему (52) матричным способом. Для этого составим основную матрицу и найдем обратную ей:

$$\begin{vmatrix} 91 & 21 \\ 21 & 6 \end{vmatrix}$$ - *основная матрица.*

$$\begin{matrix} 789{,}50 \\ 181{,}50 \end{matrix}$$ - *столбец свободных членов*

- Выделяем блок ячеек для обратной матрицы.
- Обращаемся к функции МОБР и выделяем блок ячеек, где находится матрица коэффициентов системы (столбцы I и J)
- Щелкаем на строку формул, нажимаем Ctrl + Shift + Enter

– Получили обратную матрицу:

I	J	K	L
91,00	21,00		789,50
21,00	7		181,50
0,035714	-0,10714		
-0,10714	0,464286		

$$\begin{vmatrix} 0{,}035714 & -0{,}10714 \\ -0{,}10714 & 0{,}4664286 \end{vmatrix} \text{- } \textit{обратная матрица}$$

Для нахождения a и b:

Выделяем блок ячеек

– Обращаемся к функции МУМНОЖ и перемножаем обратную матрицу на матрицу столбец свободных членов (столбец L)

– Щелкаем на строку формул, нажимаем Ctrl + Shift + Enter

В итоге получили a и b:

I	J	K	L
91,00	21,00		789,50
21,00	7		181,50
0,035714	-0,10714	A=	8,75
-0,10714	0,464286	B=	-0,32143

4. Найдем значение *y*, вычисленное по формуле (39), отклонение (разность между табличным значением и значением, вычисленным по аппроксимирующей функции при данном значении X) и его квадрат:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	X	Y	X^2	X*Y	Y=AX + B	D	D^2		91,00	21,00		789,50
2	1,00	9,0	1,00	9	8,428571	0,6	0,3		21,00	7		181,50
3	2,00	16,0	4,00	32	17,17857	-1,2	1,4					
4	3,00	26,5	9,00	79,5	25,92857	0,6	0,3		0,035714	-0,10714	A=	8,75
5	4,00	35,0	16,00	140	34,67857	0,3	0,1		-0,10714	0,464286	B=	-0,32143
6	5,00	41,0	25,00	205	43,42857	-2,4	5,9					
7	6,00	54,0	36,00	324	52,17857	1,8	3,3					
8	21,00	181,50	91,00	789,50								

5. Полученные значения *y* по формуле y=ax+b, отклонение и квадрат отклонения представим в виде таблицы 6.

Таблица 6 – Экспериментальные и расчетные данные

x	y	x^2	x· y	y = ax+b	D	D^2
1,00	9,0	1,00	9,00	8,428571	0,6	0,3
2,00	16,0	4,00	32,00	17,17857	-1,2	1,4
3,00	26,5	9,00	79,50	25,92857	0,6	0,3
4,00	35,0	16,00	140,00	34,67857	0,3	0,1
5,00	41,0	25,00	205,00	43,42857	-2,4	5,9
6,00	54,0	36,00	324,00	52,17857	1,8	3,3
Σ[1] 21,00	Σ 181,50	Σ 91,00	Σ 789,50	–	–	Σ 11,3
[1]Σ – сумма						

6. По расчетным данным найдем невязку сумму квадратов отклонений. Она равна 11,3.

Построим график по расчетным значениям, столбцам X и Y; Y=AX+B (рисунок 5).

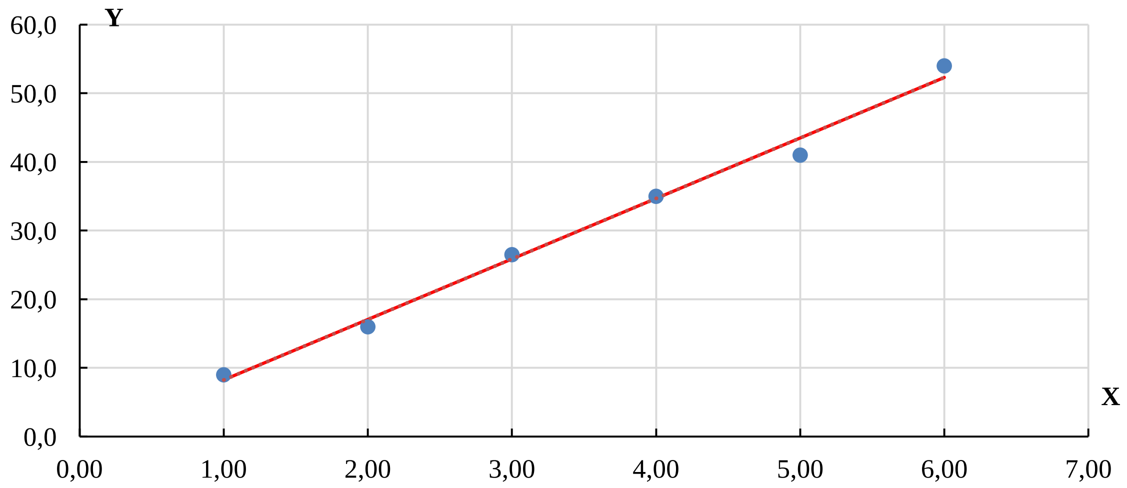


Рисунок 5 – График зависимости y = f(x) по расчетным значениям

Построим график по экспериментальным данным (рисунок 6).

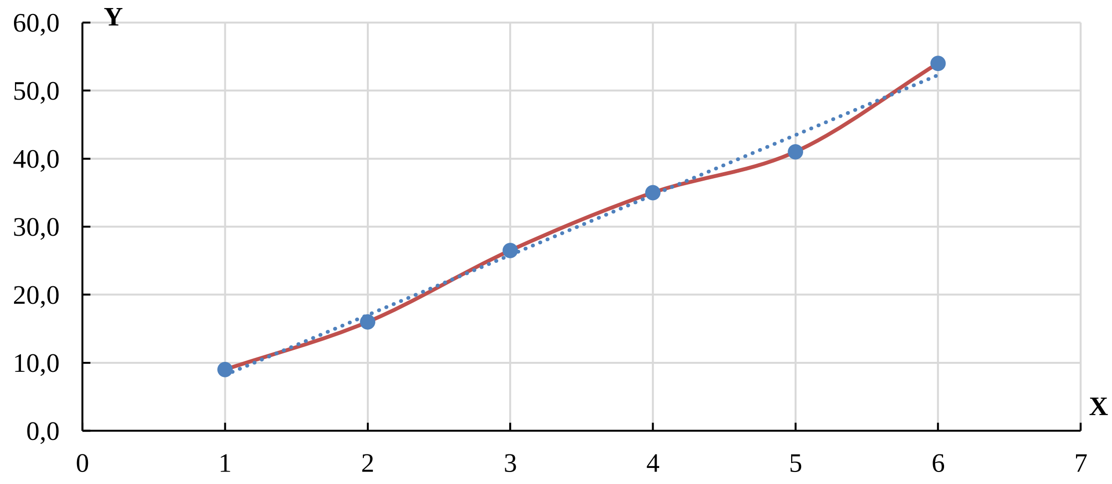


Рисунок 6 – График зависимости y = f(x) по экспериментальным данным

Вывод: Аппроксимировали экспериментальные данные линейной зависимостью $y = 8{,}75x + (-0{,}32143)$ с невязкой S = 11,3.

3.2 Применение метода наименьших квадратов для нелинейных зависимостей

3.2.1 Квадратичная зависимость описывается уравнением:

$$y = a + bx + cx^2 \tag{53}$$

Аналитическая задача МНК для квадратичной функции:

$$SQ=\sum \delta_{y_i}^2=\sum (Y_i-y_i)^2=\sum\left[\left(a+bx_i+cx_i^2\right)-y_i\right]^2 \rightarrow \min. \tag{54}$$

Для решения квадратичного уравнения методом наименьших квадратов необходимо найти частные производные первого порядка функции вида $SQ=\sum\left[\left(a+bx_i+cx_i^2\right)-y_i\right]^2$ по переменным a, b и c и записать систему уравнений:

$$\begin{cases} SQ'_a=2(an+b\sum x_i+c\sum x_i^2-\sum y_i) \\ SQ'_b=2(a\sum x_i+b\sum x_i^2+c\sum x_i^3-\sum x_i y_i) \\ SQ'_c=2(a\sum x_i^2+b\sum x_i^3+c\sum x_i^4-\sum x_i^2 y_i) \end{cases} \tag{55}$$

После сокращений уравнений на 2, система уравнений примет вид:

$$\begin{cases} an+b\sum x_i+c\sum x_i^2-\sum y_i=0 \\ a\sum x_i+b\sum x_i^2+c\sum x_i^3-\sum x_i y_i=0 \\ a\sum x_i^2+b\sum x_i^3+c\sum x_i^4-\sum x_i^2 y_i=0 \end{cases} \tag{56}$$

Данную систему уравнений можно решить методом Гаусса или по правилу Крамера в общем виде и найти значения параметров a, b, c.

3.2.2 Показательные зависимости

Часто в химической практике встречаются показательные зависимости вида:

$$y = a\cdot e^{bx} \tag{57}$$

Нахождение параметров a и b осуществляется по плану:

Показательную функцию (формула 54) логарифмируем по основанию 10:

$$\lg y = \lg a + bx\cdot\lg e, \tag{58}$$

lg e = 0,4343 обозначаем через М, а lg y через Y, получаем:

$$y = \lg a + bxM \tag{59}$$

Учитывая, что сумма квадратов отклонений будет иметь вид:

$$SQ = \sum (\lg a + bx_iM - y_i)^2, \tag{60}$$

найдем SQ'_a и SQ'_b и напишем систему уравнений, из которой будем находить неизвестные параметры *a* и *b*:

$$SQ'_a = 2(\lg a \cdot \frac{1}{a} \cdot M \cdot n + \frac{b}{a} M^2 \sum x_i - \frac{1}{a} M \sum y_i \tag{61}$$

$$SQ'_b = 2(M \cdot \lg a \sum x_i + bM^2 \sum x_i^2 - M \sum x_i y_i \tag{62}$$

Система уравнений примет вид:

$$\begin{cases} \lg a \cdot \frac{1}{a} \cdot M \cdot n + \frac{b}{a} M^2 \sum x_i = \frac{1}{a} M \sum y_i \\ M \cdot \lg a \sum x_i + bM^2 \sum x_i^2 = M \sum x_i y_i \end{cases} \tag{63}$$

Так как M$\neq 0$ и $\frac{1}{a} \neq 0$, то поделив первое уравнение системы на $\frac{1}{a} \cdot M$, а второе уравнение на М, получим:

$$\begin{cases} \lg a \cdot n + bM \sum x_i = \sum y_i \\ \lg a \sum x_i + bM \sum x_i^2 = \sum x_i y_i \end{cases} \tag{64}$$

Умножив первое уравнение на $\sum x_i$, а второе уравнение на n, вычтем из второго первое уравнение.

Находим a и b :

$$a = 10 \cdot \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \qquad (65)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{M\left[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2\right]} \qquad (66)$$

Для «выравнивания» показательной функции вида $y = a \cdot b^x$ прибегают к логарифмированию: $lg\ y = lg\ a + lg\ x$. Неизвестные параметры a и b с помощью МНК находят по минимуму суммы

$$SQ = n \sum_{i=1}^{n} (x_i \lg b + \lg a - \lg y_i)^2 \qquad (67)$$

Составляют нормальную систему уравнений, которую можно решать методами Гаусса или Крамера. Находят значения *lga* и *lgb,* а затем - параметры *a* и *b*.

$$\begin{cases} \lg b \sum x_i^2 + \lg a \sum x_i = \sum x_i \cdot \lg y_i \\ \lg b \ \sum x_i + n \cdot \lg a = \sum \lg y_i \end{cases} \qquad (68)$$

Пример решения задачи с применением МНК для показательной функции

При изучении скорости химической реакции получили следующие результаты изменения массы исходного вещества m(X),г со временем t,мин:

t,мин	3	6	9	12	15	18	21	24
m(X), г	57,6	41,9	31	22,7	16,6	12,2	8,9	6,5

Методом наименьших квадратов определить оптимальные значения коэффициентов *a* и *b* в эмпирической формуле $m(X)=ae^{bt}$.

Решение:

1. Построим градуировочный график по экспериментальным данным (рисунок 7).

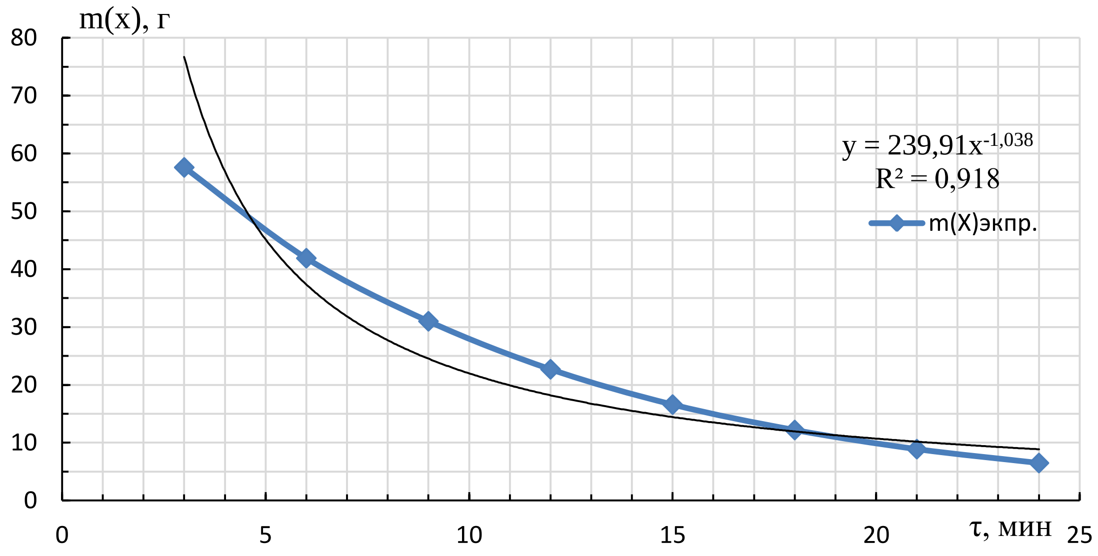


Рисунок 7 – График зависимости m = f(τ) по экспериментальным данным

2. Введем новые обозначения для m(x) и τ: $m(X) = y_i$; $\tau = x_i$
3. Получаем формулу: $y=ae^{bx}$, прологарифмируем ее *:*

$$\lg y = \lg a + bx\lg e \tag{69}$$

4.Обозначим:

$$\lg a = a', \tag{70}$$

$$\lg y = y, \tag{71}$$

$$b\lg e = b', \tag{72}$$

получаем*:*

$$y = a' + b'x \tag{73}$$

5.Составляем таблицу 7, по данным которой найдём коэффициенты a' и b'.

6. Находим коэффициенты a’ и b’ по формулам 49 – 50:

$$a^{'} = 1{,}895 \tag{74}$$

$$b' = -0{,}045. \tag{75}$$

7. Избавляемся от логарифмов:

$$\lg a = a' \Rightarrow a = 10^{1{,}895} = 79{,}4 \tag{76}$$

$$b\lg e = b' \Rightarrow b = -\frac{0{,}045}{0{,}43} = -0{,}105 \tag{77}$$

Таблица 7 – Экспериментальные и расчётные данные

$\tau = x_i$	$m(x)_{эксп.}$	$\lg m(x) = y$	x^2	$x_i y_i$	$m(x)_{рассч}$.
3	57,6	1,7604	9	5,2812	58,07
6	41,9	1,6222	36	9,7332	42,47
9	31	1,4914	81	13,4226	31,06
12	22,7	1,356	144	16,272	22,71
15	16,6	1,2201	225	18,3015	16,61
18	12,2	1,0864	324	19,5552	12,15
21	8,9	0,9494	441	19,9374	8,89
24	6,5	0,8129	576	19,5096	6,5
Σ* 108	Σ 197,4	Σ 10,2988	Σ 1836	Σ 122,0127	Σ 198,46
* Σ – сумма					

7. Рассчитываем значения массы:

$$m(x) = a \cdot e^{b\tau}$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 3} = 58{,}07$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 6} = 42{,}47$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 9} = 31{,}06$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 12} = 22{,}71$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 15} = 16{,}61$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 18} = 12{,}15$$

$$m(x) = 79{,}4 \cdot 2{,}7^{-0{,}105 \cdot 24} = 6{,}5$$

8. Строим градуировочный график (рисунок 8) с рассчитанными значениями массы.

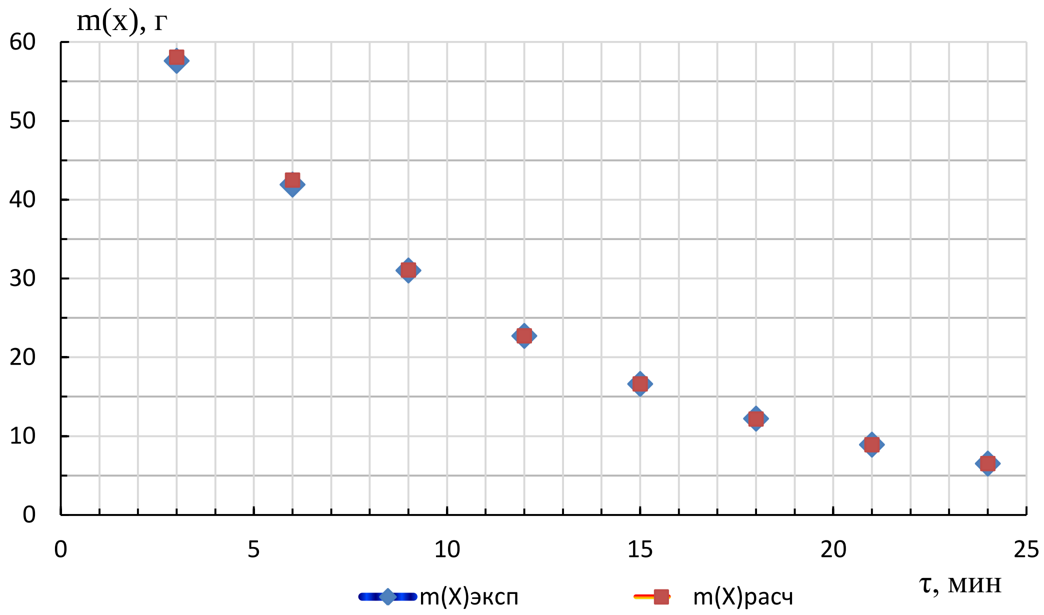


Рисунок 8 – График зависимости $m = f(\tau)$ по экспериментальным и расчетным данным

Вывод: На графике показаны зависимости экспериментальной и расчетной масс от времени. Можно увидеть, что экспериментальные и расчетные значения масс практически совпадают, поэтому оптимальные значения коэффициентов a и b в эмпирической формуле $m(x) = ae^{bt}$ верны.

Список использованных источников

1. Каныгина, О.Н. Глоссарий для самостоятельной работы [Электронный ресурс] : методические указания для студентов, обучающихся по программам высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия / О. Н. Каныгина, Л. Н. Гусловская; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования "Оренбург. гос. ун-т". - Электрон. текстовые дан. (1 файл: 0.96 Мб). - Оренбург : ОГУ, 2017. - 67 с. - Загл. с тит. экрана. -Adobe Acrobat Reader 6.0
2. Стряпков, А. В. Математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие / А.В. Стряпков, В.А. Минаева, Т.А. Григоренко. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. -166с.
3. Долманова, И.Ф. Погрешности в химическом анализе / И.Ф. Долманова // Соросовкий образовательный журнал, 2001. Т. 7, № 11. - С. 46-52.
4. Трифонов А. Г. Оптимизация методом наименьших квадратов. Режим доступа http://matlab.exponenta.ru/optimiz/bookl/13.php 12.03.2006

Приложение А

(обязательное)

Алгоритм решения задач на статистическую обработку экспериментальных результатов

1. Внимательно прочитать условие задачи.

2. Представить данные в удобном для вас виде (график или таблица).

3. Определить сомнительные числа (как правило, ими являются максимальное и минимальное значения).

4. Проверить найденные сомнительные числа на промахи по Q-критерию. Если они являются грубой погрешностью, то исключить их из дальнейших расчетов, в противном случае оставить.

5. Построить градуированный график (см. приложение Б) и провести линию тренда для определения наличия систематической ошибки. Значения измерений должны лежать по обе стороны от линии тренда, в противном случае существует систематическая ошибка.

6. Построить гистограмму, по ней определить среднее значение случайной величины $x_{\text{ср}}$.

7. Рассчитать абсолютную Δx и относительную εx погрешности измерений.

8. Определить дисперсию s^2, стандартное отклонение s (можно определить их по гистограмме). Найти относительное стандартное отклонение s_r.

9. В случае параллельных серий опытов по критерию Фишера F определить, значимость различия дисперсий для оценки воспроизводимости результатов.

10. Найти табличное значение коэффициента Стьюдента t при заданной доверительной вероятности Р и известном числе степеней свободы f.

11. Определить доверительный интервал и его границы.

12. Сделать вывод по полученным данным.

Приложение Б

(Обязательное)

Алгоритм построения графиков в Excel

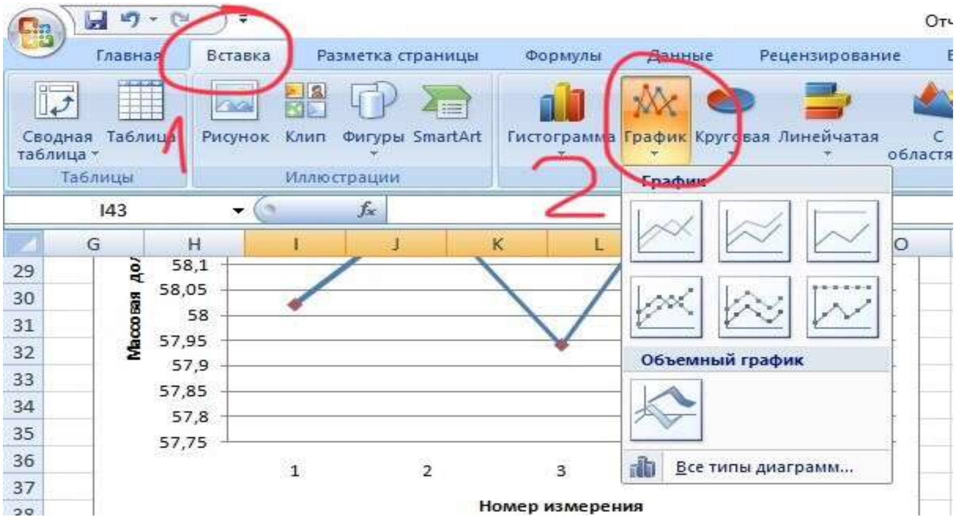
1. Составить таблицу исходных данных в Excel:

42						
43				1	2	3
44			Значение	70,8	68,1	70,1

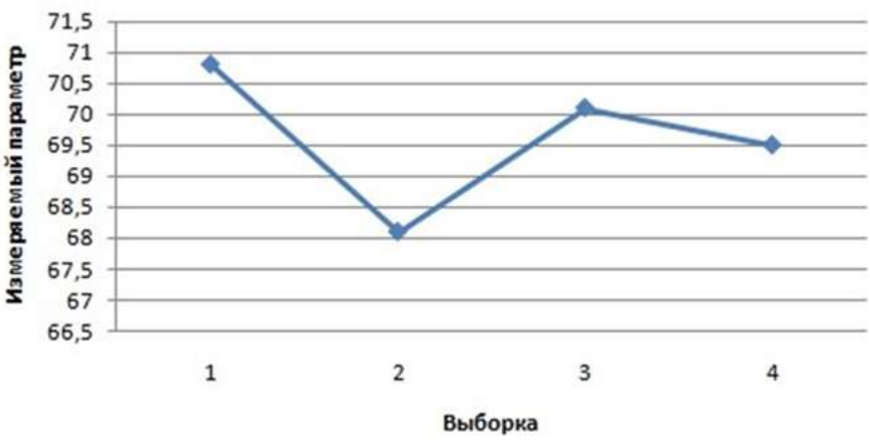
2. Выделить таблицу (ctrl + A):

42						
43				1	2	3
44			Значение	70,8	68,1	70,1

3. Выбрать на панели управления «Вставка» и подобрать тип диаграммы:



4. Подписать оси, скорректировать график (пример):



Приложение В

(Обязательное)

Построение гистограмм в программе Excel

Чтобы создать гистограмму в Excel, формируют базу данных – результаты измерений выстраивают по возрастанию, определяют разницу в значениях, делят ее на нечетное число интервалов, определяют шаг одного интервала. Затем подсчитывают число измерений, попадающих в каждый интервал и формируют таблицу, состоящую из трех столбцов: 1- номера интервалов, 2 - границы интервалов, 3 – число измерений, входящих в данный интервал. По оси Х откладывают номера интервалов (или значения границ интервалов), по оси У – p(x) – количество измерений в каждом интервале. Для этого:

1. Выделите данные.

2. Выберите: **Вставка** → **Вставить диаграмму статистики** → **Гистограмма**.

3. Гистограмму также можно создать с помощью вкладки:

Все диаграммы в разделе → Рекомендуемые диаграммы.

Настройте интервал гистограммы: Правой кнопкой мыши щелкните горизонтальную ось диаграммы, выберите **Формат оси**, а затем **Параметры оси**. Руководствуясь приведенной ниже таблицей, вы сможете выбрать параметры, которые нужно задать в области задач **Формат оси**.

*Примечание :*На вкладках **Конструктор** и **Формат** можно настроить внешний вид гистограммы. Если они не отображаются, щелкните в любом месте гистограммы, чтобы добавить на ленту область **Работа с диаграммами**.

Приложение Г

(Справочное)

Значение Q-критерия для 15 измерений

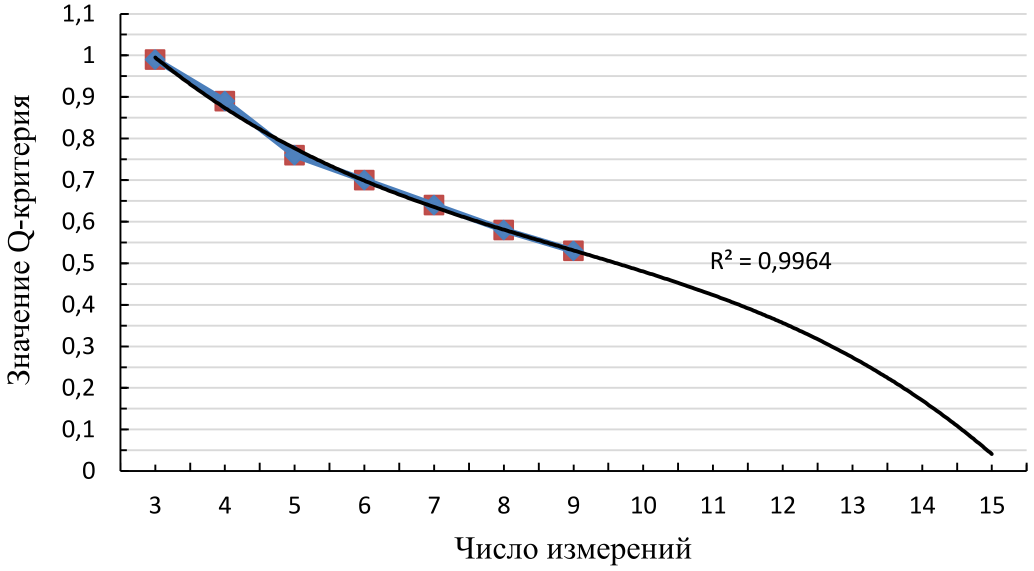


Рисунок Г.1 – Значение Q-критерия для 15 измерений при P = 0,99

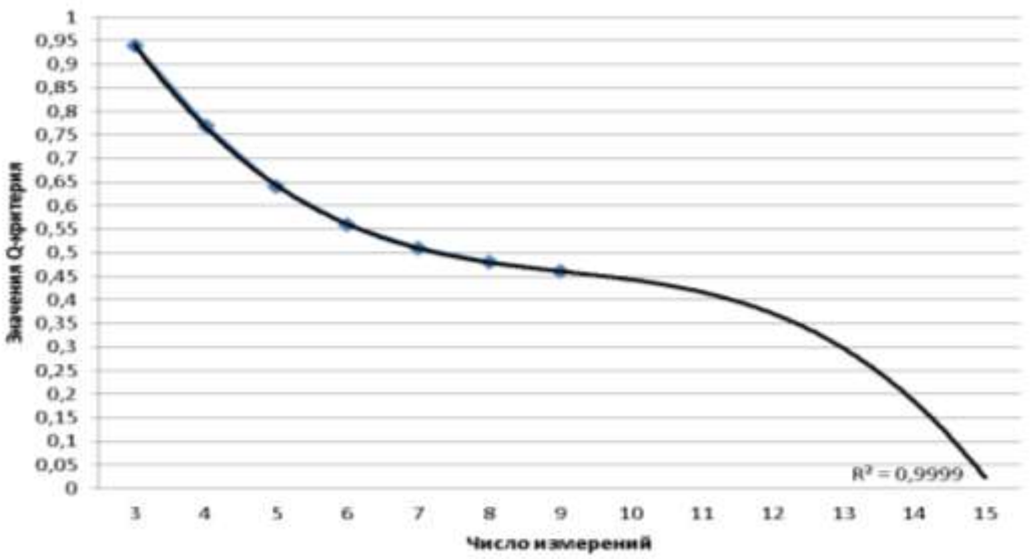


Рисунок Г.2 – Значение Q-критерия для 15 измерений при P = 0,95

Приложение Д

(*Справочное*)

Коэффициенты Стьюдента для 30 измерений

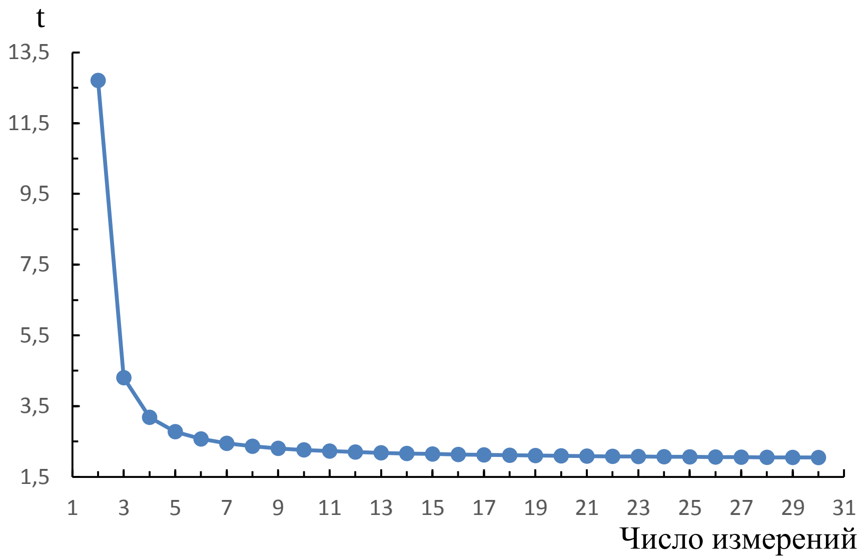


Рисунок Д.1 – Коэффициенты Стьюдента для 30 измерений при Р = 0,95

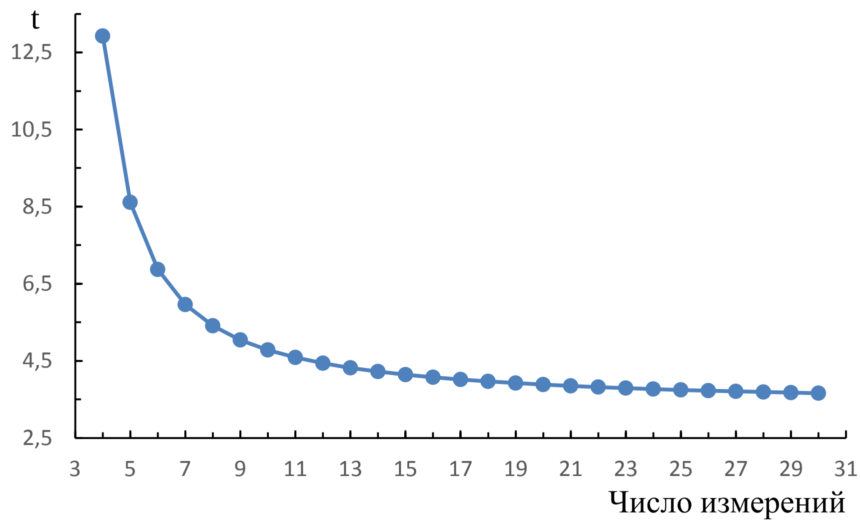


Рисунок Д.1 – Коэффициенты Стьюдента для 30 измерений при Р = 0,99

Приложение Е

(Справочное)

Критерии Фишера при уровне значимости 0,05

Таблица Е.1 – Критерии Фишера при уровне значимости 0,05

	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,5	200	215,7	224,6	230,2	234	238,9	243,9	249	254,3
2	18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,37	19,41	19,45	19,5
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,9	2,71
10	4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	2,95	2,79	2,61	2,4
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3	2,85	2,69	2,5	2,3
13	4,67	3,8	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,6	2,42	2,21
14	4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,7	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81

Продолжение таблицы Е.1

22	4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,4	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,38	2,2	2	1,76
24	4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,6	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,3	2,13	1,93	1,67
28	4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,7	2,54	2,43	2,28	2,1	1,9	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62
35	4,12	3,26	2,87	2,64	2,48	2,37	2,22	2,04	1,83	1,57
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2	1,79	1,52
45	4,06	3,21	2,81	2,58	2,42	2,31	2,15	1,97	1,76	1,48
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,4	2,29	2,13	1,95	1,72	1,44
60	4	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,1	1,92	1,7	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,5	2,35	2,23	2,07	1,89	1,67	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,88	1,65	1,31
90	3,95	3,1	2,71	2,47	2,32	2,2	2,04	1,86	1,64	1,28
100	3,94	3,09	2,7	2,46	2,3	2,19	2,03	1,85	1,63	1,26
125	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,01	1,83	1,6	1,21
150	3,9	3,06	2,66	2,43	2,27	2,16	2	1,82	1,59	1,18
200	3,89	3,04	2,65	2,42	2,26	2,14	1,98	1,8	1,57	1,14
300	3,87	3,03	2,64	2,41	2,25	2,13	1,97	1,79	1,55	1,1
400	3,86	3,02	2,63	2,4	2,24	2,12	1,96	1,78	1,54	1,07
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,11	1,96	1,77	1,54	1,06
1000	3,85	3	2,61	2,38	2,22	2,1	1,95	1,76	1,53	1,03
∞	3,84	2,99	2,6	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	