

Mérési adatok feldolgozásának módszerei

Óravázlat és feladatgyűjtemény

Peintler Gábor és Schusztér Gábor

2024. február 5.

e-mail: schuszt@chem.u-szeged.hu

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	3
2. Adatsorok statisztikai jellemzése (Excel)	5
2.1. Alapfogalmak	5
2.1.1. Valószínűségi változó	5
2.1.2. Legvalószínűbb érték	5
2.1.3. Hallgatói laboratóriumi gyakorlatok kiértékelése során alkalmazott egyéb statisztikai paraméterek	6
2.1.4. Szignifikancia próba	6
2.2. Feladatok	7
3. Szórásterjedés (hibaterjedés) számolása	10
3.1. Alapfogalmak	10
3.2. Alapvető formulák	11
3.3. Feladatok	11
4. Egyenes illesztése és statisztikai jellemzése (Excel)	14
4.1. Alapfogalmak	14
4.1.1. Egyenesillesztés elve	14
4.1.2. Excel trendvonal	14
4.1.3. Lineáris regresszió / paraméterbecslés Excelben	16
4.2. Feladatok megoldásának részlépései	17
4.3. Feladatok	17
5. Nemlineáris paraméterbecslés (Excel)	23
5.1. Alapfogalmak	23
5.2. Excel Solver bővítmény	23
5.2.1. A bővítmény betöltése	23
5.2.2. A bővítmény használata	23
5.3. Feladatok	25
6. Analitikus és numerikus differenciálás és integrálás (Excel, wxMaxima)	32
6.1. Alapfogalmak	32
6.2. Alkalmazás laboratóriumi adatok kiértékelése során	32
6.3. Analitikus differenciálás & integrálás wxMaxima-val	33
6.4. Numerikus differenciálás & integrálás Excel-ben	35
6.5. Feladatok	36

7. Hisztogramok (Excel); digitális képelemzés (ImageJ)	41
7.1. Alapfogalmak	41
7.2. Hisztogramkészítés Excelben ismert gyakoriságadatok és előre definiált tartományok alapján	42
7.2.1. 2-dimenziós hisztogram	42
7.2.2. 3-dimenziós hisztogram	43
7.2.3. 2-dimenziós nem ekvidisztáns hisztogram	44
7.3. Hisztogramkészítés Excelben nem ismert gyakoriságadatok és előre nem definiált tartományok alapján	45
7.3.1. Hisztogram egy adatsorral	45
7.3.2. Hisztogram több adatsorral	46
7.4. Részecskeméret meghatározása digitális képelemzéssel (ImageJ)	47
7.5. Feladatok	49

1. Bevezető

1. Tantárgy célja

- (a) Analitikai, fizikai- és kolloidkémiai, valamint technológia laboratóriumi gyakorlatok előkészítése (valós gyakorlatokhoz kapcsolódó példatár).
- (b) Mért adatok korrekt és értelmes (ki)értékelése.
- (c) Analitikus gondolkozásmód fejlesztése.

2. Elsajátítandó kompetenciák (rutinszerű alkalmazás)

- (a) Mérési adatsorokat, ismételt mérés eredményeit elemzően és kritikusan kezeli, azokat statisztikailag jellemezni képes, a hibás eredményeket felismeri és megfelelően kezeli.
- (b) Átlátja és érti, hogy a mérési és illesztési hibák hogyan befolyásolják a mért, és az abból származtatott mennyiségek bizonytalanságát.
- (c) Felismeri, ha egy adatsor lineáris trendet mutat, képes arra függvényt illeszteni és belőle paramétereket és azok bizonytalanságát kinyerni.
- (d) Képes nemlineáris trendet mutató adatok illesztésére ismert egyenlet alapján.
- (e) Ismeri és érti a matematikából korábban tanult, deriválással és integrálással kapcsolatos kémiai alkalmazások alapjait; azokat megfelelő programokkal számítani és elemezni képes.
- (f) Képes digitális képelemzéssel információt kinyerni mikroszkópos felvételekből.
- (g) Képes az alkalmazás igényeire szabott hisztogramot készíteni.

3. Óra menete

- (a) Kiadott (leíró, képekkel illusztrált és kidolgozott feladatokat is tartalmazó) óravázlat közös feldolgozása (későbbi egyéni hasznosításra is).
- (b) Kijelölt feladatok órai (közös) megoldása.
- (c) Az órán megoldott példákkal lényegében azonos, szövegezésében eltérő, heti rendszerességű házi feladat elkészítése.
- (d) Félév során ismétlődő példák → adott probléma többféle kezelésmódja.

4. A félév időrendje

1. hét: Bevezető; Adatsorok statisztikai jellemzése, rossz adatok elhagyása

2. hét: Hibaterjedés számítása

3–4. hét: Egyenesillesztés & ábrakészítés (Excel lin.ill)

5–6. hét: Nemlineáris paraméterbecslés & ábrakészítés (Excel Solver; egyenesillesztés témakörével átfedő feladatok)

7. hét: Tavaszi szünet

8. hét: ZH I.

8–10 hét: Deriválás & integrálás gyakorlati haszna a kémiában (wxMaxima, Excel; matematikai ismeretek kémiai gyakorlathoz kötése)

11–13 hét: Számítógépes képelemzés & hisztogramkészítés (ImageJ, Excel)

14. hét: ZH II.

14+1. hét: Javító ZH; Vizsgaidőszak első hete

5. Folyamatos számonkérés → 2 db ZH & heti rendszerességű HF-ok pontozása

Jelmagyarázat



Szerves, szervetlen és analitikai kémiai témakörökhöz és laborgyakorlatokhoz kapcsolódó feladatok



Fizikai kémiai témakörökhöz és laborgyakorlatokhoz kapcsolódó feladatok



Kémiai technológia témaköreihez és laborgyakorlataihoz kapcsolódó feladatok



Órán közösen elvégzendő feladatok



Otthoni gyakorlásként egyedül elvégzendő és beküldendő feladatok

2. Adatsorok statisztikai jellemzése (Excel)

2.1. Alapfogalmak

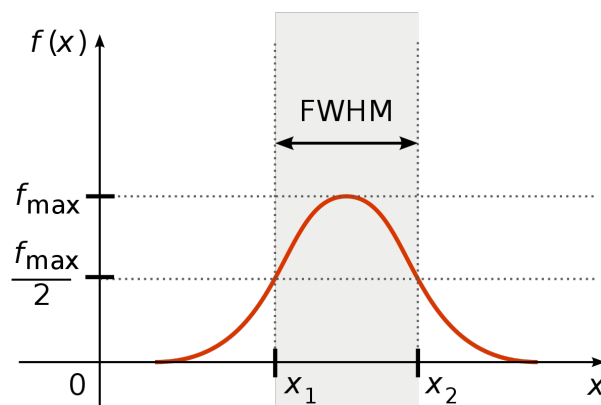
2.1.1. Valószínűségi változó

- Vizsgálat eredménye sokszor nem egy konkrét érték $\rightarrow$ tartomány (pl. $100 \times$ ismételt mérés eredménye?)
- Legvalószínűbb érték & bizonytalanság (mérés, intrinsic)
- Valószínűségi változó $\rightarrow$ eloszlás
- Nagyszámú & független mérési adat $\rightarrow$ Gauss / normál eloszlás függvény (1. ábra)

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

ahol μ – legvalószínűbb érték, σ – szórás (minél kisebb, annál precízebb mérés)

- Sok mérés $\rightarrow \mu$ & σ együttes megadása az eredmény; arányaiban nagyobb $\sigma \rightarrow$ alacsonyabb & elnyúltabb haranggörbe
- FWHM (Full Width at Half Maximum, félértékszélesség)



1. ábra. Normál eloszlás és félértékszélesség (FWHM).

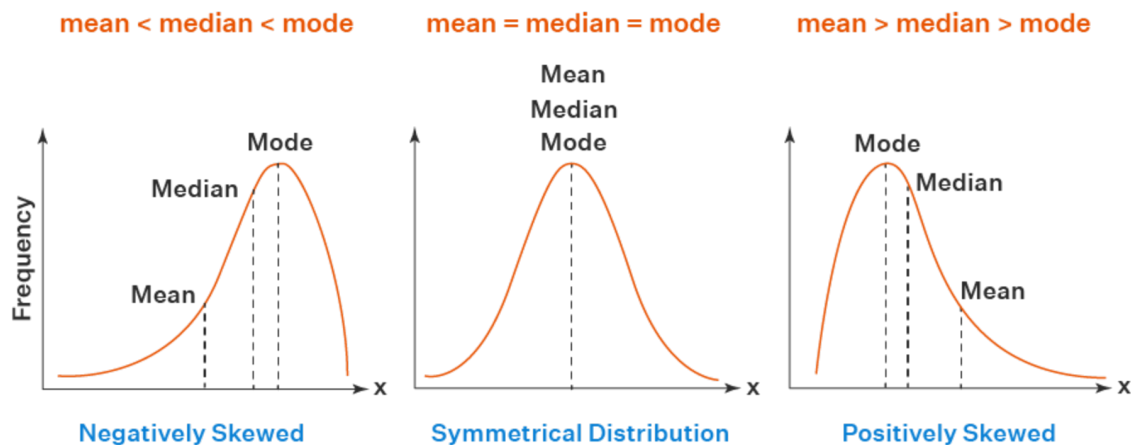
2.1.2. Legvalószínűbb érték

- Várható érték jellemzése különböző statisztikai mutatókkal; normál eloszlástól való eltérés hatása $\rightarrow$ ferdeség & csúcsosság (2. ábra).

- Átlag (számtani / aritmetikai közép) $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ (Excel-függvény: *ÁTLAG*, *ÁTLAGHA*).

Egyazon kísérletet azonos kísérleti paraméterek esetén elvégezve feltételezzük, hogy a külön-külön meghatározott értékek a legvalószínűbb érték körül szóródnak és egymástól függetlenek, így Gauss-eloszlást mutatnak. Ekkor a legvalószínűbb érték megadására megfelelő az átlag és annak szórása. Ismételt mérések esetén a növekvő/csökkenő trendet mutató adatokra nem számolható átlag; átlag számításakor a nyilvánvalóan kiugró adatokat célszerű elhagyni.

- Módusz: Leggyakrabban előforduló elem (Excel-függvény: *MÓDUSZ*).
Kilógó adatokkal szembeni kisebb érzékenység (az átlaghoz képest) nem normális eloszlás esetén.



2. ábra. Az átlag, a medián és a módusz egymáshoz viszonyított helyzete három különböző eloszlás esetén (negatív ferdeség, normál eloszlás, pozitív ferdeség).

- Medián: Nagyság szerint sorba rendezett adatok közül a középső (Excel-függvény: *MEDIÁN*). Kilógó adatokkal szembeni kisebb érzékenység (az átlaghoz képest) nem normális eloszlás esetén. Példa: 10 személy közül egynek 1 000 000 egység a jövedelme, a többinek 1000 egység. Ekkor az átlagjövedelem 100 900 egység, míg a medián 1000 egység.

2.1.3. Hallgatói laboratóriumi gyakorlatok kiértékelése során alkalmazott egyéb statisztikai paraméterek

- Eltérés négyzetösszeg $\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2$ (Excel-függvény: *SQ*).

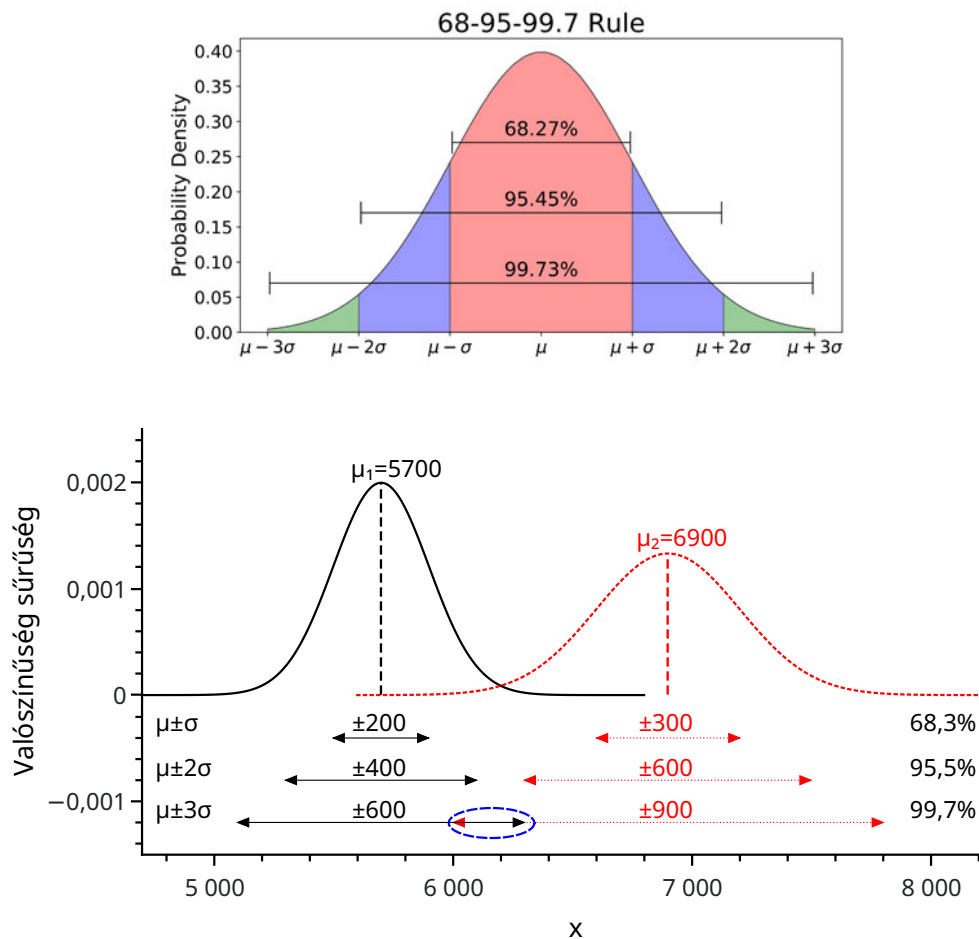
Mért adatsorra történő függvényillesztés $\rightarrow$ legkisebb négyzetek összege (lásd később, 4.1.1. fejezet)
 $\rightarrow$ eltérés négyzetösszeg minimalizálása $\rightarrow$ adott függvény legjobb illeszkedése.

- Korrigált tapasztalati szórás $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$ (Excel-függvény: *SZÓR.M*).

Gauss-függvényben szereplő σ ; $\text{FWHM} = 2,355 \sigma \rightarrow$ „ σ a FWHM fölött fut”. Többször ismételt mérés eredménye: $\mu \pm \sigma$.

2.1.4. Szignifikancia próba

- Mikor szignifikáns két valószínűségi változó eltérése és milyen mértékben (szinten)?
- Gauss-görbe alatti terület = 1 ($-\infty$ & ∞ között valahol)
 - 68 %-os szignifikancia szint (1σ , terület 68 %-a)
 - 76 %-os szignifikancia szint (FWHM)
 - 95 %-os szignifikancia szint (2σ , terület 95,5 %-a)
 - 99,5 %-os szignifikancia szint (3σ , terület 99,7 %-a)
 - Pl. milyen szinten különbözik szignifikánsan 5700 ± 200 & 6900 ± 300 ? (lásd 3. ábra)



3. ábra. **Felső panel:** Valószínűségi változó megadása $1 \times$, $2 \times$, $3 \times$ szórástávolsággal (σ). **Alsó panel:** Milyen megbízhatósági szinten szignifikáns a különbség 5700 ± 200 és 6900 ± 300 között?

2.2. Feladatok

- 🕒 ⚙️ SiO_2 heterogén fotokatalizátor részecskék méreteloszlását pásztázó elektronmikroszkópos képek segítségével szeretnénk megállapítani. Egy képen több részecske is látszik, melyek méretét egy automatizált program határozza meg. Sok kép kiértékelése alapján a program az alábbi táblázatot adta eredményül:

Részecskeméret-tartomány		Darabszám
Min. / nm	Max. / nm	
200	249	123
250	299	201
300	349	210
350	399	983
400	449	812
450	499	539
500	549	150
550	599	76
600	649	30

- (a) Excelben készítsük el a fenti táblázatot.
 - (b) Az Excel megfelelő funkcióinak segítségével rendezzük a harmadik oszlopot csökkenő darabszám szerint; a rendezést engedjük kiterjedni a többi oszlop tartalmára is.
 - (c) A megfelelő Excel függvény (*SZUM*) használatával számoljuk ki, hogy összesen hány részecskére terjedt ki a vizsgálat.
 - (d) A megfelelő Excel függvény (*SZUMHA*) használatával számoljuk ki, hogy hány darab részecske van, ami legalább 300 nm nagyságú. (A teljes adathalmaz vizsgálata és a *ha* részfunkció beépített használata a cél.)
 - (e) A megfelelő Excel függvény (*SZUMHATÖBB*) használatával számoljuk ki, hogy hány darab részecske tartozik a 350 – 500 nm mérettartományba. (A teljes adathalmaz vizsgálata és a *ha* részfunkciók beépített használata a cél.)
 - (f) Határozzuk meg a tartományok átlagos darabszámát (azaz a darabszámok átlagát). Tegyük ezt meg úgy is, hogy az 550 – 650 nm tartományba eső részecskéket figyelmen kívül hagyjuk (*ÁTLAGHA*).
2.   Az általános kémiai laborgyakorlaton egy vizes sóoldat összetételét a sűrűségének mérésével szeretnénk meghatározni. A sűrűségét többször mérve a következő értékeket kaptuk: 1,425; 1,479; 1,422; 1,429; 1,421; 1,424; 1,422; 1,423 és 1,421 g/cm³.
- (a) Ábrázoljuk az adatsort egy pontdiagramon, hogy eldönthessük, van-e kiugró érték, illetve hogy az adatok nem mutatnak-e valamilyen trendet? A kiugró érték(ek)et hagyjuk el a további számolások során. Ügyeljünk a megfelelő számú értékes jegy és a mértékegységek használatára!
 - (b) Amennyiben trendszerű változás nem látható, számoljuk ki az oldat sűrűségének legvalószínűbb értékét és annak korrigált tapasztalati szórását.
 - (c) A sűrűség legvalószínűbb értékének és a korrigált tapasztalati szórásnak a segítségével döntsük el, hogy az 68, 95, valamint 99,5 %-os megbízhatósági szinten szignifikánsan eltér-e a technikus által megadott 1,430 g/cm³-es névértéktől (azaz az oldat összetétele megfelel-e az üvegen feltüntetett értéknek)?
 - (d) Az Excel megfelelő függvényeinek használatával adjuk meg, hogy melyik a legkisebb, illetve a legnagyobb sűrűségérték, illetve hogy mekkora a terjedelme a mért értékeknek.
3.   Egy Cu(II) oldat elnyelési maximumát 9 különböző spektrum alapján a következő értékeként határoztuk meg: 818,3; 818,2; 818,3; 817,5; 818,1; 818,2; 818,5; 818,4 és 818,3 nm.
- (a) Ábrázoljuk az adatsort egy pontdiagramon, hogy eldönthessük, van-e kiugró érték, illetve hogy az adatok nem mutatnak-e valamilyen trendet? A kiugró érték(ek)et hagyjuk el a további számolások során. Ügyeljünk a megfelelő számú értékes jegy és a mértékegységek használatára!
 - (b) Amennyiben trendszerű változás nem látható, számoljuk ki az abszorpciós maximum hullámhosszának legvalószínűbb értékét és annak korrigált tapasztalati szórását.
 - (c) A legvalószínűbb érték és a korrigált tapasztalati szórás segítségével döntsük el, hogy az 68, 95, valamint 99,5 %-os megbízhatósági szinten szignifikánsan eltér-e a csoporttárs által meghatározott $817,3 \pm 0,150$ nm csúcsmaximum-hullámhossztól?
 - (d) Az Excel megfelelő függvényeinek használatával adjuk meg, hogy melyik a legkisebb, illetve a legnagyobb hullámhosszérték, illetve hogy mekkora a terjedelme a mért értékeknek.

4.   Egy lúgoldat pH-jára ugyanazzal a készülékkel, egy perces időközönként a következő értékeket mértük: 9,31; 9,33; 9,34; 9,37; 9,33; 9,39; 9,43.
- Számoljuk ki a pH legvalószínűbb értékét és annak korrigált tapasztalati szórását.
 - A legvalószínűbb érték és korrigált tapasztalati szórás segítségével döntsük el, hogy az 68, 95, valamint 99,5 %-os megbízhatósági szinten szignifikánsan eltér-e az oldat üvegén feltüntetett 9,50 értéktől?
 - Az Excel megfelelő függvényeinek használatával adjuk meg, hogy melyik a legkisebb, illetve a legnagyobb pH-érték, illetve hogy mekkora a terjedelme a mért adatoknak.
 - Emlékeztetőként: Ábrázoljuk az adatsort egy pontdiagramon, hogy eldönthessük, van-e kiugró érték, illetve hogy az adatok nem mutatnak-e valamilyen trendet?
5.   Egy IUPAC adatbázisban a következő adatok szerepelnek a vízionszorzat negatív logaritmusára különböző mérésekből 25°C-on, azonos egyéb körülmények között:

NaCl oldataiban	13,75	13,72	13,74	13,69	13,70	
NaClO ₄ oldataiban	13,75	13,77	13,87	13,75	14,08	13,76

Szignifikáns-e az eltérés a kétfajta só oldatában a pK_w értékek között? A kérdést válaszoljuk meg 68, 95, valamint 99,5 %-os megbízhatósági szinten is!

6.   Az elmúlt évek általános kémiai laborgyakorlati során a hallgatók a következő aktiválási energia (E_a / kJ/mol) értékeket határozták meg a tiokénsav savas közegű bomlására:

2019-es csoport	39,4	26,6	41,3	30,4	32,3	33,6	41,9	33,7
2022-es csoport	27,2	44,6	44,2	34,8	29,8	29,6	26,6	35,2

Egy hallgató 40,8 kJ/mol aktiválási energiát határozott meg a reakcióra, és nagyon izgul, hogy a mérési eredménye elfogadható-e a korábbi évek tapasztalatai alapján. Számoljuk ki az egyes évekre vonatkozó E_a -k átlagát és korrigált tapasztalati szórását, majd ezek segítségével döntsük el, hogy a kérdéses hallgató 68, 95, valamint 99,5 %-os megbízhatósági szinten más eredményt kapott-e, mint a korábbi szaktársai?

3. Szórássterjedés (hibaterjedés) számolása

3.1. Alapfogalmak

- Ismételt mérések eredménye $\rightarrow$ valószínűségi változó & eloszlása $\Rightarrow$ megfelelő minőségű & független mérések esetén (Gauss eloszlás): átlag (legvalószínűbb érték) $\pm$ szórás $\rightarrow \mu \pm \sigma$.

(Érdemes megjegyezni, hogy az $A \pm B$ adatformátumnál az IUPAC szerint a $\pm B$ konfidenciasávot jelöl. Mivel ennek használata sokszor ellentmondásos, illetve számításokat sem lehet végezni vele, jelen jegyzetben a standard deviációt (azaz korrigált tapasztalati szórást) értünk alatta, és szórásként hivatkozunk rá, mint ahogyan ez a hétköznapi gyakorlatban is történik.)

- Bizonytalanság egyetlen mért adat esetén $\rightarrow$ méréstechnika bizonytalansága (pl. tömegmérés analitikai vs. táramérlegen).
- Mért érték $\rightarrow$ matematikai művelet(ek) $\rightarrow$ meghatározandó paraméter.
Pl. meghatározandó paraméter a súlyerő (G), mért mennyiség a tömeg (m), melynek bizonytalanságát a mérleg pontossága adja (σ) és a gravitációs gyorsulás (g) pontos értéke ismert. Mekkora lesz a meghatározott súlyerő bizonytalansága (szórása) a tömegmérés bizonytalanságából kifolyólag, ha $G = m \cdot g$ egyenlet alapján számolunk $(G \pm ? = (m \pm \sigma) \cdot g)? \rightarrow$ szórássterjedés összefüggéseinek alkalmazása.
- Sok matematikai átalakítás $\rightarrow$ arányaiban növekvő szórás $\Rightarrow$ méréstervezés (primer adatokból a keresett paraméter meghatározása a lehető legkevesebb átalakításon keresztül).
- Hiba(szórás)terjedés: a származtatott mennyiségek hibájának az alapul szolgáló mennyiség hibájától való függése.

3.2. Alapvető formulák

- Az alábbi táblázat tartalmazza a szórás számítását az alapműveletek és a legfontosabb függvénytranszformációk esetén. Az a jelölés egy konstanssal való műveletet jelez.
- További formulák (pl. trigonometrikus függvényekre) találhatóak a fizikai kémia témájú laboratóriumi gyakorlatok függelékében, pl. a következő linken: http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/index_html_files/fuggelek.pdf
- A formulákat kívülről nem, de alkalmazni tudni kell (összetettebb feladatok részlépése).

művelet vagy függvény	eredmény szórással ($Z \pm \sigma_Z$)	példa
szorzás a -val	$(a \cdot X) \pm (a \cdot \sigma_X)$	$3 \cdot (1,2 \pm 0,3) = (3 \cdot 1,2) \pm (3 \cdot 0,3) = \underline{\underline{3,6 \pm 0,9}}$
összeadás	$(X + Y) \pm \left(\sqrt{\sigma_X^2 + \sigma_Y^2} \right)$	$(2,2 \pm 0,3) + (8,4 \pm 0,5) =$ $= (2,2 + 8,4) \pm \left(\sqrt{0,3^2 + 0,5^2} \right) = \underline{\underline{10,6 \pm 0,6}}$
kivonás	$(X - Y) \pm \left(\sqrt{\sigma_X^2 + \sigma_Y^2} \right)$	$(3,2 \pm 0,3) - (2,4 \pm 0,5) =$ $= (3,2 - 2,4) \pm \left(\sqrt{0,3^2 + 0,5^2} \right) = \underline{\underline{0,8 \pm 0,6}}$
szorzás	$(X \cdot Y) \pm \left(\sqrt{Y^2 \cdot \sigma_X^2 + X^2 \cdot \sigma_Y^2} \right)$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot (8,4 \pm 1,0) =$ $= (2,2 \cdot 8,4) \pm \left(\sqrt{8,4^2 \cdot 0,2^2 + 2,2^2 \cdot 1,0^2} \right) = \underline{\underline{18,5 \pm 2,8}}$
osztás	$\left(\frac{X}{Y} \right) \pm \left(\sqrt{\frac{Y^2 \cdot \sigma_X^2 + X^2 \cdot \sigma_Y^2}{Y^4}} \right)$	$(22,0 \pm 2,0) / (8,4 \pm 1,0) =$ $= \frac{22,0}{8,4} \pm \left(\sqrt{\frac{8,4^2 \cdot 2,0^2 + 22,0^2 \cdot 1,0^2}{8,4^4}} \right) = \underline{\underline{2,6 \pm 0,4}}$
reciprok	$\left(\frac{1}{X} \right) \pm \left(\frac{\sigma_X}{X^2} \right)$	$\frac{1}{(0,44 \pm 0,12)} = \left(\frac{1}{0,44} \right) \pm \left(\frac{0,12}{0,44^2} \right) = \underline{\underline{2,3 \pm 0,6}}$
hatványozás	$(X^a) \pm (a \cdot \sigma_X \cdot X^{a-1})$	$(3,0 \pm 0,5)^{1,2} = (3,0^{1,2}) \pm (1,2 \cdot 0,5 \cdot 3,0^{1,2-1}) = \underline{\underline{3,7 \pm 0,7}}$
exponenciális függvények	$(e^X) \pm (\sigma_X \cdot e^X)$	$e^{2,0 \pm 0,5} = (e^{2,0}) \pm (0,5 \cdot e^{2,0}) = \underline{\underline{7,4 \pm 3,7}}$
logaritmus függvények	$(10^X) \pm (\ln(10) \cdot \sigma_X \cdot 10^X)$	$10^{1,3 \pm 0,1} = (10^{1,3}) \pm (2,3 \cdot 0,1 \cdot 10^{1,3}) = \underline{\underline{20 \pm 5}}$
logaritmus	$(\ln X) \pm \left(\frac{\sigma_X}{X} \right)$	$\ln(2,0 \pm 0,1) = (\ln(2,0)) \pm \left(\frac{0,1}{2,0} \right) = \underline{\underline{0,69 \pm 0,05}}$
függvények	$(\lg X) \pm \left(\frac{\sigma_X}{\ln(10) \cdot X} \right)$	$\lg(20 \pm 10) = (\lg(20)) \pm \left(\frac{10}{2,3 \cdot 20} \right) = \underline{\underline{1,3 \pm 0,2}}$

3.3. Feladatok

-  Excel használatával számítsuk ki a következő táblázat egy-egy cellájában megadott kifejezések értékeit és azok szórását. Egy-egy kifejezés számolását bontsuk részlépésekre a matematikai műveleti sorrendnek megfelelően, és tüntessük fel ezen részlépések eredményét is.

$\ln((2,00 \pm 0,02) \cdot 10^{12})$	$10^{2 \cdot (-7,00 \pm 0,01)}$	$(2,00 \pm 0,01)^6$
$\lg(4,00 \pm 0,04) - \frac{1,00 \pm 0,01}{(2,00 \pm 0,02)^2}$	$\ln((2,000 \pm 0,002) \cdot 10^6)$	$\frac{2}{2,00 \pm 0,02}$

2.   Az általános kémiai laborgyakorlaton egy vizes sóoldat összetételét a sűrűségének mérésével szeretnénk megvizsgálni. A sűrűségét többször mérve a következő értékeket kaptuk: 1,425; 1,479; 1,422; 1,429; 1,421; 1,424; 1,422; 1,423 és 1,421 g/cm³.
- Ábrázoljuk az adatsort egy pontdiagramon, hogy eldönthessük, van-e kiugró érték, illetve hogy az adatok nem mutatnak-e valamilyen trendet? A kiugró érték(ek)et hagyjuk el a további számolások során. Ügyeljünk a megfelelő számú értékes jegy és a mértékegységek használatára!
 - Amennyiben trendszerű változás nem látható, számoljuk ki az oldat sűrűségének legvalószínűbb értékét és annak korrigált tapasztalati szórását.
 - A sűrűség legvalószínűbb értékének és korrigált tapasztalati szórásának segítségével, valamint a szórásterjedés szabályainak figyelembevételével, számítsuk ki 200 g sóoldat térfogatát és annak szórását.
3.   Egy Cu(II) oldat elnyelési maximumát 9 különböző spektrum alapján a következő értékeként határoztuk meg: 818,3; 818,2; 818,3; 817,5; 818,1; 818,2; 818,5; 818,4 és 818,3 nm.
- Ábrázoljuk az adatsort egy pontdiagramon, hogy eldönthessük, van-e kiugró érték, illetve hogy az adatok nem mutatnak-e valamilyen trendet? A kiugró érték(ek)et hagyjuk el a további számolások során. Ügyeljünk a megfelelő számú értékes jegy és a mértékegységek használatára!
 - Amennyiben trendszerű változás nem látható, számoljuk ki az abszorpciós maximum hullámhosszának legvalószínűbb értékét és annak korrigált tapasztalati szórását.
 - A meghatározott hullámhosszból és annak szórásából, valamint a szórásterjedés szabályainak figyelembevételével, számítsuk ki az abszorpciós maximum helyét hullámszámként is megadva, cm⁻¹ mértékegységben, a hullámszám(1/cm) = 1 · 10⁷/hullámhossz(nm) összefüggés segítségével.
4.  Mekkora a hidroxidion koncentrációja, valamint annak szórása egy (0,00103 ± 0,00002) M sósav oldatban, ha a vízionszorzat negatív logaritmus $pK_v = 13,76 \pm 0,03$ az adott hőmérsékleten?
5.   Egy IUPAC adatbázisban az alábbi táblázatban összefoglalt adatok szerepelnek a vízionszorzat negatív logaritmusára különböző mérésekből 25°C-on, azonos egyéb körülmények között. Az egyes sorokra meghatározott pK_v adatok és azok szórása alapján számoljuk ki a K_v értékeket és azok szórását!

NaCl oldataiban	13,75	13,72	13,74	13,69	13,70	
NaClO ₄ oldataiban	13,75	13,77	13,87	13,75	14,08	13,76

6.   Az oxálsav első (K_{d1}) és második (K_{d2}) savi disszociációs állandóját pH-metriás titrálásokból határoztuk meg, és a következő eredményeket kaptuk: $pK_{d1} = 0,92 \pm 0,03$, valamint $pK_{d2} = 3,57 \pm 0,05$, ahol a pH definíciójához hasonlóan $pX = -\lg X$.
- Határozzuk meg K_{d1} és K_{d2} értékeit a szórásaikkal együtt, vigyázva arra, hogy megfelelő számú értékes jegye(ke)t adjunk meg!
 - Számoljuk ki a stabilitási szorzatok ($\beta_1 = 1/K_{d2}$ és $\beta_2 = 1/(K_{d1} \cdot K_{d2})$), valamint a tízes alapú logaritmusaik számértékét és szórását!

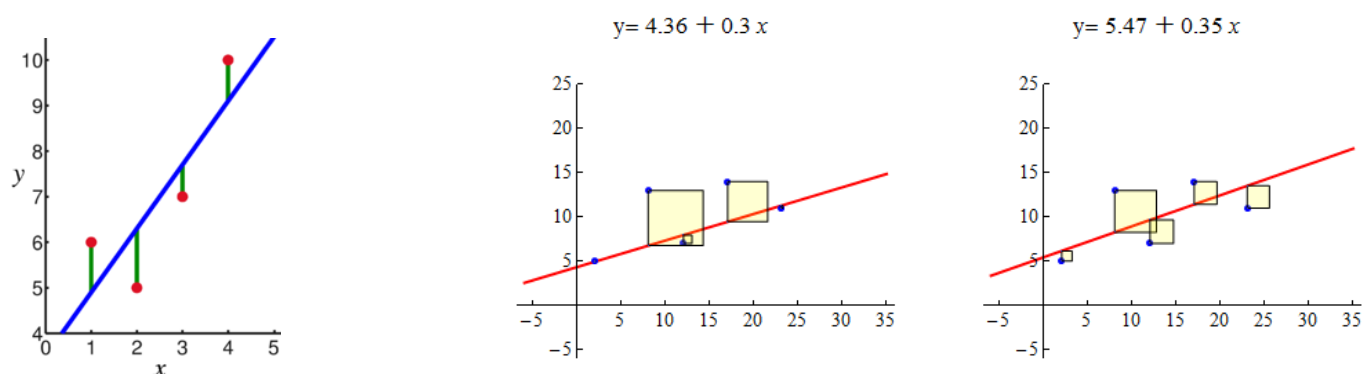
7.   A malonsav első (K_{d1}) és második (K_{d2}) savi disszociációs állandóját pH-metriás titrálásokból határoztuk meg, és a következő eredményeket kaptuk: $pK_{d1} = 2,573 \pm 0,011$, valamint $pK_{d2} = 4,958 \pm 0,006$, ahol a pH definíciójához hasonlóan $pX = -\lg X$.
- (a) Határozzuk meg K_{d1} és K_{d2} értékeit a szórásaikkal együtt, vigyázva arra, hogy megfelelő számú értékes jegye(ke)t adjuk meg!
- (b) Számoljuk ki a stabilitási szorzatok ($\beta_1 = 1/K_{d2}$ és $\beta_2 = 1/(K_{d1} \cdot K_{d2})$), valamint a tízes alapú logaritmusaik számértékét és szórását!
8.   Egy elsőrendű reakciót ($A \xrightarrow{k} C$, $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$) hétszer megismételve, a reakciót mindig a 120-adik másodpercben befagyasztva, majd mintát véve az elegyből meghatároztuk a reaktáns koncentrációját. A következő értékeket kaptuk: 0,0289; 0,0278; 0,0280; 0,0286; 0,0285; 0,0291 és 0,0288 M. A kezdeti koncentráció minden esetben 0,0671 M volt. Számoljuk ki a reakció sebességi együtthatóját és szórását úgy, hogy az ismételt koncentráció adatok korrigált empirikus (tapasztalati) szórását használjuk a szórásterjedés számításának kezdőértékeként!

4. Egyenes illesztése és statisztikai jellemzése (Excel)

4.1. Alapfogalmak

4.1.1. Egyenesillesztés elve

- Lineáris regresszió / lineáris paraméterbecslés (lásd 4. ábra, bal oldal).
- $y = a \cdot x$ és $y = a \cdot x + b$ egyenletek $\rightarrow$ Következik a mérés elvéből, hogy $x = 0$ -ban y egy előre ismert érték? Pl., $A = \varepsilon c \ell$ esetén $A - c$ függvényre $x = 0$ -ban $y = 0$.
- Legkisebb négyzetek módszere $\rightarrow$ eltérés négyzetösszeg (SQ Excel-függvény, lásd 2.1.3. fejezet) minimalizálása (lásd 4. ábra, jobb oldal); nem csak egyenesillesztéskor (polinom, exponenciális, stb.)! *Általános Kémia laborgyakorlaton mm-papíron történő illesztéskor: Úgy húzzák be az egyenest, hogy az összes mérési pont között, azokhoz a lehető legközelebb haladjon el!*



4. ábra. **Bal oldal:** Lineáris regresszió: mért értékek (piros kör), feltételezett függvénykapcsolat (kék egyenes), és a köztük levő véletlen eloszlású eltérés (zöld összekötő). **Jobb oldal:** Lineáris paraméterbecslés legkisebb négyzetek módszerével; rossz (bal) és jó (jobb) illesztés.

4.1.2. Excel trendvonal

- *Csak illusztrációra!* Megadott függvénykapcsolat alapján mérési adatokból ábra készítése (minden adat ábrázolandó, de nem minden adat illesztendő!) $\rightarrow$ lineáris trendvonal.
 - Paraméterbecslést megelőző ábrakészítés haszna
 - * Függő és független változó helyes azonosításának ellenőrzése
 - * Adatok között potenciálisan fennálló lineáris függvénykapcsolat vizuális mérlegelése
 - * Felismert trendbe nem illeszkedő mérési adatok azonosítása
 - Függő & független változók azonosítása: Pl.: Ha egy A anyag $A \rightarrow B + C$ séma szerint elsőrendű reakcióban bomlik, akkor az integrált sebességi egyenlet $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$ alakú. A mért $[A]_t - t$ adatpárokból $[A]_0$ és k illesztendő paraméterek többféleképpen is meghatározhatók. Amennyiben lineáris paraméterbecslés a cél, vegyük az egyenlet mindkét oldalának természetes alapú logaritmusát

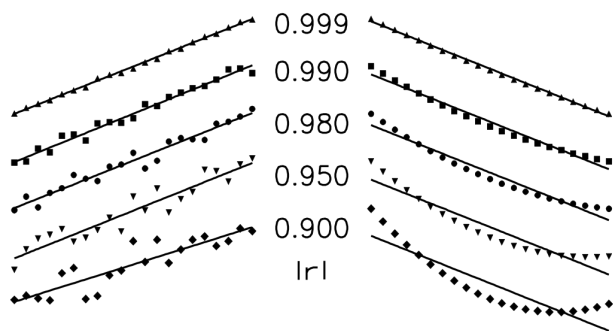
$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (1)$$

Ezt követően (minden egyéb illesztendő egyenlet esetén is) az a feladat, hogy az egyenes

$$y = a \cdot x + b \quad (2)$$

általános egyenletének megfelelően azonosítsuk az egyes paramétereket és változókat.

- * A valós mérés során t halad előre (ha tetszik, mi hagyjuk telni, azaz önkényesen tudjuk változtatni) és ennek következtében $[A]_t$ változik, azaz az (1) egyenletben t a független és $\ln[A]_t$ a függő változó.
 - * A (2) egyenletben a független változónak (x) szorzótényezője van (a), mely az (1) egyenlet szerint $-k$ (negatív előjel!).
 - * Végül a (2) egyenlet szerinti additív tag (b) megfelelője az (1) egyenletben $\ln[A]_0$.
 - * Ezen logikát követve bármely (linearizálható) egyenlet esetén azonosíthatjuk a változókat és az illesztendő paramétereket még akkor is, ha azok összetettebb matematikai kifejezések.
- Adatsorra legjobban illeszkedő egyenes kirajzolása, illesztett paraméterek kiírására (meredekség, tengelymetszet, determinációs együttható) $\rightarrow$ probléma: nincsenek statisztikai adatok.
 - További opció: egyparaméteres illesztés $\rightarrow$ tengelymetszet értékének önkényes rögzítése (0 vagy attól eltérő).
 - Korrelációs (r) & determinációs együttható (R^2) értelmezése
 - Korrelációs együttható (r): Azt fejezi ki, hogy az egyenes – mint modell – milyen mértékben képes leírni az (x_i, y_i) adatkéntek összefüggését, így az illeszkedés mértékének egyik mérőszáma. Másképp fogalmazva r azt mondja meg, hogy milyen erős a lineáris kapcsolat a függő (y) és független (x) változók adatai között. Minél közelebb van $|r|$ értéke egyhez, annál valószínűbb a lineáris kapcsolat. *Ezt a paramétert KBSc-s laboratóriumi gyakorlatokon nem számoljuk, feltételezzük, hogy az elméleti lineáris kapcsolat valóban fennáll.*
 - Determinációs együttható (R^2): Az R^2 számítási módja és a kapott érték értelmezése az illesztett függvény fajtájától (egyenes, exponenciális stb.) és a független változók számától is függ. *KBSc-s laboratóriumi gyakorlatokon egyváltozós (x), és egy- (meredekség) vagy kétparaméteres (meredekség, tengelymetszet) egyenesillesztést hajtunk végre. Ekkor $R^2 = r^2$. A determinációs együttható nem azt mutatja meg, hogy az egyenes mennyire jól írja le az adatsorban észlelt trendet, hanem azt számszerűsíti, hogy az illesztett egyenes körül milyen mértékben szórnak a mért adatok. Amennyiben az adatsor valóban lineáris trendet követ, az 1-hez minél közelebbi R^2 egyre kisebb szórással terhelt mérést tükröz.*
 - Az adatsor illesztéshez használt függvény megfelelősége, és az adatsor linearitásának mértéke közötti különbséget szemlélteti az 5. ábra. Látható, hogy egy adott R^2 értékhez két teljesen különböző illesztés is rendelhető. A bal oldali pontseregek valóban lineáris trendet követnek így R^2 értékének 1-hez közeli volta az adatsor kis szórását mutatja. Ezzel szemben a jobb oldali pontseregekre történő egyenesillesztés teljesen helytelen, noha ugyanazon R^2 értékeket eredményezi. *Végeredményben R^2 csak akkor jelent az egyenes illeszkedésére, vagy az adatsor szórására nézve hasznos információt, ha az illesztett trend valóban lineáris. Az R^2 1-hez közeli értéke önmagában nem jelenti, hogy az adatsort lineáris trend jellemzi.*



5. ábra. A korrelációs együttható abszolút értékének ($|r|$) szemléltetése. **Bal oldal:** normális eloszlású hibával terhelt adatok; **jobb oldal:** szisztematikus görbülettel rendelkező adatsorok. Ezen illesztések esetén $R^2 = r^2$, az ábra értelmezésekor nem jelent változást, hogy $|r|$ és nem R^2 került feltüntetésre.

4.1.3. Lineáris regresszió/paraméterbecslés Excelben

- Excel-függvény: *LIN.ILL*
- Tömbfüggvény → bemeneti & válaszártékek több cellában; jóváhagyáskor: CTRL+SHIFT+ ENTER
KBSc-s laborgyakorlatokon egyváltozós (x), és egy- (meredekség) vagy kétparaméteres (meredekség, tengelymetszet) egyenesillesztéskor: 2 (oszlop) × 5 (sor) cellából álló tömb kijelölése és a következő parancs begépelése:

$$= \text{LIN.ILL}(\text{ismert_y}; \text{ismert_x}; \text{konstans}; \text{stat}),$$

majd CTRL+SHIFT+ENTER billentyűkombináció.

- *ismert_y; ismert_x* → függő (y) és független(x) változókat tartalmazó cellák kijelölése (rossz mérési adatokat is tartalmazó adatsor esetén illesztendő adatként új cellákba másolása).
- *konstans* → értéke 1 / IGAZ: paraméterbecslés során a tengelymetszet (b) értéke meghatározásra kerül; értéke 0 / HAMIS: paraméterbecslés során a tengelymetszet (b) értéke 0 és az illesztés $y = a \cdot x$ egyenlet alapján történik (mérés elve a meghatározó, pl. oldat abszorbanciája $c = 0$ oldott anyag koncentrációjánál).
- *stat* → célszerű értéke 1 (különben a függvény nem számolja a kívánt statisztikai adatokat).
- *LIN.ILL*-el meghatározott statisztikai adatok a tömbfüggvény kiíratási formátumának megfelelően:

	1	2
1	meredekség	tengelymetszet
2	meredekség standard hibája	tengelymetszet standard hibája
3	R²	<i>KBSc gyakorlaton nem releváns</i>
4	<i>KBSc gyakorlaton nem releváns</i>	szabadsági fokok száma
5	<i>KBSc gyakorlaton nem releváns</i>	<i>KBSc gyakorlaton nem releváns</i>

- Szabadsági fokok száma (S_z) → egymástól független mérési adatok esetén $S_z = N - P$, ahol N az adatok száma és P a meghatározandó paraméterek száma.
- Standard hiba ($\neq$ szórás; statisztikai szempontból releváns kérdés – mintázás minőségére vonatkozik)
 - * Standard hiba: Teljes statisztikai sokaságból részmintát veszünk. A vizsgált részminta esetén kapott algebrai átlag várhatóan milyen messze van a teljes statisztikai sokaságra vonatkozó átlagtól.
 - * Szórás: A vizsgált minta elemeinek az átlagtól való eltérése.
- Kapcsolatuk: szórás (σ) = $\sqrt{\text{szabadsági fok} \cdot \text{standard hiba}}$
- Későbbi tanulmányokhoz: a *LIN.ILL* más függvényekkel együtt való használatával lineáris ismeretlen paraméterekkel rendelkező, más típusú (pl. logaritmikus, polinomiális, exponenciális és hatványsor-) modellek statisztikái is kiszámolhatók.
- *Megjegyzés:* Az MS Office 365 Excel verziótól a *LIN.ILL* (és a többi tömbfüggvény is) megadható lineáris egyenletként, azaz nem kell előre kijelölni egy tömböt. Az Excel automatikusan lefoglalja a megfelelő számú cellát, s nem kell a CTRL+SHIFT+ENTER billentyűkombináció sem, elég az ENTER. A kompatibilitás miatt a fentebb leírt régi módszer továbbra is működik.

4.2. Feladatok megoldásának részlépései

1. A függő (y) és a független (x) változók azonosítása a linearizált egyenlet és a szöveg alapján.
2. Az illesztendő paraméter(ek) (meredekség, tengelymetszet) azonosítása a linearizált egyenlet és a szöveg alapján.
3. Amennyiben a mérési adatok nem közvetlenül egyeznek meg az azonosított függő (y) és független (x) változókkal, úgy ezeket külön oszlopokban ki kell számítani a rendelkezésre álló mérési adatokból.
4. Amikor a függő (y) és független (x) változókat tartalmazó adatsorok (oszlopok) már rendelkezésre állnak, egy ábrát kell készíteni a linearizált egyenletnek megfelelően. Az ábra ekkor tartalmazza az összes mérési adat alapján meghatározott ábrázolandó adatpárt. Az ábra alapján azonosítani kell a trendet nem követő, *kiugró* adatpárokat, melyeket az illesztéshez nem szabad figyelembe venni.
5. Az illesztendő (*kiugró* adatokat már nem tartalmazó) adatpárokat célszerű új oszlopokba is átmásolni, majd az előbbieken készített ábrán feltüntetni (a *kiugró* adatokat is tartalmazó adatsor mellett). Az ábrán meg kell adni, hogy melyik jelölő melyik adatsorhoz tartozik (jelmagyarázat). Az ábrán a trendvonalat az illesztendő adatokat tartalmazó adatsorra kell felvenni.
6. Az illesztendő adatokat tartalmazó oszlopok segítségével lineáris paraméterbecslést kell végrehajtani a *LIN.ILL* Excel-függvénnyel. Az elkészített ábrán kapott trendvonal és a *LIN.ILL*-ből kapott illesztési paraméterek összehasonlítása segíti annak megítélését, hogy mindent megfelelően hajtottunk-e végre.
7. Ellenőrizni kell, hogy mind az adatokat tartalmazó oszlopok, mind a készített ábra tudományos minőségű, érthető, és tartalmazza a szükséges magyarázatokat, mértékegységeket.
8. A *LIN.ILL*-ből kapott standard hibák alapján ki kell számítani a szórásokat (tengelymetszet, meredekség).
9. A linearizált egyenletnek és a szövegnek megfelelően további számítások elvégzésére lehet szükség, hogy az illesztett paraméterektől eljussunk a meghatározni kívánt mennyiségekig. Ügyeljünk arra, hogy potenciálisan mind az illesztések, mind a számítások során dimenzióval rendelkező mennyiségekkel dolgozunk, mely meghatározza a végeredmény mértékegységét is.
10. Ha a feladat kéri, figyelembe kell venni a megfelelő szórásterjedéssel kapcsolatos összefüggéseket is.

4.3. Feladatok

1.   Egy színes anyag oldatainak abszorbanciája (A) az $A = \text{állandó} \cdot c$ összefüggés szerint függ a színes anyag moláris koncentrációjától (c). Mekkora lenne a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es oldat abszorbanciája és annak szórása, ha a következő adatokat mértük:

$c \text{ (mmol/dm}^3\text{)}$	0,096	0,192	0,288	0,384	0,480	0,576	0,672	0,768	0,864	0,960
A	0,109	0,197	0,290	0,412	0,484	0,591	0,674	0,776	0,863	0,964

2.   Egy vizes sósavoldat ($V_{\text{HCl}} = 30,00 \text{ cm}^3$, $c_{\text{HCl}} \approx 0,01 \text{ M}$) pontos koncentrációját konduktometriás titrálassal szeretnénk meghatározni. A sósavoldathoz bürettából pontosan ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot ($c_{\text{NaOH}} = 0,100 \text{ M}$) csepegtettünk és mértük az elegy vezetésének (G) változását. A mérési adatokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

- (a) Készítsük el a $G - V_{\text{NaOH fogyás}}$ ábrát. A reakcióelegy vezetése eleinte csökken, mert a semlegesítési reakcióban víz keletkezik és így a töltéssel rendelkező részecskék száma csökken. Az ekvivalenciaponton túlhaladva a vezetés ismét nő a feleslegben levő NaOH disszociációjából származó ionok miatt.

- (b) Határozzuk meg az ekvivalenciapontot és annak szórását a lineáris trendet mutató tartományokra illesztett egyenesek metszéspontjaként. A metszéspontban a függvényértékek egyenlők ($f_1(x) = f_2(x)$), vagyis $m_1 \cdot x + tm_1 = m_2 \cdot x + tm_2$, ahol m és tm a meredekség és a tengelymetszet.
- (c) A metszésponthoz tartozó mérőoldatfogyás ismeretében számítsuk ki a sósavoldat koncentrációját és annak bizonytalanságát.

$V_{\text{NaOH fogyás}} / \text{cm}^3$	G / mS	$V_{\text{NaOH fogyás}} / \text{cm}^3$	G / mS
0,00	4,02	3,60	1,52
0,40	3,53	4,00	1,73
0,80	3,17	4,40	1,96
1,20	2,92	4,80	2,17
1,60	2,25	5,20	2,42
2,00	1,88	5,60	2,62
2,40	1,49	6,00	2,62
2,80	1,11	6,40	3,03
3,20	1,23		

3.   Egy vizes foszforsavoldat ($V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10,00 \text{ cm}^3$) pontos koncentrációját pH-potenciometriás titrálással szeretnénk meghatározni. A foszforsavoldathoz bürettából pontosan ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot ($c_{\text{NaOH}} = 0,1017 \text{ M}$) csepegtettünk és mértük az elegy pH-jának változását. A mérési adatokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

$V_{\text{NaOH fogyás}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH fogyás}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH fogyás}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH fogyás}} / \text{cm}^3$	pH
0,00	2,50	4,40	3,34	6,80	6,57	10,40	9,68
0,50	2,51	4,60	3,52	7,00	6,63	10,60	9,97
1,00	2,53	4,80	3,88	7,50	6,81	10,80	10,19
1,50	2,60	5,00	4,99	8,00	6,99	11,00	10,35
2,00	2,65	5,20	5,59	8,50	7,18	11,20	10,47
2,50	2,73	5,40	5,85	9,00	7,41	11,40	10,56
3,00	2,82	5,60	6,02	9,50	7,76	12,00	10,76
3,50	2,94	5,80	6,15	9,60	7,87	12,50	10,88
3,60	2,94	6,00	6,25	9,70	7,99	13,00	10,97
3,80	3,04	6,20	6,34	9,80	8,15	13,50	11,06
4,00	3,11	6,40	6,42	10,00	8,64	14,00	11,11
4,20	3,21	6,60	6,49	10,20	9,24	14,50	11,17

- (a) A titrálás ekvivalenciapontjának grafikus meghatározásához készítsük el a pH – $V_{\text{NaOH fogyás}}$ ábrát, majd illesszünk egyeneseket a görbe közel vízszintes (3 db) és közel függőleges (2 db) szakaszaira. (A táblázat adatai közötti vízszintes vonalak az egyes tartományok tagolódását szemléltetik, de nem közvetlenül egyeznek meg az egyenesillesztéshez használandó pontokkal!)
- (b) Határozzuk meg az egyenesek metszéspontjait és azok szórását! A metszéspontban a függvényértékek egyenlők ($f_1(x) = f_2(x)$), vagyis $m_1 \cdot x + tm_1 = m_2 \cdot x + tm_2$, ahol m és tm a meredekség és a tengelymetszet.

- (c) Az egyenesek metszéspontjaihoz (4 db) tartozó fogyásértékek páronkénti (első, illetve utolsó két) átlagolásával határozzuk meg a titrálás ekvivalenciapontjainak helyét (V_1 és V_2) és szórását, majd ezekből számítsuk ki a H_3PO_4 oldat koncentrációját; a két koncentrációértéket átlagoljuk és adjuk meg a végeredmény szórását is. A sztöchiometriai számolás során vegyük figyelembe, hogy az első ekvivalenciapontig a foszforsav egy, a második ekvivalenciapontig a foszforsav két protonját titráltuk meg.

4.   Egy malachitzöld indikátoroldat koncentrációját szeretnénk meghatározni. Ennek érdekében készítettünk egy ismert koncentrációjú oldatsorozatot és 560 nm-es hullámhosszon megmértük az oldatok abszorbanciáit (A), melyet az alábbi táblázatban foglaltunk össze. Ezután megmértük az ismeretlen koncentrációjú oldat abszorbanciáját is, ami 0,574-nek adódott. A Lambert–Beer-törvény értelmében ($A = \epsilon \cdot c \cdot \ell$, ahol ϵ az egységnyi koncentrációjú oldat abszorbanciája és ℓ az optikai úthossz) a koncentráció egyenesen arányos az abszorbanciával. Számoljuk ki az ismeretlen oldat koncentrációját, és annak szórását!

c/M	A	c/M	A
$2,046 \times 10^{-5}$	0,273	$3,837 \times 10^{-5}$	0,550
$2,302 \times 10^{-5}$	0,319	$4,092 \times 10^{-5}$	0,581
$2,558 \times 10^{-5}$	0,358	$4,348 \times 10^{-5}$	0,609
$2,814 \times 10^{-5}$	0,400	$4,860 \times 10^{-5}$	0,674
$3,069 \times 10^{-5}$	0,444	$5,371 \times 10^{-5}$	0,738
$3,325 \times 10^{-5}$	0,484	$5,883 \times 10^{-5}$	0,801
$3,581 \times 10^{-5}$	0,511	$6,394 \times 10^{-5}$	0,875

5.   Egy elsőrendű reakció sebességi együtthatóját (k) meghatároztuk különböző hőmérsékleteken.

Az alábbi mérési adatok segítségével számítsuk ki az Arrhenius-egyenlet $\left(k = \mathcal{A} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)$ alapján a reakció aktiválási energiáját (E_a) és a preexponenciális együttható ($\mathcal{A}$) értékét, illetve ezek szórását! Az illesztést a fenti egyenlet linearizált alakja $\left(\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \mathcal{A}\right)$ segítségével végezzük, ahol T a termodinamikai hőmérséklet.

$T/^\circ\text{C}$	2,5	7,5	13,8	16,9	22,0	28,8	32,7	38,7	42,6	47,4
k/s^{-1}	350	420	710	1100	1300	2800	9800	4400	5600	7700

6.   Egy anyag elsőrendű kinetika szerint bomlik, miközben 1 : 1 sztöchiometriai arányban gáz halmazállapotú termék képződik. A fejlődő gáz térfogatát két különböző hőmérsékleten mérve az alábbi táblázatban összefoglalt adatokat kaptuk. Az elsőrendű kinetikából következik, hogy a $\ln(V_\infty - V) = \ln(V_\infty - V_0) - k \cdot t$ linearizált összefüggés írja le az adatokat.

- (a) Egyenes illesztésével határozzuk meg az elsőrendű sebességi együttható értékét a szórásával együtt mind a két hőmérsékleten!
- (b) Számoljuk ki, hogy a különböző hőmérsékleteken melyik időpillanatban éri el a fejlődő gáz térfogata a $30,0 \text{ cm}^3$ -t! Az időpont szórását is adjuk meg a megfelelő szórásterjedés figyelembevételével!

- (c) A számolt sebességi együtthatók és a megadott hőmérsékletek felhasználásával határozzuk meg a reakció aktiválási energiáját, valamint annak szórását! Ehhez használjuk az Arrhenius-egyenlet következő alakját és vegyük figyelembe a megfelelő szórásterjedést: $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$.

T / °C	37,7				46,1			
V _∞ / cm ³	36,3				38,0			
	t / s	V / cm ³	t / s	V / cm ³	t / s	V / cm ³	t / s	V / cm ³
	0	0,0	1041	8,5	0	0,0	295	8,5
	34	0,5	1103	9,0	13	0,5	309	9,0
	77	1,0	1175	9,5	31	1,0	349	10,0
	125	1,5	1246	10,0	40	1,5	397	11,0
	204	2,0	1323	10,5	60	2,0	444	12,0
	268	2,5	1470	11,5	79	2,5	490	13,0
	328	3,0	1646	12,5	94	3,0	541	14,0
	393	3,5	1796	13,5	105	3,5	582	15,0
	459	4,0	1966	14,5	122	4,0	642	16,0
	522	4,5	2113	15,5	144	4,5	692	17,0
	583	5,0	2251	16,5	160	5,0	752	18,0
	649	5,5	2617	19,0	178	5,5	820	19,0
	712	6,0			196	6,0	885	20,0
	784	6,5			214	6,5	958	21,0
	846	7,0			232	7,0	1034	22,0
	911	7,5			253	7,5	1110	23,0
	980	8,0			271	8,0	1200	24,0

7.   Az általános kémiai laborgyakorlaton 5 hallgató a tiokénsav savas közegű bomlásának hőmérsékletfüggését tanulmányozta. Az oldatok opalizálásának kezdetéhez szükséges időt (Δt) mérték állandó nátrium-tioszulfát (c), valamint állandó sav koncentráció mellett, de különböző hőmérsékleteken. A mérési eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

Feltételezve, hogy a bomlás elsőrendű kinetika szerint játszódik le, a reakció sebességi együtthatójának (k) hőmérsékletfüggését az Arrhenius-egyenlet $\left(k = \mathcal{A} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \right)$ adja meg, amelyben a jelölések

a reakció aktiválási energiáját (E_a), a preexponenciális együttható értékét ($\mathcal{A}$), az abszolút hőmérsékletet (T) és az egyetemes gázállandót (R) jelentik. Ha feltételezzük, hogy a tiokénsav koncentrációjának változása (Δc) minden kísérletben azonos az opalizálás észleléséig, akkor a sebességi egyenletből a következő közelítő egyenlet adható meg: $\frac{\Delta c}{\Delta t} = -k \cdot c$. Ebből k -t behelyettesítve az Arrhenius-egyenletbe, átalakítás után az

$$\ln \Delta t = \ln \left(-\frac{\Delta c}{c \cdot \mathcal{A}} \right) + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

egyenlethez jutunk, mely egy egyenes egyenlete. A feladat az aktiválási energia és szórásának meghatározása ezen egyenlet segítségével.

T/°C	$\Delta t/s$	T/°C	$\Delta t/s$	T/°C	$\Delta t/s$	T/°C	$\Delta t/s$	T/°C	$\Delta t/s$
12	284	12	340	0	494	0	560	11	337
22,5	177	22,5	220	20	190	23	149	24	173
32	122	32	125	30	133	30	102	31,8	99
41	96	42	75	40	69	40	88	41	73
51	66	52	60	50	60	50	64	50	71

8.  A Daniell-elem elektromotoros erejét a Nernst-egyenlet alapján a következőképpen adhatjuk meg:

$$E_{MF} = \left(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 \right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Az alábbi táblázat az általános kémiai laborgyakorlatok során egy csoport által 23 °C hőmérsékleten mért összes adatot tartalmazza.

- (a) Egyenesillesztéssel határozzuk meg a standard cellapotenciál értékét és szórását. Az egyértelműen hibás mérési adatokat hagyjuk figyelmen kívül.
(b) A meredekség értéke és szórása alapján döntsük el, hogy a meredekség szignifikánsan különbözik-

e az elméleti $\frac{RT}{2F}$ értéktől 68, 95 és 99,5 %-os megbízhatósági szinten?

$[\text{Zn}^{2+}]/\text{M}$	$[\text{Cu}^{2+}]/\text{M}$	E_{MF}/V		
1,0	1,0	1,098	1,102	1,104
	0,5	1,089	1,095	1,098
	0,25	1,082	1,087	1,088
	0,125	1,072	1,097	1,081
1,0	1,0	1,101	1,096	1,104
0,5		1,111	1,103	1,112
0,25		1,116	1,110	1,118
0,125		1,125	1,121	1,126

9.  Egy kristályos kálium-szulfidot tartalmazó vegyszeres üveg feliratán olvashatatlan a kristályvíz sztöchiometriai száma, ezt szeretnénk kísérletileg meghatározni (vagyis x -et a $\text{K}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ képletben). Ehhez az üvegből eltérő tömegű mintákat (m) mindig pontosan 50,00 g vízben oldunk, majd az oldatok fagyáspontját megmérve az alábbi táblázatban összefoglalt kísérleti adatokat kapjuk.

m/g	1,02	1,52	1,99	2,46	3,01	4,00	5,00	5,97	7,11	7,99
$\Delta T_{\text{fagy}}/^\circ\text{C}$	-0,57	-0,83	-1,09	-1,33	-1,64	-2,17	-2,65	-3,16	-3,72	-4,15

Híg oldatokban a fagyáspontcsökkenés a

$$\Delta T_{\text{fagy}} = -i \cdot K_F \cdot \bar{m}_B$$

összefüggés alapján számolható, ahol i egy molekula oldott anyagból származó ionok száma disszociáció esetén (értéke K_2S -re 3), K_F az oldószer krioszkópos állandója (vízre 1,86 °C kg/mol) és $\bar{m}_B$

a Raoult-koncentráció (molalitás). A fenti egyenletbe a konkrét számértékeket behelyettesítve és a linearizálást elvégezve a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{\Delta T_{\text{fagy}}} = -\frac{5513 + 901 \cdot x}{5580} \cdot \frac{1}{m} - \frac{18,02 \cdot x}{5580}.$$

Az egyenletből látszik, hogy a táblázat adatai alapján elvégezve az egyenesillesztést a kristályvizek száma mind a meredekségből, mind a tengelymetszetből meghatározható.

- Határozzuk meg a meredekség és a tengelymetszet értékét, valamint a szórásaikat!
- Mind a meredekségből, mind a tengelymetszetből számítsuk ki x értékét és szórását! Magyarázzuk meg, miért lehet x értékét sokkal pontosabban meghatározni a meredekségből, mint a tengelymetszetből? (Ez a következtetés általános esetben is igaz!)
- A meredekségből kapott x érték és annak szórása alapján döntsük el, hogy 68 %-os megbízhatósági szinten állíthatjuk-e, hogy a kristályvizek száma nem lehet egész szám?

10. Egy amerikai kormányhivatal jelentése szerint, egy szál eladott cigaretta átlagos kátrány és nikotintartalma a következő módon változott 1968 és 1994 között:

év	kátrány (mg/szál)	nikotin (mg/szál)	év	kátrány (mg/szál)	nikotin (mg/szál)	év	kátrány (mg/szál)	nikotin (mg/szál)
1968	21,6	1,35	1977	16,8	1,12	1986	13,4	0,93
1969	20,7	1,38	1978	16,1	1,11	1987	13,3	0,94
1970	20,0	1,31	1979	15,1	1,07	1988	13,3	0,94
1971	20,2	1,32	1980	14,1	1,04	1989	13,1	0,96
1972	19,9	1,39	1981	13,2	0,92	1990	12,5	0,93
1973	19,3	1,32	1982	13,5	0,89	1991	12,6	0,94
1974	18,4	1,24	1983	13,4	0,88	1992	12,4	0,92
1975	18,6	1,21	1984	13,0	0,89	1993	12,4	0,90
1976	18,1	1,16	1985	13,0	0,95	1994	12,1	0,90

Lineárisan változik-e a kátrány és a nikotintartalom az évek teltével? Van-e lineáris összefüggés a kátrány és a nikotintartalom között? Készítsük el az előbbi kérdésekhez tartozó három grafikont, trendvonalakkal megrajzolva, valamint a valóban lineáris összefüggés(ek) esetén a LIN.ILL függvénnnyel is kiszámolva az illesztett egyenes(ek) paramétereit! A kátránytartalom változását leíró adatokra illesztett egyenesek egyenleteinek segítségével becsüljük meg, hogy melyik évben következett be jelentős változás.

5. Nemlineáris paraméterbecslés (Excel)

5.1. Alapfogalmak

- Egyenesillesztéssel megegyező gondolatmenet (adatsor és illesztett függvény közötti eltérésnégyzet-összeg minimalizálása az illesztési paraméterek változtatásával) → nem lineáris a trend
- Relevancia
 - Nem linearizálható egyenletek (pl. van der Waals-egyenlet a p–V diagramhoz)
 - Linearizálás matematikai műveletekkel → szórásterjedés → egyre nagyobb bizonytalansággal terhelt végeredmény.
- Kiinduló paraméterek becslése elsődleges fontosságú (nem konvergáló megoldás; egyenlet kémiai tartalma).
- Excel Solver bővítmény (QtiPlot, Origin).
(Az Excel Solver-ben nem nyerhető ki közvetlenül az illesztett paraméterek hibája és az R^2 !)

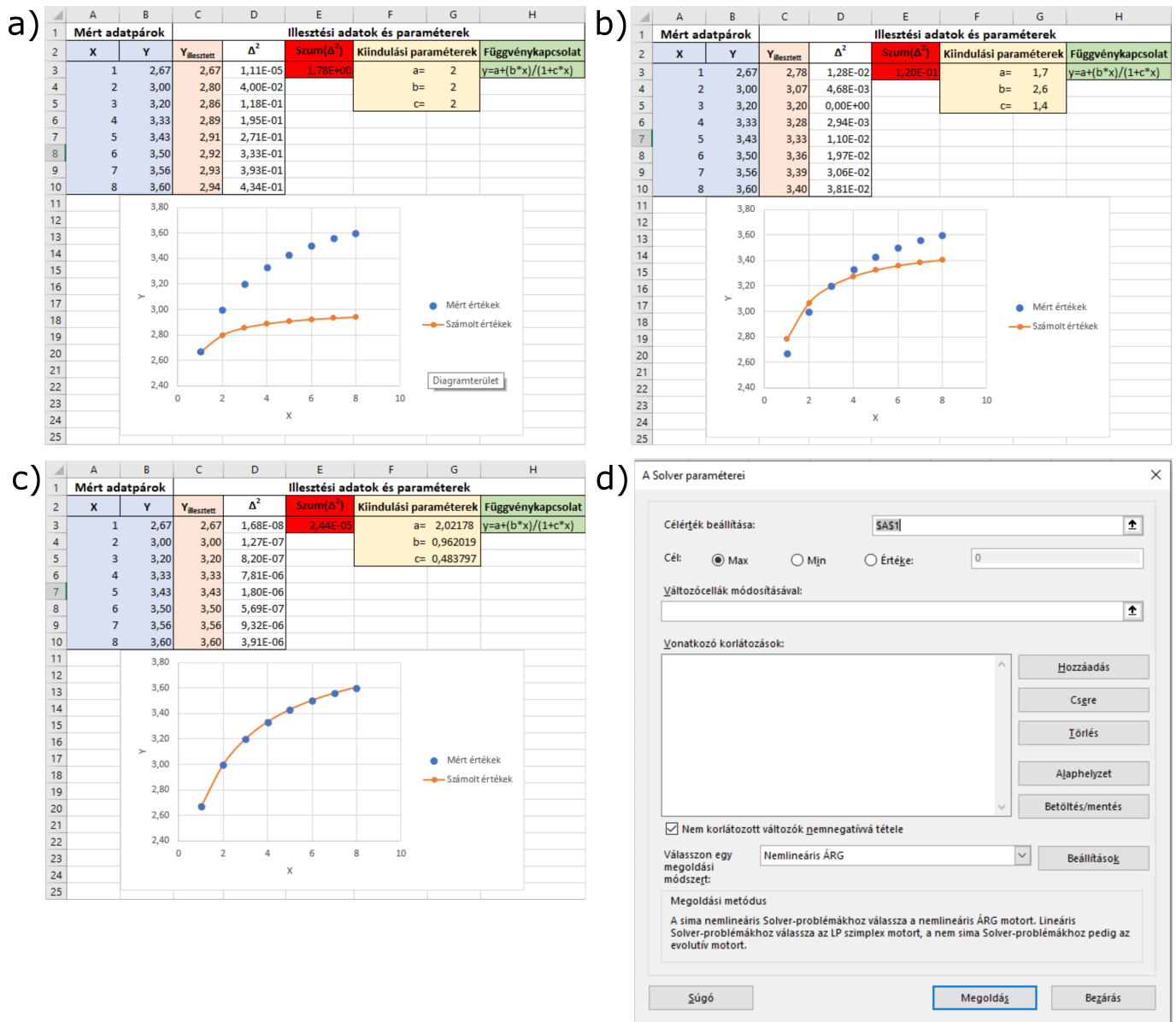
5.2. Excel Solver bővítmény

5.2.1. A bővítmény betöltése

1. Egyéni aktiválás (*Fájl/Beállítások/Bővítmények* → *Kezelés: Excel-bővítmények, Ugrás* → *Solver bővítmény, OK*).
2. *Adatok* panel, utolsó menüpont.

5.2.2. A bővítmény használata

1. A *mért adatpárokat* (illetve szükség esetén az azokból számolható illesztendő mennyiségeket) táblázatba foglaljuk (függő (y) és független (x) változók; 6a ábra A & B oszlopok).
2. A függő (y) és független (x) változók felhasználásával egy ábrát készítünk (diszkrét kék jelölők a 6a ábrán látható diagramon). Noha a paraméterbecslés végrehajtható az ábra elkészítése nélkül is, annak megléte nagyban segíti az eredmények vizuális megítélését.
3. A feladat szövege alapján ismert a *függvénykapcsolat*, aminek a segítségével a *mért adatpárokat* az illesztést végre kell hajtanunk. A *függvénykapcsolatot* a könnyebb átláthatóság kedvéért célszerű feltüntetni a munkalapon is (6a ábra H oszlop).
 - (a) A *függvénykapcsolat* alapján azonosítjuk az *illesztendő paramétereket*; feltüntetjük őket a táblázatban és adunk nekik egy tetszőleges *kiindulási értéket* (6a ábra F & G oszlopok).
 - (b) A *mért adatpárokat* és az *illesztendő paramétereket* tartalmazó cellák megfelelő (abszolút vagy relatív) hivatkozásával beprogramozzuk a függő változó *függvénykapcsolatnak* megfelelően *számolt* értékeit ($Y_{\text{illesztett}}$, 6a C oszlop; jelen példa esetén a C3 cellába a következő kifejezés kerül: $= \$G\$3 + (\$G\$4 * A3) / (1 + \$G\$5 * A3)$, mely egyszerűen kiterjeszthető a C oszlop többi cellájára).
 - (c) Az $Y_{\text{illesztett}}$ értékeket is feltüntetjük az ábrán (folytonos narancssárga vonallal összekötött narancssárga jelölők a 6a ábrán látható diagramon).



6. ábra. Az Excel Solver bővítmény kezelőfelülete és használata.

4. A mért (Y) és a *függvénykapcsolat* alapján számolt ($Y_{\text{illesztett}}$) függő változó értékek különbségének a négyzetét kiszámoljuk minden adatpár esetén (Δ^2 , 6a ábra D oszlop; jelen példa esetén a D3 cellába a következő kifejezés kerül: $= (B3 - C3)^2$, mely egyszerűen kiterjeszthető a D oszlop többi cellájára), majd ezeket összegezzük ($\text{Szum}(\Delta^2)$, 6a ábra E oszlop; jelen példa esetén az E3 cellába a következő kifejezés kerül: $= \text{SZUM}(D3 : D10)$).

A legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásakor az a cél, hogy az így kiszámolt eltérésnégyzet-összeg ($\text{Szum}(\Delta^2)$) értékét minimalizáljuk az illesztendő paraméterek (6a ábra F & G oszlopok) megfelelő módosításával. Az illesztési paraméterek szisztematikus, pusztán kézzel történő módosítása csak nagyon lassan vezetne eredményre, ezért van szükség az Excel Solver által végzett illesztésre.

5. Megnyitjuk a Solver felhasználói felületét az Excel fejlécben az *Adatok* panel utolsó menüpontjára kattintva (6d ábra). A panel kitöltése:

(a) *Célérték beállítása*: $\text{Szum}(\Delta^2)$ értéket tartalmazó cella (E3) behivatkozása.

(b) *Cél*: A legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásakor a cél az eltérésnégyzetösszeg ($\text{Szum}(\Delta^2)$) minimalizálása, így a *Min*-t választjuk.

- (c) *Változócellák módosításával:* Az illesztendő paraméterek kiindulási értékeit tartalmazó cellák (G3 : G5).
- (d) *Vonatkozó korlátozások:* Itt állítható be, ha például egy illesztendő paraméternek felső korlátja van, vagy nem lehet negatív szám a probléma valóságtartalma miatt. (Jelen példában nem szükséges korlátozást megadni.)
- (e) *Válasszon egy megoldási módszert:* Nemlineáris ÁRG (Általános Regressziós Görbe) megfelelő. A választható listában lefelé haladva a módszerek egyre széleskörűbben alkalmazhatók, viszont egyre nagyobb gépigényűek is.
- (f) A *Megoldásra* kattintva az Excel Solver megkísérli a célértékcella ($Szum(\Delta^2)$) minimalizálását az illesztendő paraméterek változtatásával. Ennek két kimenetele lehet:
- Az illesztendő paraméterek kiindulási értékeként megadott értékekből kiindulva a paraméterbecslés sikeresen lefut (ez a ritkább eset). Ekkor az Excel az illesztendő paraméterek celláiban megadja az optimalizált értékeket. Az illesztés jóságáról a korábban készített ábra változása ad információt, azaz ideális esetben a számolt értékek adatsora jó átfedésbe kerül a mért értékekkel (6c ábra G3 : G5 cellák értékei és diszkrét kék jelölőkön áthaladó narancssárga folytonos vonal).
 - Gyakoribb eset, hogy az illesztendő paraméterek kiindulási értékei nem megfelelőek és a megoldás eredményei nem konvergálnak, azaz az Excel Solver nem kap értelmezhető eredményt. Ekkor célszerű bezárni a Solver felhasználói paneljét, és az egyes illesztendő paraméterek nagyságrendjét próbálgatással kell megbecsülni. Azt kell figyelni, hogy a paraméterek manuális változtatásának hatására az illesztett adatokat mutató narancssárga vonal mikor kezd el a mért adatokhoz közelíteni (6a és b ábrák közötti különbség). Ezt a próbálgatást addig kell folytatni, amíg az adott kiinduló értékeket használva az Excel Solver már konvergáló eredményt kap (6c ábra).
Azon függvények illesztésekor, melyek nagyon érzékenyen reagálnak a paraméterek változtatására egy bizonyos tartományon belül, előfordulhat, hogy az Excel Solver által adott eredmény jobb, mint a kiindulási állapot, de az illeszkedés még nem elfogadható. Ilyenkor célszerű a Solvert újra futtatni az előbb megtalált paraméterekkel. Amennyiben ezen paraméterek közelében jobb illeszkedés is elérhető, a Solver meg fogja találni. Amikor az újrafuttatás nem változtat a paramétereken, nem szükséges tovább próbálkozni.
- (g) Egy sikeres paraméterbecslést követően is mindig ellenőrizni kell, hogy noha a mért és az illesztett adatok átfedése megfelelő, az illesztett paraméterek megfelelnek-e a felőlük támasztott valóságtartalom követelményeinek (pl. p–V adatpárok van der Waals-egyenlettel történő illesztésekor nem kapunk-e negatív számot a vonzó kölcsönhatást kifejező paraméterre).

5.3. Feladatok

1. ☹️ Egy elsőrendű reakció sebességi együtthatóját (k) meghatároztuk különböző hőmérsékleteken.

Az alábbi mérési adatok segítségével, az Arrhenius-egyenlet $\left(k = \mathcal{A} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)$ alapján nemlineáris paraméterbecslést végezve határozzuk meg a reakció aktiválási energiáját (E_a) és a preexponenciális együttható értékét ($\mathcal{A}$); T a termodinamikai hőmérséklet.

$T / ^\circ\text{C}$	2,5	7,5	13,8	16,9	22,0	28,8	32,7	38,7	42,6	47,4
k / s^{-1}	350	420	710	1100	1300	2800	9800	4400	5600	7700

2.   Egy szerves kémiai reakcióban a termék szigorúan elsőrendű kinetika szerint képződik. A reakcióelegyből időnként mintát véve meghatároztuk a konverzió százalékos értékét (vagyis az elméletileg várható érték hány százaléka képződött az adott pillanatig), és az alábbiakban összefoglalt adatokat kaptuk. Az elsőrendű kinetika miatt a konverziófok egy adott pillanatban a $\% (t) = \%_{\max} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$ kifejezéssel adható meg, ahol $\%_{\max}$ a konverzió maximális foka és k az elsőrendű sebességi együttható. Nemlineáris illesztéssel határozzuk meg a kifejezésben található két paramétert!

t / perc	5	30	60	120	240	360	1440
%-os konverzió	2	11	22	36	48	56	63

3.  Egy anyag elsőrendű kinetika szerint bomlik, miközben 1 : 1 sztöchiometriai arányban gáz halmazállapotú termék képződik. A fejlődő gáz térfogatát két különböző hőmérsékleten mérve az alábbi táblázatban összefoglalt adatokat kaptuk. Az elsőrendű kinetikából következik, hogy a $V(t) = V_{\infty} + (V_0 - V_{\infty}) \cdot e^{-k \cdot t}$ összefüggés írja le az adatokat.

- (a) Nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg k , V_0 és V_{∞} értékét a különböző hőmérsékleteken. V_0 és V_{∞} illesztésekből kapott értékét hasonlítsuk össze a táblázatban feltüntetett mért adatokkal.
- (b) Számoljuk ki, hogy a különböző hőmérsékleteken melyik időpillanatban éri el a fejlődő gáz térfogata a $30,0 \text{ cm}^3$ -t.
- (c) A meghatározott sebességi együtthatók és a megadott hőmérsékletek felhasználásával határozzuk meg a reakció aktiválási energiáját az Arrhenius-egyenlet következő alakját használva:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

$T / ^\circ\text{C}$	37,7				46,1			
V_{∞} / cm^3	36,3				38,0			
	t/s	V / cm^3	t/s	V / cm^3	t/s	V / cm^3	t/s	V / cm^3
	0	0,0	1041	8,5	0	0,0	295	8,5
	34	0,5	1103	9,0	13	0,5	309	9,0
	77	1,0	1175	9,5	31	1,0	349	10,0
	125	1,5	1246	10,0	40	1,5	397	11,0
	204	2,0	1323	10,5	60	2,0	444	12,0
	268	2,5	1470	11,5	79	2,5	490	13,0
	328	3,0	1646	12,5	94	3,0	541	14,0
	393	3,5	1796	13,5	105	3,5	582	15,0
	459	4,0	1966	14,5	122	4,0	642	16,0
	522	4,5	2113	15,5	144	4,5	692	17,0
	583	5,0	2251	16,5	160	5,0	752	18,0
	649	5,5	2617	19,0	178	5,5	820	19,0
	712	6,0			196	6,0	885	20,0
	784	6,5			214	6,5	958	21,0
	846	7,0			232	7,0	1034	22,0
	911	7,5			253	7,5	1110	23,0
	980	8,0			271	8,0	1200	24,0

4.   Az arzenit és hexciano-ferrát(III) ionok közötti reakcióban az utóbbi reaktáns koncentrációja az alábbi táblázat szerint változott $[\text{AsO}_3^{3-}]_0 = 0,0364 \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_0 = 0,001 \text{ M}$ és $[\text{NaOH}]_0 = 0,182 \text{ M}$ kiindulási koncentrációk mellett egy hallgatói mérés során. Az arzenit nagy feleslege miatt a reakciót pszeudo-elsőrendűnek feltételezve, az adatokra illesszük a $c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ összefüggést és nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg c_0 és k értékét.

t/s	c/M	t/s	c/M	t/s	c/M
0	$1,00 \times 10^{-3}$	150	$2,49 \times 10^{-4}$	360	$3,53 \times 10^{-5}$
30	$7,57 \times 10^{-4}$	180	$1,88 \times 10^{-4}$	380	$2,84 \times 10^{-5}$
40	$6,91 \times 10^{-4}$	200	$1,57 \times 10^{-4}$	420	$1,86 \times 10^{-5}$
50	$6,25 \times 10^{-4}$	220	$1,29 \times 10^{-4}$	450	$1,37 \times 10^{-5}$
60	$5,75 \times 10^{-4}$	240	$1,09 \times 10^{-4}$	480	$1,27 \times 10^{-5}$
70	$5,24 \times 10^{-4}$	260	$8,83 \times 10^{-5}$	540	$7,85 \times 10^{-6}$
80	$4,78 \times 10^{-4}$	280	$7,55 \times 10^{-5}$	600	$5,89 \times 10^{-6}$
100	$3,97 \times 10^{-4}$	300	$6,18 \times 10^{-5}$		
120	$3,30 \times 10^{-4}$	320	$5,40 \times 10^{-5}$		

5.  A kolloidoldatok stabilitása az oldatban levő ionok növekvő koncentrációjával csökken. Azt a koncentrációt, mely felett a kolloid rendszer instabil, mivel minden részecske ütközése azok összeradásához vezet, kritikus koaguláltatási koncentrációnak hívjuk (CCC). Egy kísérletsorozatban meghatároztuk a kolloid rendszer stabilitási állandóját (W , ahol $W = 1$ instabil, míg $W \gg 1$ stabil kolloid) különböző NaCl koncentrációk esetén, és az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze. Nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg az adott kísérleti rendszer esetén a CCC mM-ban kifejezett értékét és a másik illesztési paramétert a $W = 1 + \left(\frac{\text{CCC}}{c_{\text{NaCl}}} \right)^\beta$ egyenlet alapján.

Jó tanács: a Solver használatakor β kiinduló értékét vegyük 1-nek; CCC-re állítsunk be ≥ 0 megkötést és induljunk ki abból, hogy néhány 10 mM-os sóoldatokban már észrevehetően megindul a koaguláció. Az ábrakészítéskor a log – log tengelybeosztás a célszerű.

$c_{\text{NaCl}} / \text{mM}$	40	50	60	70	100	150	200	300	500
W	976	196	57	13,6	2,4	1,1	1,1	1,2	1,0

6.   Az argon gáz van der Waals állandóinak meghatározásához 1,00 mol anyagmennyiségű, tiszta, -72°C -os gáz térfogatát különböző értékekre beállítva mérték a gáz nyomását és az alábbiakban összefoglalt értékeket kapták. Nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg az argon gáz van der Waals állandóit (a és b) a

$$\left(p + a \cdot \frac{n^2}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad \longrightarrow \quad p(V) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \frac{n^2}{V^2}$$

van der Waals gázegyenlet jobb oldali formája alapján. *Egy jó tanács: Ez az egyenlet nagyon érzékeny a kiindulási paraméterekre. A kémiai intuíció alapján 1,00 mol gázcsepp részecske térfogatigénye biztosan kisebb, mint a gáz bruttó térfogata!*

V / m ³	p / Pa	V / m ³	p / Pa	V / m ³	p / Pa
5,0 × 10 ⁻⁵	3,87 × 10 ⁷	6,0 × 10 ⁻⁵	2,21 × 10 ⁷	1,40 × 10 ⁻⁴	8,69 × 10 ⁶
5,1 × 10 ⁻⁵	3,59 × 10 ⁷	6,1 × 10 ⁻⁵	2,03 × 10 ⁷	1,60 × 10 ⁻⁴	7,65 × 10 ⁶
5,2 × 10 ⁻⁵	3,37 × 10 ⁷	6,5 × 10 ⁻⁵	1,85 × 10 ⁷	1,80 × 10 ⁻⁴	7,13 × 10 ⁶
5,3 × 10 ⁻⁵	3,16 × 10 ⁷	7,0 × 10 ⁻⁵	1,63 × 10 ⁷	2,01 × 10 ⁻⁴	6,52 × 10 ⁶
5,4 × 10 ⁻⁵	2,95 × 10 ⁷	7,4 × 10 ⁻⁵	1,49 × 10 ⁷	2,21 × 10 ⁻⁴	6,24 × 10 ⁶
5,5 × 10 ⁻⁵	2,79 × 10 ⁷	7,9 × 10 ⁻⁵	1,36 × 10 ⁷	2,41 × 10 ⁻⁴	5,80 × 10 ⁶
5,6 × 10 ⁻⁵	2,65 × 10 ⁷	9,0 × 10 ⁻⁵	1,22 × 10 ⁷	2,60 × 10 ⁻⁴	5,42 × 10 ⁶
5,7 × 10 ⁻⁵	2,54 × 10 ⁷	1,01 × 10 ⁻⁴	1,11 × 10 ⁷	2,80 × 10 ⁻⁴	4,84 × 10 ⁶
5,8 × 10 ⁻⁵	2,41 × 10 ⁷	1,19 × 10 ⁻⁴	9,63 × 10 ⁶	3,01 × 10 ⁻⁴	4,62 × 10 ⁶

7.   Egy kristályos kálium-szulfidot tartalmazó vegyszeres üveg feliratán olvashatatlan a kristályvíz sztöchiometriai száma, ezt szeretnénk kísérletileg meghatározni (vagyis x -et a $K_2S \cdot xH_2O$ képletben). Ehhez az üvegből eltérő tömegű mintákat (m) mindig pontosan 50,00 g vízben oldunk, majd az oldatok fagyáspontját megmérve az alábbi táblázatban összefoglalt kísérleti adatokat kapjuk.

m / g	1,02	1,52	1,99	2,46	3,01	4,00	5,00	5,97	7,11	7,99
$\Delta T_{\text{fagy}} / ^\circ C$	-0,57	-0,83	-1,09	-1,33	-1,64	-2,17	-2,65	-3,16	-3,72	-4,15

Híg oldatokban a fagyáspontcsökkenés a

$$\Delta T_{\text{fagy}} = -i \cdot K_F \cdot \bar{m}_B$$

összefüggés alapján számolható, ahol i egy molekula oldott anyagból származó ionok száma disszociáció esetén (értéke K_2S -re 3), K_F az oldószer krioszkópos állandója (vízre 1,86 °C kg / mol) és $\bar{m}_B$ a Raoult-koncentráció (molalitás). A fenti egyenletbe a konkrét számértékeket behelyettesítve, majd egyszerűsítve a következő egyenletet kapjuk:

$$\Delta T_{\text{fagy}} = - \frac{5580}{\frac{5513 + 901 \cdot x}{m} + 18,02 \cdot x}.$$

Nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg a kristályvizek számát.

8.   A fizikai kémia laborgyakorlaton a hexaciano-ferrát ion ($\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$) vizes oldatbeli diffúziós együtthatóját (D) elektrokémiai módszerrel szeretnénk meghatározni. A $K_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ $c = 5 \text{ mM}$ -os oldatába helyezett elektródokra potenciálkülönbséget kapcsolunk, melynek hatására az anódon a $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ reakció a vas oxidációja irányába játszódik le. A potenciálkülönbség hatására átfolyó áram erőssége az időben csökken, mert az oxidálódó ionoknak az oldat távolabbi részéből kell az elektródhoz diffundálniuk:

$$I(t) = \frac{z \cdot F \cdot A \cdot c \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad \longrightarrow \quad I(t) = \frac{z \cdot F \cdot A \cdot c \cdot (1/D)^{-0,5}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \cdot 1000,$$

ahol $A = 7,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ az elektród felülete, $F = 96485 \text{ C/mol}$ a Faraday-állandó és z az áthaladt elektronok száma. Az alábbi táblázatban összefoglalt mérési adatok segítségével hajtsunk végre nemlineáris paraméterbecslést és határozzuk meg a diffúziós együttható (D) értékét. Az *illesztéshez technikai okok miatt az egyenlet jobb oldali formáját használjuk és illesztési paraméternek az $1/D$ -t adjuk*

meg. Az 1000-rel való szorzás a mA-ben való számolást teszi lehetővé. Viszonyítási alapként tudjuk, hogy a hidrogénion vízben való diffúziója nagyon gyors és $D_{H^+} \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

t/s	I/mA	t/s	I/mA	t/s	I/mA
0,5	$7,7 \times 10^{-2}$	1,3	$4,8 \times 10^{-2}$	2,5	$3,5 \times 10^{-2}$
0,6	$7,0 \times 10^{-2}$	1,4	$4,7 \times 10^{-2}$	3,0	$3,2 \times 10^{-2}$
0,7	$6,5 \times 10^{-2}$	1,5	$4,5 \times 10^{-2}$	3,5	$3,0 \times 10^{-2}$
0,8	$6,1 \times 10^{-2}$	1,6	$4,4 \times 10^{-2}$	4,0	$2,8 \times 10^{-2}$
0,9	$5,8 \times 10^{-2}$	1,7	$4,2 \times 10^{-2}$	4,5	$2,7 \times 10^{-2}$
1,0	$5,5 \times 10^{-2}$	1,8	$4,1 \times 10^{-2}$	5,0	$2,6 \times 10^{-2}$
1,1	$5,2 \times 10^{-2}$	1,9	$4,0 \times 10^{-2}$	6,0	$2,4 \times 10^{-2}$
1,2	$5,0 \times 10^{-2}$	2,0	$3,9 \times 10^{-2}$	7,0	$2,2 \times 10^{-2}$

9.   A műszeres analitika laborgyakorlaton egy vizes ecetsavoldat ($V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 100,00 \text{ cm}^3$) pontos koncentrációját ($c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) és a savi disszociációs állandó értékét (K_1) pH-potenciometriás titrálással szeretnénk meghatározni. Az ecetsavsavoldathoz bürettából pontosan ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot ($c_{\text{NaOH}} = 0,1000 \text{ M}$) csepegtettünk és mértük az elegy pH-jának változását. A mérési adatokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze. A keresett mennyiségeket határozzuk meg nemlineáris paraméterbecsléssel az itt nem levezetendő

$$V_{\text{NaOH, számolt}} = \frac{V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \left(c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{K_1}{[\text{H}^+] + K_1} - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)}{c_{\text{NaOH}} + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}$$

egyenlet alkalmazásával, a következő lépések szerint.

- Az Excelbe bevitt nyers mérési adatok felhasználásával készítsünk ábrát a titrálási görbéről (pH – V_{NaOH} függvény).
- A mért pH-ból minden mérési pontban számoljuk ki $[\text{H}^+]$ -t.
- A paraméterbecslés során összehasonlítható értékek (technikai okok miatt) most a lúgoidat térfogatát ($V_{\text{NaOH, számolt}}$) tekintjük, és ennek, valamint az adott pH esetén ténylegesen hozzáadott lúgtérfogatnak az eltérésnégyzetösszeg minimalizálása lesz a cél (azaz $\Delta^2 = (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH, számolt}})^2$, és $\text{Szum}(\Delta^2)$ minimumát keressük). Tüntessük fel a pH – $V_{\text{NaOH, számolt}}$ adatpárokat a titrálási görbe ábráján, hogy a későbbiekben megítélhessük az illesztés megfelelőségét. A fenti egyenlet Excelbe történő beírásakor (technikai okok miatt) a disszociációs állandó értékét 10^{-pK_1} formában kell megadnunk és a vízionszorzat helyére 10^{-14} kerül. Ennek megfelelően az illesztendő paraméterek celláinak megnevezése $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ és pK_1 .

$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH
0,00	3,29	4,30	4,58	9,20	5,87	10,50	10,25
0,20	3,42	4,80	4,71	9,40	6,00	11,00	10,78
0,40	3,52	5,30	4,79	9,50	6,12	11,50	11,04
0,60	3,67	5,80	4,87	9,60	6,24	12,00	11,20
0,80	3,71	6,30	4,97	9,70	6,40	12,50	11,33
1,30	3,94	6,80	5,06	9,80	6,57	13,00	11,39
1,80	4,05	7,30	5,17	9,90	6,97	13,50	11,47
2,30	4,20	7,80	5,39	10,00	7,84	14,00	11,53
2,80	4,29	8,30	5,43	10,10	9,20	14,50	11,57
3,30	4,41	8,80	5,62	10,20	9,57	14,85	11,65
3,80	4,49	9,00	5,72	10,30	9,96		

10.  A műszeres analitika laborgyakorlaton egy vizes foszforsavoldat ($V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10,00 \text{ cm}^3$) pontos koncentrációját ($c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) és savi disszociációs állandóinak értékét (K_1 , K_2 és K_3) pH-potenciometriás titrálással szeretnénk meghatározni. A foszforsavoldathoz bürettából pontosan ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot ($c_{\text{NaOH}} = 0,1017 \text{ M}$) csepegtettünk és mértük az elegy pH-jának változását. A mérési adatokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze. A keresett mennyiségeket határozzuk meg nemlineáris paraméterbecsléssel az itt nem levezetendő

$$V_{\text{NaOH, számolt}} = \frac{V_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \left(c_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]^2 + 2K_1K_2 \cdot [\text{H}^+] + 3K_1K_2K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1 \cdot [\text{H}^+]^2 + K_1K_2 \cdot [\text{H}^+] + K_1K_2K_3} - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)}{c_{\text{NaOH}} + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}$$

egyenlet alkalmazásával, a következő lépések szerint.

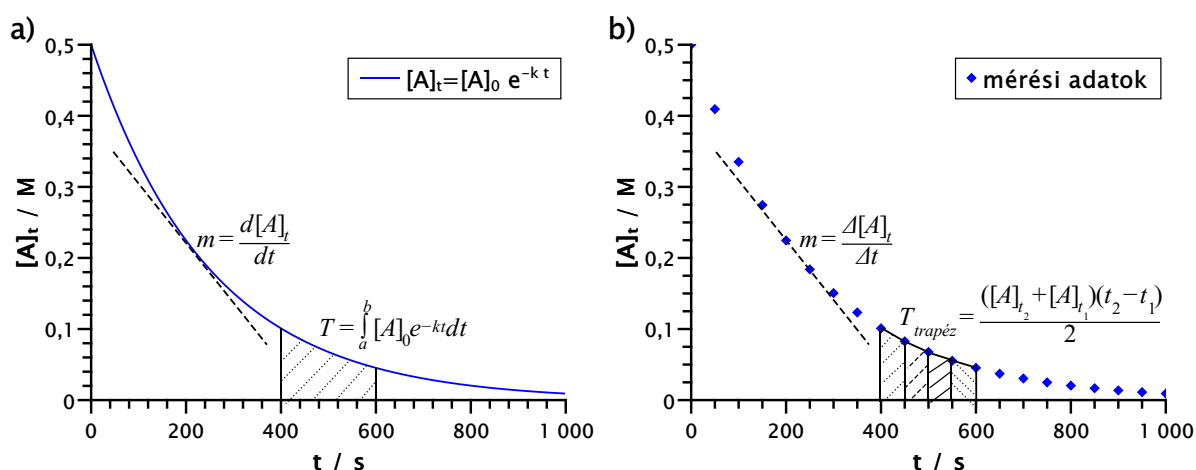
- Az Excelbe bevitt nyers mérési adatok felhasználásával készítsünk ábrát a titrálási görbéről (pH – V_{NaOH} függvény).
- A mért pH-ból minden mérési pontban számoljuk ki $[\text{H}^+]$ -t.
- A paraméterbecslés során összehasonlítható értéknek (technikai okok miatt) most a lúgoldat térfogatát ($V_{\text{NaOH, számolt}}$) tekintjük, és ennek, valamint az adott pH esetén ténylegesen hozzáadott lúgtérfogatnak az eltérésnégyzetösszeg minimalizálása lesz a cél (azaz $\Delta^2 = (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH, számolt}})^2$, és $\text{Szum}(\Delta^2)$ minimumát keressük). Tüntessük fel a pH – $V_{\text{NaOH, számolt}}$ adatpárokat a titrálási görbe ábráján, hogy a későbbiekben megítélhessük az illesztés megfelelőségét. A fenti egyenlet Excelbe történő beírásakor (technikai okok miatt) a disszociációs állandók értékét 10^{-pK_i} formában kell megadnunk és a vízionszorzat helyére 10^{-14} kerül. Ennek megfelelően az illesztendő paraméterek celláinak megnevezése $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, pK_1 , pK_2 és pK_3 .
- Az illesztendő paraméterek nagy száma miatt a kezdeti értékek közelítő megadása különösen fontos. Előzetes ismereteink alapján a savoldat koncentrációja nem nagyobb, mint 0,2 M, és a pK_i értékek legalább 3-al eltérnek egymástól.

$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH	$V_{\text{NaOH}} / \text{cm}^3$	pH
0,00	2,50	4,40	3,34	6,80	6,57	10,40	9,68
0,50	2,51	4,60	3,52	7,00	6,63	10,60	9,97
1,00	2,53	4,80	3,88	7,50	6,81	10,80	10,19
1,50	2,60	5,00	4,99	8,00	6,99	11,00	10,35
2,00	2,65	5,20	5,59	8,50	7,18	11,20	10,47
2,50	2,73	5,40	5,85	9,00	7,41	11,40	10,56
3,00	2,82	5,60	6,02	9,50	7,76	12,00	10,76
3,50	2,94	5,80	6,15	9,60	7,87	12,50	10,88
3,60	2,94	6,00	6,25	9,70	7,99	13,00	10,97
3,80	3,04	6,20	6,34	9,80	8,15	13,50	11,06
4,00	3,11	6,40	6,42	10,00	8,64	14,00	11,11
4,20	3,21	6,60	6,49	10,20	9,24	14,50	11,17

6. Analitikus és numerikus differenciálás és integrálás (Excel, wxMaxima)

6.1. Alapfogalmak

- Sok esetben nem kizárólag az adott mennyiség (pl. c , T , p) abszolút értéke a fontos
 - Mennyiség idő és/vagy térbeli változása (derivált) $\rightarrow$ pl. legtöbb reakció sebessége időben változik; térbeli Δc anyagtranszportot indukál;
 - Adott változás összessége (integrál) $\rightarrow$ pl. elektrolízis során áthaladt összes töltés az $I(t)$ függvény idő szerinti integrálja; spektroszkópiában a csúcs alatti terület arányos a mennyiséggel.
- Matematikai előismeretek
 - Differenciálhányados: Egy függvény (f) deriválásával egy másik függvényt kapunk (f'). Az eredeti f függvény deriváltja egy adott pontban a függvényhez húzott érintő meredeksége (differenciálhányadosa, 7a ábra, szaggatott vonal). Megadja: változás iránya (előjel) és nagysága (abszolút érték).
 - Integrál: Egy függvény (f) integrálásával egy másik függvényt kapunk (primitív függvény, F , amire $F' = f$). Két pont közötti integrálás a *görbe alatti területet* adja (7a ábra, sávozott terület).



7. ábra. Az analitikus (a) és a numerikus (b) differenciálás és integrálás szemléltetése.

6.2. Alkalmazás laboratóriumi adatok kiértékelése során

- Gyakorlatban mindig diszkrét mérési adatok.
- Tovább lépési lehetőségek
 1. Elméleti megfontolások alapján levezethető függvénykapcsolat megléte
 - Pl. $A \rightarrow B$ elsőrendű reakcióra $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k t}$ függvény.
 - Mért diszkrét adatokra ismert függvénykapcsolat illesztése nemlineáris paraméterbecsléssel (7b ábrán feltüntetett pontokra a 7a ábrán látható függvény illesztése; $[A]_0$ és k illesztési paraméterek, $[A]_t$ és t függő- és független változók).

- Paraméterbecsléssel kapott függvény deriváltjának meghatározása adott pontban (differenciálhányados, $m = \frac{d[A]_t}{dt}$, 7a ábra, $t = 200$ s-nál), a függvény integrálása adott tartományra (7a ábra, 400 – 600 s tartomány, görbe alatti vonalkázott terület, $T = \int_a^b [A]_0 \cdot e^{-kt} dt$) $\rightarrow$ szimbolikus matematika, software: pl. wxMaxima (lásd később).
2. Mért adatok illesztéséhez nem áll rendelkezésre ismert függvénykapcsolat (7b ábra pontjai önmagukban) $\rightarrow$ numerikus differenciálás & integrálás
- Különböző módszerek; két alapvető eljárás megvalósítása Excelben.
 - Numerikus differenciálás (kétpontos): Analitikus derivált (differenciálhányados, érintő meredeksége, $m = \frac{d[A]_t}{dt}$; 7a ábra, szaggatott vonal) közelítése differenciahányadossal (két egymást követő ponton átmenő szelő meredeksége, $m = \frac{\Delta[A]_t}{\Delta t}$; 7b ábra, szaggatott vonal). Gyakoribb mintavételezés (Δt csökken) $\Rightarrow \Delta t \rightarrow dt$ & $\frac{\Delta[A]_t}{\Delta t} \approx \frac{d[A]_t}{dt}$. A differenciálhányados egy pontban, a differenciahányados egy tartományon adja meg a változás irányát (előjel) és nagyságát (abszolút érték).
 - Numerikus integrálás (trapéz-szabály): Mérési pontokon áthaladó görbe (nem ismert) alatti terület közelítése derékszögű trapézok területének összegével (7b ábra, vonalkázott területek); $T_{\text{össz}} \approx \sum_{t=400}^{600} \frac{([A]_{t_2} + [A]_{t_1}) \cdot (t_2 - t_1)}{2}$.

6.3. Analitikus differenciálás & integrálás wxMaxima-val

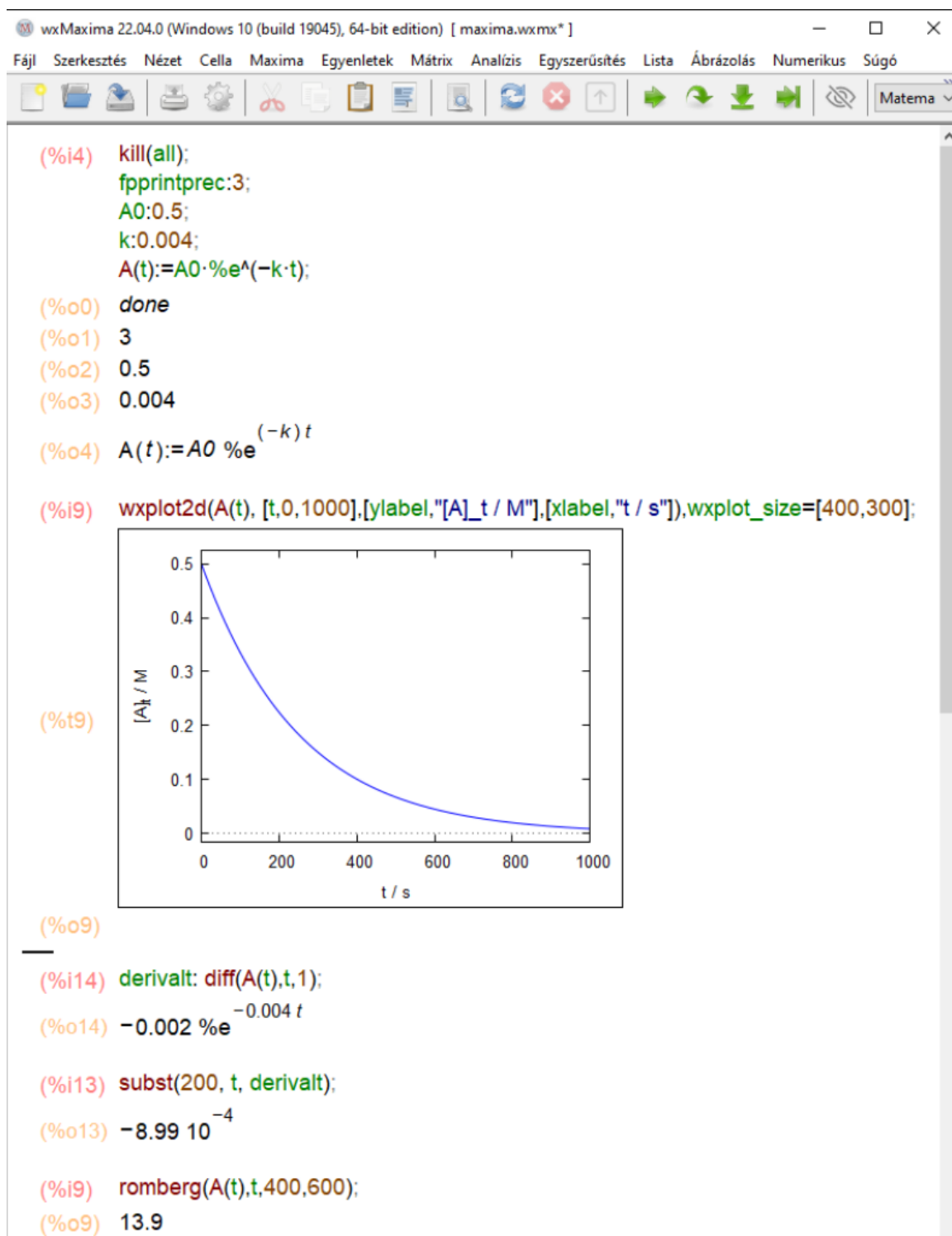
- Ingyenesen letölthető (magyar, angol); numerikus megoldó (gyökkeresés), grafikonkészítés, **szimbolikus matematika**.
- Programnyelv alapjainak megismerése (órai vázlat, *CooSpace/Dokumentumok* közé feltöltött wxMaxima file).
- Tételezzük fel, hogy a 7b ábrán látható koncentráció–idő adatpárokat mértük a laborgyakorlat során, majd az adatsorra az elsőrendű reakciók kinetikáját leíró (7a ábrán látható) függvényt illesztettük (pl. Excel Solver), melynek során nemlineáris paraméterbecsléssel meghatároztuk $[A]_0$ és k értékét; a meghatározott egyenlet: $[A]_t = 0,5 \cdot e^{-0,004 \cdot t}$.
- Feladat: a 7a ábrán látható függvény differenciálhányadosának meghatározása $t = 200$ s-nál, és a 400 – 600 s közötti időtartamra a határozott integrál kiszámítása.
- Lépésről lépésre (8. ábra)

1. Bemeneti paraméterek megadása, paraméterbecsléssel meghatározott függvény definiálása

- Memória tisztítása (`kill(all);`)
- Értékes jegyek száma (`fpprintprec:3;`)
- Függvény paraméterei; tizedespont (`A0:0.5; k:0.004;`)
- Függvény definiálása (`A(t):=A0*%e^(-k*t);`)

2. Függvény ábrázolása $\rightarrow$ vizuális ellenőrzés

- Fejléc: *Ábrázolás/2d-s ábrázolás* menüpont
- Expression(s)-nél ábrázolandó függvény megadása (`A(t)`)
- Változó:-nál x helyére t , tartomány megadása (`Tól:0 Ig:1000`)
- Jóváhagyás (`OK`)
- Egyéb formázás igény szerint (`wxplot2d` parancs kiegészítése), feladat megoldásához nem szükséges



8. ábra. Analitikus differenciálás és integrálás wxMaxima-val.

3. Analitikus deriválás → derivált függvény előállítása

- Derivált függvény tárolására/hivatkozására szolgáló változó elnevezése (`derivalt:`)
- Függvény adott változó szerinti (t) tetszőleges (itt első, 1) deriváltjának előállítása (`diff(A(t),t,1)`), mely szintén egy függvény
 - * Deriválás parancs elérése fejlécből: *Analízis/Differenciálás*
 - * Deriválandó függvény megadása (Kifejezés: $A(t)$)
 - * Deriválás változójának beállítása (Változó(k): t)
 - * Deriválás rendjének megadása (Ennyiszer: 1)

- * Jóváhagyás (OK) $\rightarrow -0.002 \% e^{-0.004t}$
 - Differenciálhányados számítása $t = 200$ s-nál (200-at helyettesítünk a derivált változóban tárolt függvénybe, subst(200, t, derivált);)
 - Eredmény értékelése (előjel, nagyságrend)
4. Analitikus határozott integrál $\rightarrow$ görbe alatti terület számítása
- Függvény adott változó (t) szerinti határozott (400 – 600 s) integrálja
(romberg(A(t), t, 400, 600);)
 - * Integrálás parancs elérése fejlécből: *Analízis/Integrálás...*
 - * Integrálandó függvény megadása (Kifejezés: A(t))
 - * Integrálás változójának beállítása (Változó: t)
 - * Határozott integrálás (Definite integration) és integrálási határok megadása
(Tól: 400 Ig: 600)
 - * Jóváhagyás (OK) $\rightarrow$ integrate(A(t), t, 400, 600); 13.9
 - * Analitikus integrálás nem működik $\rightarrow$ numerikus integrálás választása (Numerical integration), romberg módszer (Method: romberg)
 - * Jóváhagyás (OK) $\rightarrow$ romberg(A(t), t, 400, 600); 13.9
- Függvény ismerete szükséges.

6.4. Numerikus differenciálás & integrálás Excel-ben

- Tételezzük fel, hogy a 7b ábrán látható koncentráció – idő adatpárokat mértük a laborgyakorlaton.
- Feladat: a 7b ábrán látható adatsor differenciahányadosának meghatározása $t = 200$ s-nál, és a 400 – 600 s közötti időtartamra a határozott integrál kiszámítása.
- Jelen példában az adatok illesztéséhez nem áll rendelkezésre elméleti megfontolások alapján levezetett modell $\rightarrow$ adatok bevitele Excel-be, numerikus differenciálás & integrálás.
- Lépésről lépésre (9. ábra)
 1. Adatok bevitele Excel-be (9. ábra, A–B oszlopok)
 2. Numerikus deriváltak számítása (9. ábra C oszlop, hárompontos módszer)

$$m_t = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_{t+1} - [A]_{t-1}}{t_{t+1} - t_{t-1}} \quad \text{azaz pl. 200 s-nál} \quad m_{200} = C6 = \frac{B7 - B5}{A7 - A5} = -9,05 \cdot 10^{-4}$$

- Első & utolsó pontra nem számolható (9. ábra C oszlop)
- Kétpontos & hárompontos módszerek

3. Határozott numerikus integrál számítása diszkrét mérési adatok között (9. ábra D oszlop)
 - Trapéz-szabály

$$T_{t_1-t_2} = \frac{([A]_{t_1} + [A]_{t_2})(t_2 - t_1)}{2} \quad \text{azaz pl. 400 – 450 s között}$$

$$T_{400-450} = D10 = \frac{(B10 + B11)(A11 - A10)}{2} = 4,6$$

- Utolsó mért adatra nem számolható

4. Határozott numerikus integrál számítása az integrálási határok között (9. ábra E2 cella)
 - Összezés a megadott határok között

$$E2 = SZUM(D10 : D13) = 13,9$$

- Megfelelő adatsűrűség → analitikusan & numerikusan meghatározott értékek jó egyezése.
- Diszkrét mérési adatok ismerete szükséges.

	A	B	C	D	E
1	t / s	[A] _t / M	m=Δ[A] _t /Δt	integrál	integrál (400-600)
2	0	0,500		22,7	13,9
3	50	0,409	-1,65E-03	18,6	
4	100	0,335	-1,35E-03	15,2	
5	150	0,274	-1,10E-03	12,5	
6	200	0,225	-9,05E-04	10,2	
7	250	0,184	-7,41E-04	8,4	
8	300	0,151	-6,06E-04	6,8	
9	350	0,123	-4,96E-04	5,6	
10	400	0,101	-4,06E-04	4,6	
11	450	0,083	-3,33E-04	3,8	
12	500	0,068	-2,72E-04	3,1	
13	550	0,055	-2,23E-04	2,5	
14	600	0,045	-1,83E-04	2,1	
15	650	0,037	-1,50E-04	1,7	
16	700	0,030	-1,22E-04	1,4	
17	750	0,025	-1,00E-04	1,1	
18	800	0,020	-8,21E-05	0,9	
19	850	0,017	-6,72E-05	0,8	
20	900	0,014	-5,50E-05	0,6	
21	950	0,011	-4,50E-05	0,5	
22	1000	0,009			

9. ábra. Numerikus differenciálás és integrálás Excel-ben.

6.5. Feladatok

- ⌚ ⏏ ⚙ Elektrolízis során egy oldaton áthaladt összes töltésmennyiséget a $Q = \int_0^t I(t) dt$ összefüggéssel tudjuk kiszámolni. Az elektrolízist 2 óra 30 percig végezzük miközben az áramerősség az $I(t) = \frac{1,07 \cdot 10^3}{1,12 \cdot t + 2,16}$ függvény szerint változik az idő függvényében, ahol az idő másodpercben és az áramerősség amperben értendő.
 - Analitikus határozott integrálszámítás segítségével (wxMaxima) határozzuk meg az elektrolízis során áthaladt összes töltésmennyiséget.
 - Az $I(t)$ függvény analitikus deriválását (wxMaxima) követően számítsuk ki az áramerősség változásának a sebességét (a függvény differenciálhányadosát) az elektrolízis 20., 80. és 150. percében.
- 🏠 ⏏ ⚙ Egy 50 cm³ térfogatú dugattyúban 1 mol anyagmennyiségű, 25 °C hőmérsékletű ideális gáz van. A dugattyú izoterm és reverzibilis módon történő kiterjedése során a gáz által a környezeten végzett térfogati munka a $w = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$ egyenlet alapján számolható, ahol az ideális gázegyenlet alapján $p(V) = \frac{nRT}{V}$.
 - A $p(V)$ függvény analitikus deriválását követően számítsuk ki a tágulás okozta nyomásváltozás mértékét megadó differenciálhányadost 52 és 98 cm³ térfogatoknál. Mikor drasztikusabb a nyomásváltozás, a tágulás elején vagy annak végén?

- (b) Analitikus határozott integrálszámítás segítségével határozzuk meg a dugattyú által végzett térfogati munkát, amikor az 50 – 52, illetve 98 – 100 cm³ térfogat között kitágul.
3.  Egy elsőrendű reakció sebességének időfüggésére a $v(t) = -0,002 \cdot e^{-0,004 \cdot t}$ egyenlet áll rendelkezésünkre az irodalomban. A $\Delta c = \int_{t_1}^{t_2} v(t) dt$ összefüggés alapján számoljuk ki, hogy mennyit változott a reaktáns koncentrációja az első 10 s során, illetve a 10 – 12 perc intervallumban. A $[0; \infty]$ intervallumon kiszámolt határozott integrál segítségével mondjuk meg a reaktáns koncentrációjának teljes változását, valamint ennek abszolút értékéből a reaktáns kiindulási koncentrációját. (Az eredményt vessük össze a 8. ábrán látottakkal.)
4.   Az arzenit és hexciano-ferrát(III) ionok közötti reakcióban az utóbbi reaktáns koncentrációja az alábbi táblázat szerint változott $[\text{AsO}_3^{3-}]_0 = 0,0364 \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_0 = 0,001 \text{ M}$ és $[\text{NaOH}]_0 = 0,182 \text{ M}$ kiindulási koncentrációk mellett egy hallgatói mérés során.
- (a) Az arzenition nagy feleslege miatt a reakciót pszeudo-elsőrendűnek feltételezve az adatokra illesszük a $c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ összefüggést és nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg c_0 és k értékét.
- (b) A nemlineáris paraméterbecsléssel kapott függvényt deriváljuk analitikusan a wxMaxima segítségével, majd a megfelelő differenciáhányadosok kiszámításával adjuk meg a reakció kezdeti sebességét (v_0), illetve a 100, 300 és 600 s-nál számítható reakciósebességeket (v_{100} , v_{300} és v_{600}).
- (c) A diszkrét mérési adatokat használva határozzuk meg a 0 – 30, 80 – 120, 280 – 320 és 540 – 600 s időtartamokra érvényes átlagos reakciósebességeket. Ehhez az első és az utolsó tartományban kétpontos, a másik kettőben hárompontos numerikus differenciálással határozzuk meg a differenciáhányadosok értékét.

t/s	c/M	t/s	c/M	t/s	c/M
0	$1,00 \times 10^{-3}$	150	$2,49 \times 10^{-4}$	360	$3,53 \times 10^{-5}$
30	$7,57 \times 10^{-4}$	180	$1,88 \times 10^{-4}$	380	$2,84 \times 10^{-5}$
40	$6,91 \times 10^{-4}$	200	$1,57 \times 10^{-4}$	420	$1,86 \times 10^{-5}$
50	$6,25 \times 10^{-4}$	220	$1,29 \times 10^{-4}$	450	$1,37 \times 10^{-5}$
60	$5,75 \times 10^{-4}$	240	$1,09 \times 10^{-4}$	480	$1,27 \times 10^{-5}$
70	$5,24 \times 10^{-4}$	260	$8,83 \times 10^{-5}$	540	$7,85 \times 10^{-6}$
80	$4,78 \times 10^{-4}$	280	$7,55 \times 10^{-5}$	600	$5,89 \times 10^{-6}$
100	$3,97 \times 10^{-4}$	300	$6,18 \times 10^{-5}$		
120	$3,30 \times 10^{-4}$	320	$5,40 \times 10^{-5}$		

5.   Egy szerves kémiai reakcióban a termék szigorúan elsőrendű kinetika szerint képződik. A reakcióelegyből időnként mintát véve meghatároztuk a konverzió százalékos értékét (vagyis hogy az elméletileg várható érték hány százaléka képződött az adott pillanatig), és az alábbiakban összefoglalt adatokat kaptuk.

t / perc	5	30	60	120	240	360	1440
%-os konverzió	2	11	22	36	48	56	63

- (a) Az elsőrendű kinetika miatt a konverziók egy adott pillanatban a $\%(t) = \%_{\max} \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$ kifejezéssel adható meg, ahol $\%_{\max}$ a konverzió maximális foka és k az elsőrendű sebességi együttható. Nemlineáris illesztéssel határozzuk meg a kifejezésben található két paramétert!
- (b) A nemlineáris paraméterbecsléssel kapott függvényt deriváljuk analitikusan a wxMaxima segítségével, majd a megfelelő differenciáhányadosok kiszámításával adjuk meg a reakció kezdeti sebességét (v_0), illetve a 120. és 1440. percben számítható reakciósebességeket (v_{120} és v_{1440}).
- (c) A diszkrét mérési adatokat használva határozzuk meg az 5 – 30, 60 – 240 és 360 – 1440 perc időtartamokra érvényes átlagos reakciósebességeket. Ehhez az első és az utolsó tartományban kétpontos, a középsőben hárompontos numerikus differenciálással határozzuk meg a differenciáhányadosok értékét.

6.  A kolloid rendszerek termodinamikai értelemben nem stabilak, a részecskék szeparációja spontán módon is megszűnik, és a folyamat fel is gyorsítható. Egy kísérletben a kolloidoldathoz 200 mM koncentrációban NaCl-ot adunk, és vizsgáljuk, hogy a kolloid részecskék mérete (d_r) hogyan változik az időben előrehaladva az aggregáció következtében. A mért adatokat az alábbi táblázatban foglaljuk össze.

t/s	d_r/nm	t/s	d_r/nm	t/s	d_r/nm	t/s	d_r/nm	t/s	d_r/nm
80	162	456	258	885	297	1261	326	1690	323
133	183	510	276	939	323	1314	330	1797	328
187	207	617	284	992	317	1368	338	1850	343
240	216	670	310	1100	334	1475	314	1904	327
348	248	724	314	1207	340	1582	335	2012	348

- (a) Ábrakészítést követően a pontsereg első kb. 700 s-ára, illetve utolsó kb. 900 s-ára illesszünk egy-egy egyenest; adjuk meg az illesztett egyenesek egyenletét és statisztikai paramétereit. Tudva, hogy az aggregációs állandó a részecskeméret idő szerinti deriváltja $\left(k = \frac{dd_r}{dt}\right)$, az illesztett egyenesek megfelelő paramétereit alapján adjuk meg a két tartományra vonatkozó aggregációs állandókat és azok hibáit. Melyik tartományban nagyobb az aggregációs állandó?
- (b) Az előzőekben illesztett két tartomány diszkrét mérési adatait használva numerikus differenciálással határozzuk meg a differenciáhányadosok értékét minden mérési pontba. Ehhez az első és az utolsó pontokra kétpontos, a közbűlsőkre hárompontos numerikus differenciálást alkalmazunk.
- (c) Az egyes illesztési tartományokra számolt differenciáhányadosokat átlagoljuk és számítsuk ki a korrigált tapasztalati szórásukat, majd az így kapott értékeket hasonlítsuk össze a megfelelő egyenesek meredekségével, és vizsgáljuk meg, hogy szignifikánsan eltérő eredményeket kaptunk-e?

7.  A kolloidoldatok stabilitása az oldatban levő ionok növekvő koncentrációjával csökken. Azt a koncentrációt, mely felett a kolloid rendszer instabil, mivel minden részecske ütközése azok összetapadásához vezet, kritikus koaguláltatási koncentrációnak hívjuk (CCC). Egy kísérletsorozatban meghatároztuk a kolloid rendszer stabilitási állandóját (W , ahol $W = 1$ instabil, míg $W \gg 1$ stabil kolloid) különböző NaCl koncentrációk esetén, és az eredményeket az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

$c_{\text{NaCl}} / \text{mM}$	40	50	60	70	100	150	200	300	500
W	976	196	57	13,6	2,4	1,1	1,1	1,2	1,0

- (a) Nemlineáris paraméterbecsléssel határozzuk meg az adott kísérleti rendszer esetén a CCC mM-ban kifejezett értékét és a másik illesztési paramétert a $W = 1 + \left(\frac{CCC}{c_{\text{NaCl}}}\right)^\beta$ egyenlet alapján.

Jó tanács: a Solver használatakor β kiinduló értékét vegyük 1-nek; CCC-re állítsunk be ≥ 0 megkötést és induljunk ki abból, hogy néhány 10 mM-os sóoldatokban már észrevehetően megindul a koaguláció. Az ábrakészítéskor a log – log tengelybeosztás a célszerű.

- (b) A nemlineáris paraméterbecsléssel kapott függvényt deriváljuk analitikusan a wxMaxima segítségével, majd 50, 100 és 150 mM sókoncentráció esetén adjuk meg a stabilitási állandó sókoncentráció növekedésével való csökkenését $\left(\frac{dW}{dc_{\text{NaCl}}}\right)$.

8.   A fizikai kémia laborgyakorlaton a hexaciano-ferrát ion $\left(\text{Fe}^{\text{ii}}(\text{CN})_6^{4-}\right)$ vizes oldatbeli diffúziós együtthatóját (D) elektrokémiai módszerrel szeretnénk meghatározni. A $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{ii}}(\text{CN})_6$ $c = 5$ mM-os oldatába helyezett elektródokra potenciálkülönbséget kapcsolunk, melynek hatására az anódon a $\text{Fe}^{\text{iii}}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{ii}}(\text{CN})_6^{4-}$ reakció a vas oxidációja irányába játszódik le. A potenciálkülönbség hatására átfolyó áram erőssége az időben csökken, mert az oxidálódó ionoknak az oldat távolabbi részéből kell az elektródhoz diffundálniuk:

$$I(t) = \frac{z \cdot F \cdot A \cdot c \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad \longrightarrow \quad I(t) = \frac{z \cdot F \cdot A \cdot c \cdot (1/D)^{-0,5}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \cdot 1000,$$

ahol $A = 7,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ az elektród felülete, $F = 96485 \text{ C/mol}$ a Faraday-állandó és z az áthaladt elektronok száma.

- (a) Az alábbi táblázatban összefoglalt mérési adatok segítségével hajtsunk végre nemlineáris paraméterbecslést és határozzuk meg a diffúziós együttható (D) értékét. *Az illesztéshez technikai okok miatt az egyenlet jobb oldali formáját használjuk és illesztési paraméternek az $1/D \cdot t$ adjuk meg. Az 1000-rel való szorzás a mA-ben való számolást teszi lehetővé. Viszonyítási alapként tudjuk, hogy a hidrogénion vízben való diffúziója nagyon gyors és $D_{\text{H}^+} \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.*
- (b) A nemlineáris paraméterbecsléssel kapott függvényt deriváljuk analitikusan (wxMaxima), majd a megfelelő differenciálhányadosok kiszámításával adjuk meg az áramerősség változásának sebességét 0,7 és 5,0 s-nál.
- (c) A nemlineáris paraméterbecsléssel kapott függvény analitikus határozott integrálásával (wxMaxima) adjuk meg a 0,5 – 7,0 s időtartományon áthaladt összes töltésmennyiséget.
- (d) A diszkrét mérési adatokat használva hárompontos numerikus differenciálással (Excel) határozzuk meg a 0,6 – 0,8 és 4,5 – 6,0 s időtartamokra érvényes átlagos áramcsökkenési sebességeket.
- (e) A diszkrét mérési adatokat használva numerikus integrálszámítással (Excel) adjuk meg a 0,5 – 7,0 s időtartományon áthaladt összes töltésmennyiséget.

t/s	I/mA	t/s	I/mA	t/s	I/mA
0,5	$7,7 \times 10^{-2}$	1,3	$4,8 \times 10^{-2}$	2,5	$3,5 \times 10^{-2}$
0,6	$7,0 \times 10^{-2}$	1,4	$4,7 \times 10^{-2}$	3,0	$3,2 \times 10^{-2}$
0,7	$6,5 \times 10^{-2}$	1,5	$4,5 \times 10^{-2}$	3,5	$3,0 \times 10^{-2}$
0,8	$6,1 \times 10^{-2}$	1,6	$4,4 \times 10^{-2}$	4,0	$2,8 \times 10^{-2}$
0,9	$5,8 \times 10^{-2}$	1,7	$4,2 \times 10^{-2}$	4,5	$2,7 \times 10^{-2}$
1,0	$5,5 \times 10^{-2}$	1,8	$4,1 \times 10^{-2}$	5,0	$2,6 \times 10^{-2}$
1,1	$5,2 \times 10^{-2}$	1,9	$4,0 \times 10^{-2}$	6,0	$2,4 \times 10^{-2}$
1,2	$5,0 \times 10^{-2}$	2,0	$3,9 \times 10^{-2}$	7,0	$2,2 \times 10^{-2}$

9.     Egy gömb alakú nanorészecskéket tartalmazó szuszpenzióban a részecskék méreteloszlását mérve az alábbi táblázatban összefoglalt adatokat kaptuk, ahol d a részecske átmérője és I egy dimenziómentes mérőszám, mely a részecskék darabszámával arányos.

d / nm	I	d / nm	I	d / nm	I	d / nm	I	d / nm	I
1	10	9	877	17	4	25	160	33	400
2	5	10	1870	18	10	26	220	34	325
3	8	11	1220	19	2	27	380	35	213
4	11	12	665	20	13	28	450	36	110
5	9	13	251	21	5	29	490	37	20
6	10	14	20	22	1	30	520	38	5
7	110	15	0	23	2	31	500	39	3
8	330	16	3	24	70	32	465	40	0

- (a) A diszkrét adatokat vigyük be Excel-be és készítsük el az $I - d$ ábrát.
- (b) Numerikus integrálással (Excel) határozzuk meg az egyes mérettartományokhoz tartozó *görbe alatti területet*.
- (c) Az előbbi ábra alapján válasszuk ki azokat a mérettartományokat, melyek az alapvonaltól jelentősen eltérő I értékekhez tartoznak (azaz amelyeket most további elemzés nélkül jelnek tekintünk).
- (d) Határozzuk meg az egyes jelekhez tartozó összegzett integrálértékeket (a jelek alatti területet), és döntsük el, hogy melyik jel tartozik a gyakoribb részecskemérethez.
- (e) A 9 – 12 nm tartományra, illetve a teljes adatsorra számolt numerikus integrál alapján mondjuk meg, hogy a részecskék hány százaléka esik a kérdéses intervallumba?
10.  A hidrogénatom 4s pályafüggvényének négyzete megadja az elektron tartózkodási valószínűségét az atommagtól való távolság függvényében egy adott irányban (más néven elektronsűrűség):

$$\Psi^2(r) = \left(\frac{1}{1536\sqrt{\pi}} \cdot (192 - 144r + 24r^2 - r^3) \cdot e^{-r/4} \right)^2,$$

ahol r az atommagtól mért távolság Bohr-egységben. Számítsuk ki azokat a távolságokat, ahol az elektronsűrűség maximumot mutat!

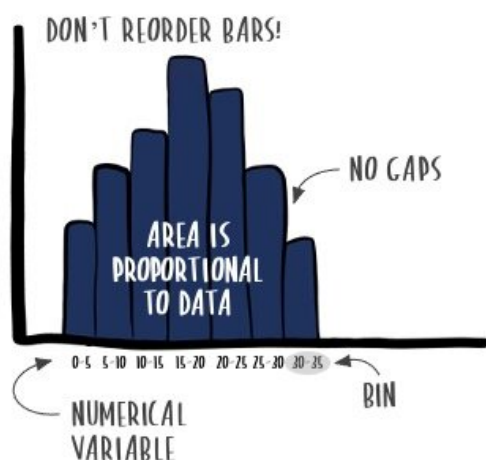
- (a) wxMaxima-ban definiáljuk a fenti függvényt, majd ábrázoljuk azt az $r = 0 - 30$ Bohr-egység tartományban. Az y -tengelyt úgy állítsuk be, hogy a függvény maximumai vizuálisan jól láthatók legyenek.
- (b) Korábbi matematikai ismereteinkből tudjuk, hogy egy függvénynek a független változó (itt r) adott értékénél maximuma van, ha a függvény első deriváltjának értéke 0, míg a második derivált előjele negatív. Ennek megfelelően analitikus differenciálással állítsuk elő ez eredeti függvény első és második deriváltját.
- (c) Készítsünk egy új ábrát, mely együtt tartalmazza az eredeti függvényt, illetve annak első deriváltját. Becsüljük meg azon tartományokat (± 2 Bohr-egység), melyekben a derivált függvény függvényértéke 0 (azaz metszi az x -tengelyt).
- (d) Az elektronsűrűség maximumának lokalizálásához a fentebb megállapított tartományokban keressük az első deriváltként kapott függvény gyökét (wxMaxima, `find_root` parancs).
- (e) A maximumok ellenőrzéséhez a második derivált függvény függvényértékét számoljuk ki a gyökök által megadott pontokban, és vizsgáljuk meg az előjelét.

7. Hisztogramok (Excel); digitális képelemzés (ImageJ)

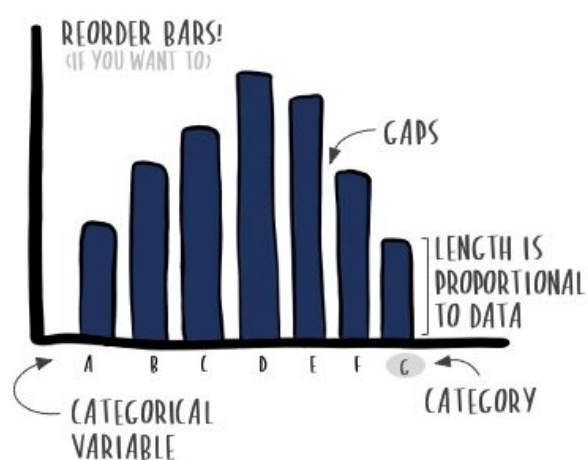
7.1. Alapfogalmak

- Hisztogram → mért mennyiség folytonos változó szerinti eloszlása (gyakoriság függvény, tartományok)
- Oszlopdiaagram → egymástól független kategóriák gyakoriságának összehasonlítása
- Hisztogram vs. oszlopdiaagram (10. ábra)
 - Hasonlóság → függőleges oszlopok; általában gyakoriság $\propto$ oszlopmagasság (ekvidisztáns hisztogram)
 - Különbségek
 - * x -tengely
 - hisztogram:** folytonos változó diszkrét tartományokra tagolva (általában ekvidisztáns, pl. részecskeméret, emberek életkora)
 - oszlopdiaagram:** $\emptyset$ x -tengely, egymástól független kategóriák felsorolása (pl. országok neve a népességek összehasonlításához), mindig ekvidisztáns
 - * y -értékek sorrendje
 - hisztogram:** x -tengely tartományainak sorrendje nem felcserélhető az y -értékek trendjének módosításához
 - oszlopdiaagram:** kategóriák tetszés szerinti csoportosítása (pl. növekvő vagy csökkenő y -értékek)
 - * Oszloptávolság
 - hisztogram:** oszlopok általában összeérnek, nem elégséges feltétel!; tartományok határát az oszlopok körvonala jelöli
 - oszlopdiaagram:** általában különálló oszlopok, nem elégséges feltétel!
 - * Gyakorisági arányok összehasonlítása
 - hisztogram:** oszlop területe $\propto$ gyakoriság (ekvidisztáns beosztásnál oszlopmagasság $\propto$ gyakoriság)
 - oszlopdiaagram:** oszlopmagasság $\propto$ gyakoriság

This is a **histogram**...



This is a **bar chart**...



10. ábra. Hisztogram és oszlopdiaagram különbségei.

– Hisztogramon ábrázolandó adatok

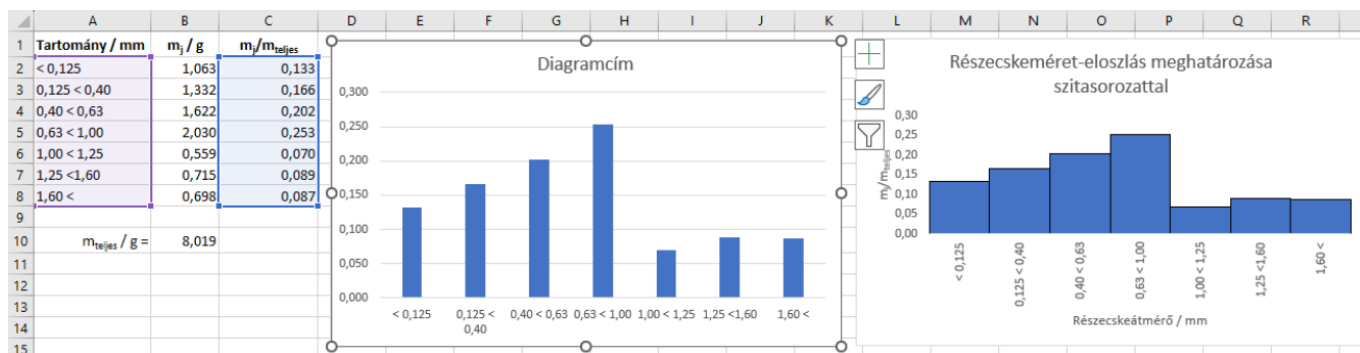
- * Adatok kísérletekből (pl. részecskeméret-eloszlás meghatározása szitasorozattal, vagy mikroszkópos képek digitális elemzése alapján, lásd később), vagy számításokból (pl. számítógépes modellezés és szimuláció)
- * Tartományok szélességének és határainak megválasztása
 - Vizsgálati módszer által meghatározott (pl. szitasorozat mérettartományai)
 - Meghatározandó $\rightarrow$ ökölszabály a tartományok szélességére: $W = 3,5 \cdot \sigma \cdot N^{-1/3}$, ahol σ az eloszlás szórása és N az adatok száma
 - Első tartomány kezdete & utolsó tartomány vége $\rightarrow$ ne maradjon ki a legkisebb/legnagyobb adat sem

7.2. Hisztogramkészítés Excelben ismert gyakoriságadatok és előre definiált tartományok alapján

A bemutatott példában egy részecskeshalmazt osztunk mérettartományokra egy szitasorozat segítségével. Két egymást követő szita pórusmérete szabja meg az adott frakcióban levő részecskék legkisebb és legnagyobb méretét (mérettartomány). Egy adott szitán fennmaradt részecskeshalmaz tömege a teljes minta tömegéhez viszonyítva az adott frakció *gyakoriságát* jelenti. A vizsgálat elvéből kifolyólag ismertek a tartományok határai és a mért érték közvetlenül átszámolható gyakorisággá.

7.2.1. 2-dimenziós hisztogram

1. Tartományok & határaik megállapítása a feladat szövege alapján $\rightarrow$ Excel munkalapra bevenni (11. ábra A2–A8 cellák) $\rightarrow$ hisztogram tartományainak neve (lásd később)
2. Adott tartományra vonatkozó *gyakoriság* megadása (11. ábra C2–C8 cellák)
 - (a) Vizsgálati módszer okán az ábrázolandó adatok rendelkezésre állnak, vagy számolhatók (pl. a 11. ábrán a 0,125 mm-nél kisebb részecskék *gyakorisága* a tömegük (B2) és a minta össztömegének (B10) hányadosa (C2))
 - (b) Mért adatokat tartományokba kell osztani, és a tartományok nem előre definiáltak (lásd később, 7.3. fejezet)
3. Tartományok (A2–A8) és gyakoriságok (C2–C8) celláinak kijelölése (Ctrl + egér) $\rightarrow$ *Beszúrás/2D oszlop diagram* (11. ábra, bal oldali diagram)



11. ábra. 2-dimenziós ekvidisztáns hisztogram készítése Excelben előre definiált tartományok alapján.

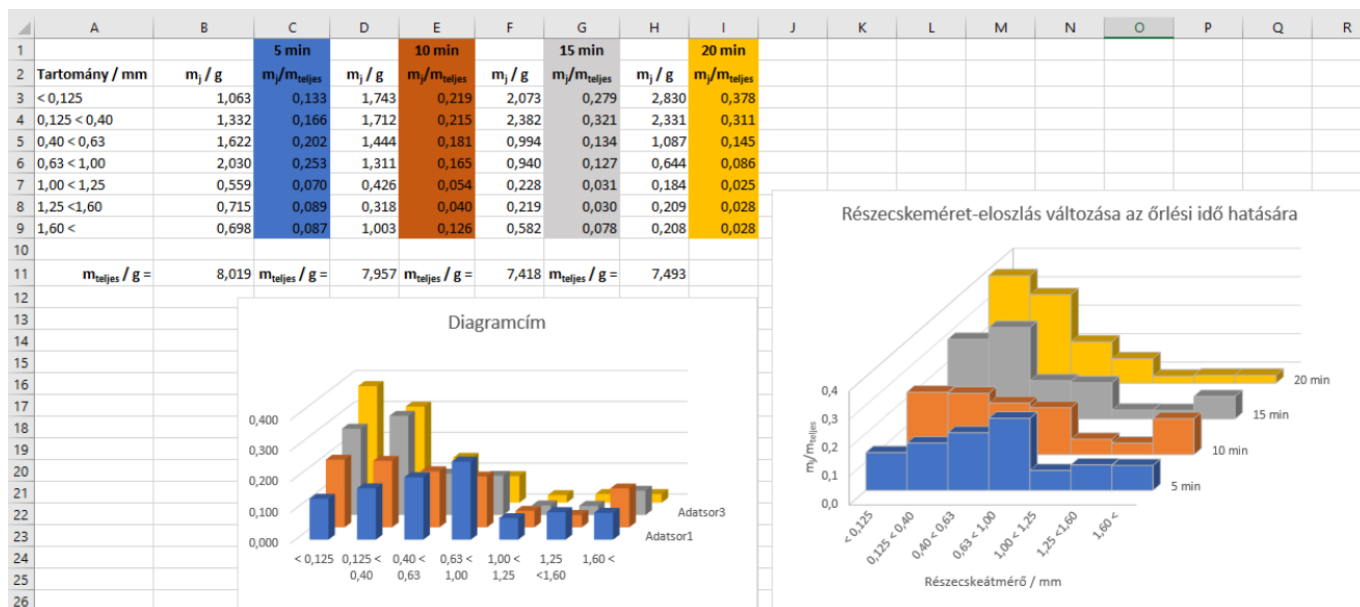
4. Formázás

- (a) Térköz csökkentése → oszlop kijelölése & jobb katt → *Adatsorok formázása*
 - i. *Adatsor beállításai* főpanel → *Térköz szélessége*: 0
 - ii. *Kitöltés és vonal* főpanel → *Szegély*: folytonos vonal; oszloptól eltérő szín kiválasztása
- (b) *x*-tengely felirat kijelölése → *Tengelyformázás: Méret és tulajdonságok* főpanel → *Szöveg-irány/Egyéni szög* beállítása
- (c) Diagramcím, tengelycím hozzáadása, rácsvonal eltávolítása (stb. ízlés szerint; végeredmény pl. 11. ábra, jobb oldali diagram)

7.2.2. 3-dimenziós hisztogram

Az előző példát folytatva az eredeti részecskehalmazt különböző ideig őrljük, majd az előbbi szitasorozat segítségével meghatározzuk az egyes időpontokra vonatkozó méreteloszlást, amit egy 3D-s hisztogramon mutatunk be.

1. Tartományok & határaik megállapítása a feladat szövege alapján → Excel munkalapra bevinni (12. ábra A3–A9 cellák) → hisztogram tartományainak neve (lásd később)
2. Adott tartományra vonatkozó *gyakoriság* megadása (12. ábra, 5 min őrlés: C3–C9, 10 min őrlés: E3–E9, 15 min őrlés: G3–G9 és 20 min őrlés: I3–I9)
 - (a) Vizsgálati módszer okán az ábrázolandó adatok rendelkezésre állnak, vagy számolhatók (pl. a 12. ábrán 5 min őrlés után a 0,125 mm-nél kisebb részecskék *gyakorisága* a tömegük (B3) és a minta össztömegének (B11) hányadosa (C3))
 - (b) Mért adatokat tartományokba kell osztani, és a tartományok nem előre definiáltak (lásd később, 7.3. fejezet)
3. Tartományok (A3–A9) és gyakoriságok (C3–C9, E3–E9, G3–G9 és I3–I9) celláinak együttes kijelölése (Ctrl + eger) → *Beszűrés/3D oszlop diagram*, egymás mögé rendezett oszlopok (12. ábra, bal oldali diagram). További adatsor(ok) hozzáadása egy már meglévő diagramhoz: diagramon jobb katt → *Adatok kijelölése*



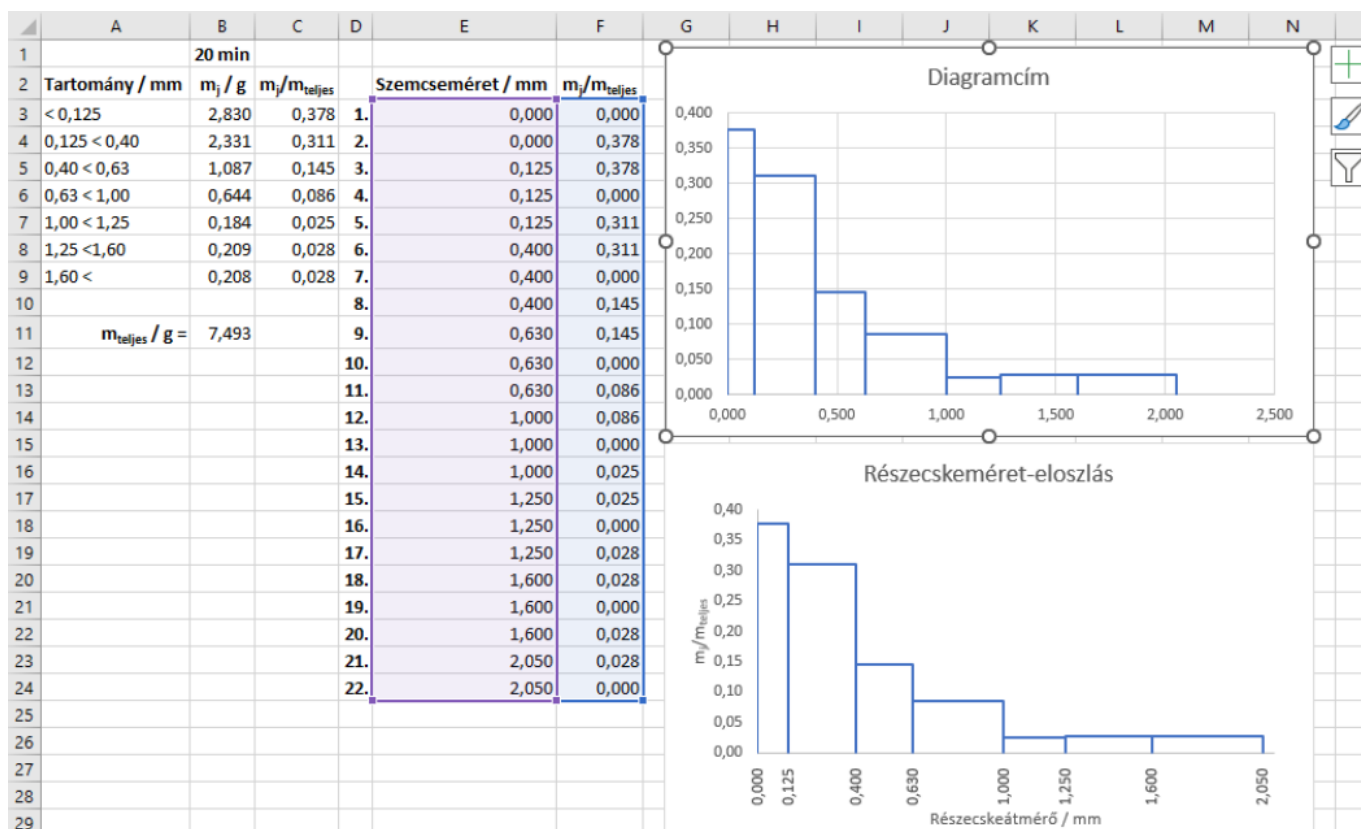
12. ábra. 3-dimenziós ekvidisztáns hisztogram készítése Excelben előre definiált tartományok alapján.

4. Formázás

- (a) Adatsorok elnevezése $\rightarrow$ diagramon jobb katt $\rightarrow$ *Adatok kijelölése* $\rightarrow$ *Szerkesztés/Adatsor neve*
- (b) Térköz csökkentése $\rightarrow$ oszlop kijelölése & jobb katt $\rightarrow$ *Adatsorok formázása*
 - i. *Adatsor beállításai* főpanel $\rightarrow$ *Térköz szélessége*: 0
 - ii. *Kitöltés és vonal* főpanel $\rightarrow$ *Szegély*: folytonos vonal; oszloptól eltérő szín kiválasztása
- (c) Átlátható ábrázolás
 - i. Nézőpont beállítása $\rightarrow$ jobb katt a diagramon $\rightarrow$ *Térbeli forgatás* (alternatív elérési út: *Diagramterület formázása/Effektusok/Térbeli forgatás*) $\rightarrow$ vízszintes & függőleges forgatás hozzávetőleges beállítása
 - ii. Oszlopok takarásának csökkentése $\rightarrow$ oszlopra jobb katt $\rightarrow$ *Adatsor formázása/Adatsor beállításai/Térköz mélységének állítása*
- (d) x -tengely felirat kijelölése $\rightarrow$ *Tengelyformázás: Méret és tulajdonságok* főpanel $\rightarrow$ *Szöveg-irány/Egyéni szög* beállítása
- (e) Diagramcím, tengelycím hozzáadása, rácsvonal itt hasznos (stb. ízlés szerint; végeredmény pl. 12. ábra, jobb oldali diagram)

7.2.3. 2-dimenziós nem ekvidisztáns hisztogram

- Leggyakrabban ekvidisztáns hisztogramok, de nem kötelezően $\rightarrow$ adatgyűjtés módja; jobban kiemeli, hogy az ábrázolt gyakoriság a folytonos változó (x -tengely) mekkora tartományára vonatkozik
- Gyakoriság $\propto$ oszlop területe
- Excelben $\emptyset$ beépített funkció $\rightarrow$ *trükkös megoldás* (mm-papíron kézzel való ábrázolás helyett!)
- Az előző példát folytatva, a 20 min örlési idő után kapott részecskeméret eloszlást szeretnénk ábrázolni, de most nem ekvidisztáns hisztogramot használva.
- Lépésről lépésre (13. ábra)
 1. A tartományok (A3–A9) és a hozzájuk tartozó gyakoriságok (C3–C9) ismeretében előállítjuk egy pontsereg koordinátáit (tartomány–gyakoriság adatpárok), melyek segítségével *megrajzoljuk* a hisztogramon látható oszlopok csúcsait. Jelen tartományok alapján 22 db pontból rajzolható meg a hisztogram (D3–D24). Az első (kezdő) pont koordinátája a (0; 0), azaz az origó (E3:F3), mely a részecskeméret eloszlás alsó határának (0 mm) alappontja. Az adatok alapján a 0 – 0,125 mm tartományba (azaz a legkisebb frakcióba) eső részecskék tömegaránya (gyakorisága) 0,378 (C3 cella), így a (0; 0) pontot a (0; 0,378) követi (E4:F4). Ez a tömegarány az egész 0 – 0,125 mm tartományra érvényes, így a 3. pont koordinátái (0,125; 0,378) (E5:F5 cellák.). Végül az első tartományhoz tartozó oszlop második alappontja a 4. pont (E6:F6), azaz (0,125; 0). Ezzel megadtuk a 13. ábra felső hisztogramján látható legmagasabb oszlop 4 csúcsának koordinátáit. A logikát folytatva megadjuk a tartományok kezdeti és végpontjához tartozó alap, illetve maximum gyakoriság pontok koordinátáit (E3:F24).
 2. x és y koordináták kijelölése (E3:E24 és F3:F24) $\rightarrow$ *Beszúrás/Pontdiagram/Pont vonalakkal* $\Rightarrow$ 13. ábra felső hisztogram; probléma: oszlopok tartományainak megadása a hagyományos x -tengely helyett?
 3. Diagram jobb felső sarkában zöld +-jel $\rightarrow$ *Tengelycím* hozzáadása
 4. Diagram jobb felső sarkában zöld +-jel $\rightarrow$ *Adatfeliratok* hozzáadása, *További beállítások*



13. ábra. 2-dimenziós nem ekvidisztáns hisztogram készítése Excelben.

- Felirat beállítási panel/Felirat beállítási al-panel* → *Felirat tartalma*: csak x -et mutat
 - Felirat beállítási panel/Felirat beállítási al-panel* → *Felirat helye*: lent
 - Felirat beállítási panel/Méret és tulajdonságok al-panel* → *Igazítás/Szövegrány*: Forgatás 270° -kal, vagy Egyéni forgatás
- Osztópók felső, valamint duplikált adatfeliratait egyesével manuálisan törölni
 - x -tengely feliratát bent hagyni (távolság), de láthatatlanná tenni → *Tengelyformázás/Szövegbeállítások/Szöveg kitöltése*: nincs
 - Tengelyfeliratok megfelelő pozicionálása
 - Végeredmény: 13. ábra alsó hisztogram

7.3. Hisztogramkészítés Excelben nem ismert gyakoriságadatokat és előre nem definiált tartományok alapján

Tegyük fel, hogy egy részecskehalmaz méretét elektronmikroszkópos felvételek és digitális képelemzés (lásd később, 7.4. fejezet) alapján szeretnénk meghatározni. A képfeldolgozás eredményeként sok részecskeméretet kapunk.

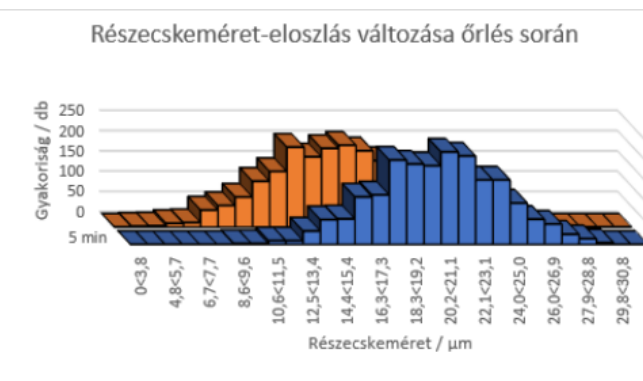
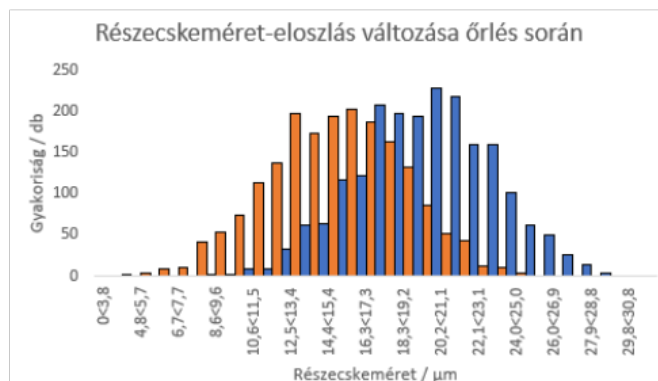
7.3.1. Hisztogram egy adatsorral

- Adatok (itt részecskeméret) bevitele egy Excel táblázatba
- Adatok kijelölése → *Beszűrés/Statistikai diagram beszűrése/Hisztogram*
- Automatikus tartományállítás & szortírozás; egyedüli feladat: formázás

7.3.2. Hisztogram több adatsorral

- Excelben $\emptyset$ beépített funkció több adatsor eloszlásának egy hisztogramon történő ábrázolására.
- Az előbbi példát folytatva tételezzük fel, hogy két mintafrakció (eltérő őrlési idő) méreteloszlását egy közös hisztogramon szeretnénk ábrázolni. A hisztogram elkészítéséhez meg kell adnunk a tartományokat, melyekre a folytonos változót (itt részecskeméret) felosztjuk, és meg kell határoznunk az adott tartományba eső adatok számát (gyakoriságát).
- Lépésről lépésre (14. ábra)
 1. Adatok bevitele Excelbe (részecskeátmérő $d/\mu\text{m}$; A-oszlop: 5 min, B-oszlop: 10 min őrlés után)
 2. Tartományok szélességének számítása $W = 3,5 \cdot \sigma \cdot N^{-1/3}$ egyenlettel
 - (a) Adatsorok szórásának számítása (σ) $\rightarrow$ *Szór.m* Excel függvény (D2 és E2 cellák)
 - (b) Mintaszám meghatározása (N) $\rightarrow$ *Darab* Excel függvény (D3 és E3 cellák)
 - (c) Tartomány szélességének számítása (W ; D4 és E5 cellák)
 - (d) Közös ábrázoláshoz átlagos tartományszélesség $W_{\text{átlag}} = (D4 + E4)/2 = D7$
 3. Adatsorok legkisebb és legnagyobb elemeinek kiválasztása $\rightarrow$ *Min & Max* Excel függvények (D5 és E5, valamint D6 és E6 cellák)
 4. Tartományok kijelölése
 - (a) Kezdőérték az abszolút minimumnál $\approx W_{\text{átlag}}/2$ -vel kisebb ($G2 = E5 - D7/2$)
 - (b) Tartományok $W_{\text{átlag}}$ -gal nőnek ($G2:G30$)
 - (c) Végérték az abszolút maximumnál (D6) nagyobb
 5. Tartományokba eső elemek darabszáma $\rightarrow$ *Gyakoriság(adattömb;intervallumtömb)* Excel függvény
 - (a) Régebbi Excel verzióknál: tartományok számával megegyező számú cella kijelölése (I2:I30), függvény bírása után Ctrl+Shift+Enter; újabb Excel verziók: első cellában (I2) függvény megadása majd Enter
 - (b) *adattömb* $\rightarrow$ szétválogatandó adatok helye (A-, illetve B-oszlop)
 - (c) *intervallumtömb* $\rightarrow$ előre definiált tartományok helye (G2:G30)
 - (d) A *Gyakoriság* Excel függvény automatikusan elvégzi az adatok szétválogatását a megfelelő tartományokba és beírja a darabszámokat. A függvény által kiírt első érték az első tartománynál kisebb elemek darabszáma, míg az utolsó érték az utolsó tartománynál nagyobb elemek darabszáma, így a tartományok a G2:G30, míg a gyakoriságok az I2:I31, illetve J2:J31 helyekre kerülnek.
 6. Megadjuk a tartományoknak a hisztogramon megjelenő nevét (H2:H31)
 7. A tartományok nevének (H2:H31) és a gyakoriságoknak (I2:I31, J2:J31) felhasználásával hisztogramot készítünk a korábbi fejezeteknek megfelelően (14. ábra két opcionális hisztogram megoldása)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	5 min	10 min		5 min	10 min		Tartomány / μm	Tartomány neve / μm	Gyakoriság / db - 5 min	Gyakoriság / db - 10 min
2	d / μm		$\sigma =$	3,45	3,45		3,8	0<3,8	0	0
3	17,60	12,60	N=	2039	1900		4,8	3,8<4,8	0	2
4	16,80	11,80	W=	0,95	0,97		5,7	4,8<5,7	0	3
5	18,10	13,10	Min=	9,3	4,3		6,7	5,7<6,7	0	9
6	20,80	15,80	Max=	29,8	24,8		7,7	6,7<7,7	0	11
7	21,90	16,90	W _{átlag} =	0,96			8,6	7,7<8,6	0	42
8	21,90	16,90					9,6	8,6<9,6	2	53
9	24,30	19,30					10,6	9,6<10,6	2	74
10	23,20	18,20					11,5	10,6<11,5	9	113
11	23,50	18,50					12,5	11,5<12,5	9	137
12	21,80	16,80					13,4	12,5<13,4	33	197
13	19,90	14,90					14,4	13,4<14,4	61	173
14	19,20	14,20					15,4	14,4<15,4	63	194
15	22,40	17,40					16,3	15,4<16,3	117	202
16	22,20	17,20					17,3	16,3<17,3	122	188
17	23,80	18,80					18,3	17,3<18,3	208	164
18	26,20	21,20					19,2	18,3<19,2	198	132
19	27,00	22,00					20,2	19,2<20,2	194	86
20	19,00	14,00					21,1	20,2<21,1	228	51
21	20,90	15,90					22,1	21,1<22,1	218	43
22	22,40	17,40					23,1	22,1<23,1	159	12
23	25,80	20,80					24,0	23,1<24,0	159	11
24	22,10	17,10					25,0	24,0<25,0	102	3
25	22,30	17,30					26,0	25,0<26,0	62	0
26	18,70	13,70					26,9	26,0<26,9	50	0
27	20,20	15,20					27,9	26,9<27,9	25	0
28	22,30	17,30					28,8	27,9<28,8	14	0
29	22,60	17,60					29,8	28,8<29,8	4	0
30	22,50	17,50					30,8	29,8<30,8	0	0
31	25,60	20,60						>30,8	0	0

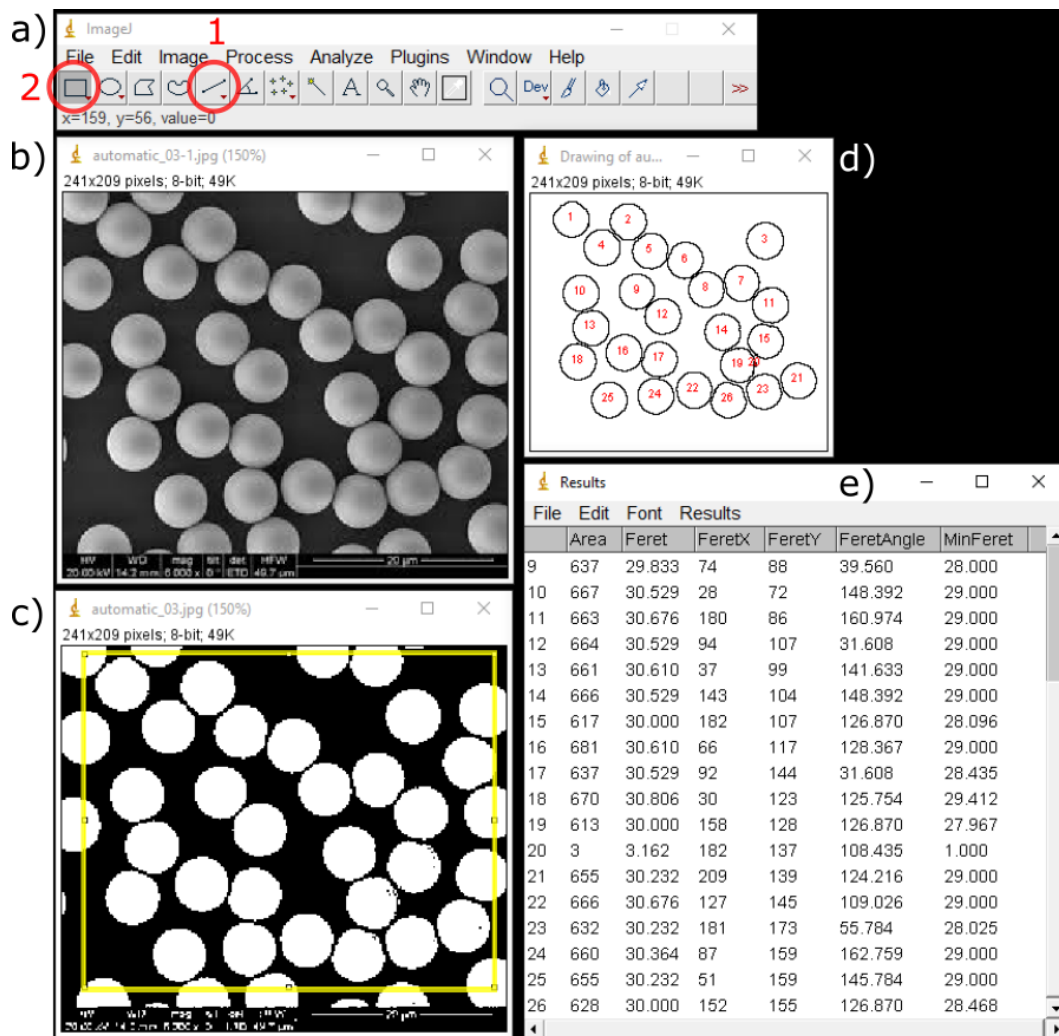


14. ábra. Több adatsor gyakoriság-eloszlásának meghatározása és bemutatása közös hisztogramon.

7.4. Részecskeméret meghatározása digitális képelemzéssel (ImageJ)

- Ingyenesen letölthető képelemző software (link: <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>)
- Szerteágazó alkalmazási lehetőségek; most: részecskeméret meghatározása
- Tegyük fel, hogy a kémiai technológia laboratóriumban / a kutatómunkánk során (elektron)mikroszkópos felvételeket készítettünk, melyek alapján a vizsgált minta részecskeméret-eloszlását szeretnénk meghatározni. (A gyakorlatban sohasem elegendő 1 db kép kiértékelése!)
- Lépésről lépésre (15. ábra)
 1. *ImageJ* program kezelőfelülete (15a ábra)
 2. Kép beolvasása: *File/Open* → 15b ábra

3. Méretkalibráció (pixel $\rightarrow$ valós mértékegység konverzió)
 - (a) (Potenciálisan) kis méretű kép $\rightarrow$ zoom: *Ctrl*+egérgörgő
 - (b) Egyenes vonal húzása: *Straight line* ikon választása (15a ábra; piros 1-es jelölő)
 - (c) Képen látható skála (scale bar) teljes hosszán egyenest húzni (bal katt és egér mozgatása; *Shift*+bal katt-tal vízszintes / függőleges egyenes is húzható)
 - (d) Vonallá hosszának megadása valós mértékegységgel $\rightarrow$ *Analyze/Set Scale*
 - i. A húzott vonal pixelben kifejezett hossza: *Distance in pixels* (automatikusan megadva)
 - ii. Valós méret megadása: *Known distance* (képen látható skála mérőszáma, 15b ábrán 20)
 - iii. Mértékegység megadása a skála alapján: *Unit of length* (15b ábrán μm)
 - iv. Jóváhagyás: *OK*
 - v. Minden eltérő pozícióban / nagyításban készített képnél új méretkalibráció!
4. Fekete-fehér (bináris) képpé konvertálás
 - (a) Automatikus (kényelmes, nem hangolható) $\rightarrow$ *Process/Binary/Make Binary* (15c ábra)
 - (b) Manuális (körülményesebb, hangolható) $\rightarrow$ *Image/Adjust/Threshold...*
 - i. Eljárás marad *Default*, végeredmény típusa: *B&W*
 - ii. *Dark background* $\rightarrow$ úgy beállítani, hogy az eredményül kapott képen a mérendő objektum fehér, a háttér fekete legyen
 - iii. Csúszkák állítása szükség szerint $\rightarrow$ részecskék átfedésének / összeérésének csökkentése (méret jelentősen változhat!) (15c ábra)
 - iv. Jóváhagyás: *Apply*; ablak bezárása: *X*
5. Vizsgálandó tartomány kijelölése (*ROI*, Region of Interest)
 - (a) Egész kép vizsgálata $\rightarrow$ $\emptyset$ teendő
 - (b) Kisebb tartomány kijelölése $\rightarrow$ program fejlécében *Rectangle* választása (15a ábra; piros 2-es jelölő) $\rightarrow$ képen bekeretezni a vizsgálandó tartományt (15c ábra, sárga jelölő keret)
6. Eredményként kiírandó paraméterek beállítása $\rightarrow$ *Analyze/Set Measurement* $\rightarrow$ *Feret's diameter* kiválasztása (Feret átmérő: egy objektum bármely két pontja közötti maximális távolság; közel izometrikus részecske esetén tipikus részecskeméret)
7. Részecskeméret meghatározás elvégzése
 - (a) Automatikus (különálló részecskék, mind számolandó) $\rightarrow$ *Analyze/Analyze Particles...*
 - i. Kiértékelt részecskék megjelenítése külön ablakban $\rightarrow$ *Show: outlines* (15d ábra)
 - ii. Kiválasztani: *Display results*, *Clear results*, *Exclude on edges*
 - iii. Jóváhagyás: *OK* $\rightarrow$ összefoglaló táblázat (lásd később)
 - (b) Manuális (diszkrét részecskékre nem elkülöníthető halmazok)
 - i. Fejlécben *Straight line* funkció kiválasztása (15a ábra; piros 1-es jelölő) $\rightarrow$ részecske mérendő dimenziója mentén távolság kijelölése vonalhúzással $\rightarrow$ mérés: *Ctrl*+*M*
 - ii. Ismétlés minden vizsgálandó objektumra
 - (c) Eredmények táblázata
 - i. Excel munkalapra másolás $\rightarrow$ *Ctrl*+*A* & *Ctrl*+*C* & *Ctrl*+*V*
 - ii. Nem értékelendő paraméterek oszlopainak törlése (*Feret* (legnagyobb átellenes kiterjedés), *MinFeret* (legkisebb átellenes kiterjedés) szükséges); izometrikus & anizometrikus részecskék korrekt jellemzése
 - iii. Tizedes szeparátor változtatása $\rightarrow$ adatok kijelölése $\rightarrow$ *Ctrl*+*H* $\rightarrow$ csere panel (keresett szöveg: . ; csere szöveg: , ; Az összes cseréje)
8. Mért adatokból pl. hisztogramkészítés



15. ábra. Az *ImageJ* program kezelőfelülete (a), és a digitális képelemzéssel történő méretmeghatározás részlépései: b) elektronmikroszkópos kép, c) fekete-fehér bináris kép, d) ROI-n belüli feldolgozandó részciskék és e) eredménytáblázat.

7.5. Feladatok

1. A technológia laborgyakorlaton egy pormintát 5 percig golyósmalomban őröltünk, majd egy szitasorozattal különböző mérettartományú frakciókra választottuk szét. A szitalás során először a legnagyobb, majd az egyre kisebb méretű részecskék maradnak fent az egymás alatt elhelyezett, csökkenő pórusméretű szitákon. Az adott szita pórusméreténél (d_{szita}) nagyobb méretű részecskefrakciók tömegét (m_j) az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

d_{szita} / mm	1,60	1,25	1,00	0,63	0,40	0,125	
m_j / g	0,698	0,715	0,559	2,030	1,622	1,332	1,063

- (a) A részecskefrakciók gyakoriságát számoljuk ki a frakció tömegének és a minta össztömegének hányadosaként.
- (b) Készítsünk méreteloszlást mutató ekvidisztáns hisztogramot a gyakoriságok és a mérettartományok ismeretében.
- (c) Készítsünk méreteloszlást mutató nem ekvidisztáns hisztogramot a gyakoriságok és a mérettartományok ismeretében.

2.   A technológia laborgyakorlaton egy pormintát 15 percig golyósmalomban őrltünk, majd egy szitasorozattal különböző mérettartományú frakciókra választottuk szét. A szitálás során először a legnagyobb, majd az egyre kisebb méretű részecskék maradnak fent az egymás alatt elhelyezett, csökkenő pórusméretű szitákon. Az adott szita pórusméreténél (d_{szita}) nagyobb méretű részecskefrakciók tömegét (m_j) az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

$d_{\text{szita}}/\text{mm}$	1,60	1,25	1,00	0,63	0,40	0,125	
m_j/g	0,582	0,219	0,228	0,940	0,994	2,382	2,073

- (a) A részecskefrakciók gyakoriságát számoljuk ki a frakció tömegének és a minta össztömegének hányadosaként.
- (b) Készítsünk méreteloszlást mutató ekvidisztáns hisztogramot a gyakoriságok és a mérettartományok ismeretében.
- (c) Készítsünk méreteloszlást mutató nem ekvidisztáns hisztogramot a gyakoriságok és a mérettartományok ismeretében.
3.   A technológia laborgyakorlaton egy porminta részleteit 5, 10, 15, illetve 20 percig golyósmalomban őrltük, majd egy szitasorozattal különböző mérettartományú frakciókra választottuk szét. A szitálás során először a legnagyobb, majd az egyre kisebb méretű részecskék maradnak fent az egymás alatt elhelyezett, csökkenő pórusméretű szitákon. Az adott szita pórusméreténél (d_{szita}) nagyobb méretű részecskefrakciók tömegét (m_j) az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

$t_{\text{örlés}} / \text{min}$	5	10	15	20
$d_{\text{szita}} / \text{mm}$	m_j / g			
1,60	0,698	1,003	0,582	0,208
1,25	0,715	0,318	0,219	0,209
1,00	0,559	0,426	0,228	0,184
0,63	2,030	1,311	0,940	0,644
0,40	1,622	1,444	0,994	1,087
0,125	1,332	1,712	2,382	2,331
	1,063	1,743	2,073	2,830

- (a) A részecskefrakciók gyakoriságát számoljuk ki a frakció tömegének és a minta össztömegének hányadosaként, minden őrlési idő esetén külön-külön.
- (b) Készítsünk méreteloszlást mutató ekvidisztáns 3-dimenziós hisztogramot a gyakoriságok és a mérettartományok ismeretében. Hogyan változik a legvalószínűbb részecskeméret az őrlési idő előrehaladtával?
4.   A technológia laborgyakorlaton egy porminta részleteit 5 percig golyósmalomban őrltük 5, 10, illetve 15 db őrlőgolyót használva. Ezután egy szitasorozattal különböző mérettartományú frakciókra választottuk szét a mintákat. A szitálás során először a legnagyobb, majd az egyre kisebb méretű részecskék maradnak fent az egymás alatt elhelyezett, csökkenő pórusméretű szitákon. Az adott szita pórusméreténél (d_{szita}) nagyobb méretű részecskefrakciók tömegét (m_j) az alábbi táblázatban foglaltuk össze.

$N_{\text{golyó}} / \text{db}$	5	10	15
$d_{\text{szita}} / \text{mm}$	m_j / g		
1,60	0,399	0,152	0,488
1,25	0,474	0,304	0,643
1,00	0,650	0,317	0,824
0,63	0,909	1,194	1,012
0,40	1,248	1,464	1,309
0,125	1,120	2,154	1,861
	1,063	1,814	2,419

- (a) A részecskefrakciók gyakoriságát számoljuk ki a frakció tömegének és a minta össztömegének hányadosaként, minden őrlési paraméter esetén külön-külön.
- (b) Készítsünk méreteloszlást mutató ekvidisztáns 3-dimenziós hisztogramot a gyakoriságok és a mérettartományok ismeretében. Hogyan változik a legvalószínűbb részecskeméret az őrlógolyók számának növekedésével?
5.    Különálló nanorészecskék méretének és összetételének meghatározására alkalmas analitikai módszert fejlesztünk, melynek teszteléséhez kereskedelmi forgalomban elérhető, gömb alakú arany nanorészecskéket tartalmazó szuszpenziókat vásárolunk. A módszer által meghatározott részecskeméreteket (d / nm) a *CooSpace/Dokumentumok* között elérhető *AuNPs.xlsx* Excel file tartalmazza. Az első és harmadik standard mintákra végzett mérési eredményeket (STD1 és STD3) ábrázoljuk egy közös hisztogramon. A leggyakoribb mérettartomány középértéke és az adatsor szórása alapján mondjuk meg, hogy az egyes standard mintákat milyen névleges mérettel árulhatták?
6.    Különálló nanorészecskék méretének és összetételének meghatározására alkalmas analitikai módszert fejlesztünk, melynek teszteléséhez kereskedelmi forgalomban elérhető, gömb alakú arany nanorészecskéket tartalmazó szuszpenziókat vásárolunk. A módszer által meghatározott részecskeméreteket (d / nm) a *CooSpace/Dokumentumok* között elérhető *AuNPs.xlsx* Excel file tartalmazza. Az első és harmadik standard mintákra végzett mérési eredményeket (STD2 és STD4) ábrázoljuk egy közös hisztogramon. A leggyakoribb mérettartomány középértéke és az adatsor szórása alapján mondjuk meg, hogy az egyes standard mintákat milyen névleges mérettel árulhatták?
7.    Egy szintézis során a *CooSpace/Dokumentumok* között elérhető *automatic_01.jpg* mikroszkópos felvételen látható részecskéket állítottuk elő. Automatizált digitális képelemzéssel határozzuk meg a részecskék méretét, majd az adatokat ábrázoljuk egy hisztogramon. Melyik a legvalószínűbb részecskeméret-tartomány?
8.    Automatizált digitális képelemzéssel határozzuk meg a részecskék méretét a *CooSpace/Dokumentumok* között elérhető *automatic_02.jpg* vagy *automatic_03.jpg* mikroszkópos felvételen. Az adatokat ábrázoljuk egy hisztogramon. Melyik a legvalószínűbb részecskeméret-tartomány?
9.    Egy szintézis során a *CooSpace/Dokumentumok* között elérhető *manual_01.jpg* mikroszkópos felvételen látható részecskéket állítottuk elő. Manuális digitális képelemzéssel határozzuk meg a részecskék jellemző méretét legalább 35 db részecske esetén, majd az adatokat ábrázoljuk egy hisztogramon. Melyik a legvalószínűbb részecskeméret-tartomány?
10.    Manuális digitális képelemzéssel határozzuk meg a részecskék méretét a *CooSpace/Dokumentumok* között elérhető *manual_02.jpg*, *manual_03.jpg*, *manual_04.jpg*, vagy *manual_05.jpg* mikroszkópos felvételen, kb. 35 – 100 db részecske esetén. *Anizometrikus részecskék esetén végig egy*

kiválasztott dimenziót vizsgáljunk. Az adatokat ábrázoljuk egy hisztogramon. Melyik a legvalószínűbb részecskeméret-tartomány?