TÉMAVÁZLAT

Kémiai számítástechnika labor (2), Kémia BSc I. évf. 2014/2015. tanév II. félév

1-5. FOGLALKOZÁS

Összeállította: Tóth Gergely

EXCEL (hallg-app1, hallg-app2 gépeken) vagy Libre Office Calc (Linux)

Nemlineáris egyenlet megoldása, maximum és minimum keresése

Numerikus módszerek és eljárások szerepe

Iteratív módszerek

kezdőérték(ek) megadása

konvergencia, divergencia

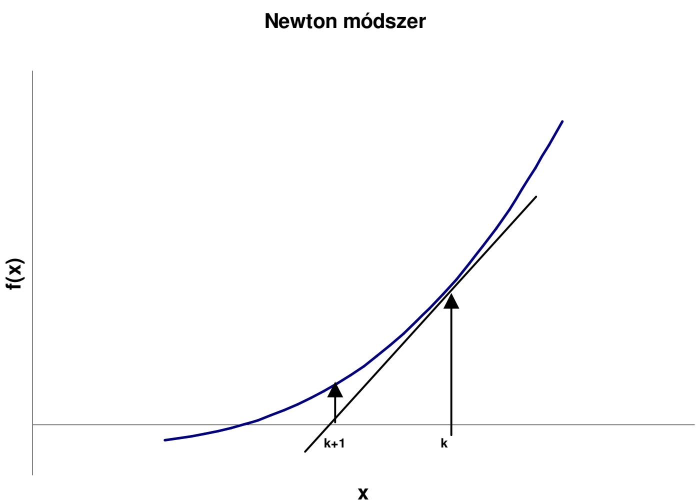
leállási kritériumok: $|x_{k+1}-x_k|<\varepsilon$, vagy $|f(x_{k+1})-f(x_k)|<\varepsilon$,

Nemlineáris egyenlet numerikus megoldása

Feladat: $y=h(x)$ függvény esetén egy adott y_0 értékhez x_0 meghatározása, ha x nem fejezhető ki explicit módon, mint $x=g(y)$.

Átrendezés $f(x)=h(x)-y_0=0$ (Excellel való megoldásnál az átrendezés nem szükséges)

A sok közül egy alapmódszer:



1 kezdőpont, divergálhat, iterációs lépés:

$x_{k+1}=x_k-f(x_k)/f'(x_k)$

Egy másik alapmódszer: intervallum felezése (2 kezdőpont, biztos megoldás)

x_a és x_f pontok választása úgy, hogy $f(x_a)*f(x_f)<0$

$x_k=(x_a+x_f)/2$, ha $f(x_k)*f(x_a)<0$, új $x_f=x_k$, ellenkező esetben $x_a=x_k$; Addig ismételjük, amíg $[x_a,x_f]<\varepsilon$

Megoldás EXCEL-lel:

Eszközök / Solver (Bővítménykezelővel aktiválni kell, vagy Célérték keresés)

Módosuló cella (x adott kezdőértékkel), célcella ($f(x)$) kitöltése (x-nél annak a cellájára mutasson)

Minimum/maximum/értékkeresés beállítása Korlátozó feltételek

(Libre Office Calc: Eszközök/Célértékkeresés – min/max nincs (Megoldó csak lineáris))

Feladat: Lennard-Jones párkölcsönhatási potenciál minimumának és x-tengellyel való metszéspontjának a meghatározása.

Feladatok:

Kémiai egyensúly számítása

A metanol szintézise 25 % CO, 55 % H_2 és 20 % inert gáz összetételű elegyből indul ki (az adatok mol %-ban értendők). A

$$CO + 2\,H_2 = CH_3OH$$

reakció parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandója 350 ^{o}C hőmérsékleten:

$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}\,p_{H_2}^2} = 1.4\cdot10^{-14}\,Pa^{-2} \qquad (1)$$

Feladat: Határozza meg az egyensúlyi összetételt!

Legyen *x* az egyensúlyi konverzió, és 100 mol elegyből induljunk ki. Írjuk fel a komponensek és az elegy kiindulási, ill. egyensúlyi anyagmennyiségeit:

Komponens	Kezdetben (mol)	Egyensúlyban (mol)
CO	25	25-25x
H_2	55	55-50x
CH_3OH	0	25x
inert	20	20
összesen	100	100-50x

A parciális nyomások az egyensúlyban:

$$p_{CH_3OH} = \frac{25x}{100-50x}\,P$$
$$p_{CO} = \frac{25-25x}{100-50x}\,P$$
$$p_{H_2} = \frac{55-50x}{100-50x}\,P$$

ahol *P* az össznyomás. Határozza meg az EXCEL segítségével az *x* egyensúlyi konverziót az (1) egyenlet alapján!

A következő össznyomás értékekkel számoljon:

1) $P = 3.0\cdot10^{7}\,Pa$
2) $P = 3.5\cdot10^{7}\,Pa$
3) $P = 2.0\cdot10^{7}\,Pa$
4) $P = 2.5\cdot10^{7}\,Pa$

A 10^{-14}-en nagyságrendtől szabaduljon meg a nyomás 10^{7}-jeivel való egyszerűsítésével!

Disszociációfok meghatározása

A nitrogén-dioxid disszociációja a $2\,NO_2 \rightleftarrows 2\,NO + O_2$ egyenlet szerint megy végbe.

Ha a reakció *állandó térfogaton* játszódik le, akkor a komponensek egyensúlyi parciális nyomását fejezzük ki a nitrogén-dioxid kezdeti nyomásával ($p^0_{NO_2}$) és disszociációfokával (α):

$$p_{NO2} = (1-\alpha)\,p^0_{NO_2}$$
$$p_{NO} = \alpha \;\; p^0_{NO_2}$$
$$p_{O2} = 0.5\alpha \;\; p^0_{NO_2}$$

Helyettesítsük be ezeket a kifejezéseket az egyensúlyi állandó parciális nyomásokkal kifejezett alakjába:

$$K_a = K_p \left[\frac{1}{p^{\varnothing}}\right]^{\Delta\nu} = \frac{0.5\alpha \;\; p^0_{No_2}\,(\alpha \;\; p^0_{No_2})^2}{(1-\alpha)^2\,(p^0_{No_2})^2}\frac{1}{p^{\varnothing}} \qquad (1)$$

ahol $p^{\varnothing}$ = 100 kPa a standard nyomás, $\Delta\nu$ pedig a reakcióval járó sztöchiometriai szám változás, esetünkben 1. Az (1) egyenlet α -ra megoldható.

Számítsa ki a disszociációfokot!

150 kPa nyomású tiszta nitrogén-dioxidból induljon ki, a hőmérséklet 700 K. Az egyensúlyi állandó ezen a hőmérsékleten: K_a = 0,18

Statisztikai próbák

Adott néhány adat(sor), ezek alapján kell eldönteni egy állításról, hogy igaz-e. Adatsor: valószínűségi változóra vonatkozik→ a döntés valamilyen valószínűséggel lesz helyes. Állítás = hipotézis (H_0), tagadása = ellenhipotézis (H_a): a kettő közül kell döntenünk. Általános módszer: A feltett állítás általánosan leírható egy eloszlással. Azt nézzük, hová esik az adott adat(sor)-ra számítható érték.

F-próba – tekinthető a két minta alapján két szórás azonosnak

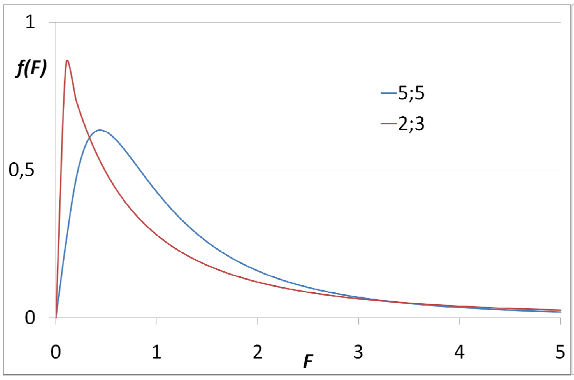
H_0: $\sigma_1 = \sigma_2$

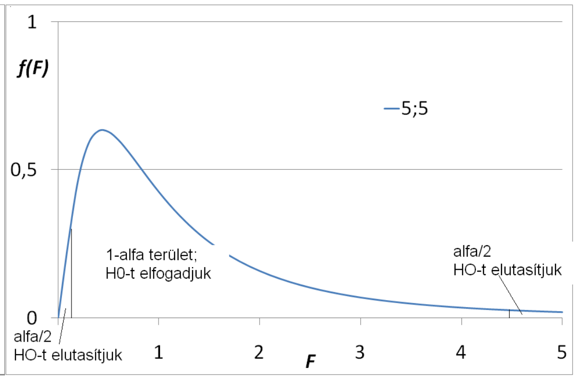
H_a: $\sigma_1 \neq \sigma_2$, ahol az elsőre N_1 a másodikra N_2 mérést végeztünk.

Pl. két műszer, két hallgató, két módszer: egyformán pontosak-e?

Háttér: F-eloszlás írja le két szórásnégyzet hányadosát, ha mindkét minta külön-külön normális eloszlásból származik.

Két szabadsági fok: N_1-1 és N_1-2. Becsült szórások a mintából: s_1 és s_2.





Az F-eloszlás sűrűségfüggvénye két szabadságifok-párra kétoldali intervallum alapján való hipotézisvizsgálat

Elvi megoldás: $\xi_F = \dfrac{s_1^2}{s_2^2}$ kiszámolása, majd az N_1-1, N_2-1 szabadsági fokú F-eloszlás alapján megnézni, hová esik a számított érték. Feltételezünk adott α-t (pl. 0.05).

EXCEL hibái: F.ELOSZLÁS és INVERZ.F valójában 1-$F(\xi)$-t számol.

Megoldás EXCEL-lel:

F.PRÓBA(tömb1, tömb2) közvetlenül H_0 „valószínűségét” számolja:

ha $\alpha \leq$ F.PRÓBA, H_0-t elfogadjuk

ha F.PRÓBA < α, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el).

Egymintás t-próba – a minta sokaságának várható értéke és egy elméleti várhatóérték tekinthető-e azonosnak

E - minta sokaságának várható értéke

$\hat{y}$ - mintából számolt átlag = becsült várható érték

E_0 – elméleti várható érték (pl. hivatalos adat…)

H_0: E=E_0 **H_a: E≠E_0**

Háttér: $\xi = \dfrac{\hat{y}-E}{s/\sqrt{N}}$ N-1 szabadsági fokú t-eloszlást követ

Elvi megoldás: $\xi = \dfrac{\hat{y}-E_0}{s/\sqrt{N}}$ kiszámolása és $F(\xi)$ összevetése α-val.

Kétoldali: ha $\alpha/2 \leq F(\xi) \leq (1-\alpha/2)$, H_0-t elfogadjuk

ha $F(\xi) < \alpha/2$ vagy $(1-\alpha/2) < F(\xi)$, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

Egyoldali, pl. csak a felfele kilógás „rossz”: ha $F(\xi) \leq (1-\alpha)$, H_0-t elfogadjuk

ha $(1-\alpha) < F(\xi)$, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

Megoldás EXCEL-lel kétoldalira:

ha $\alpha \leq$ T.ELOSZLÁS(abs(ξ);N-1;2), H_0-t elfogadjuk

ha T.ELOSZLÁS(abs(ξ);N-1;2) < α, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

30 < N, lehet normál eloszlással dolgozni t-eloszlás helyett:

ha $\alpha/2 \leq$ Z.PRÓBA(adattömb,E_0) $\leq (1-\alpha/2)$, H_0-t elfogadjuk

ha kívül esik, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

(Libre Office Calc: Z.PRÓBA (T.ELOSZLÁS máshogy))

Kétmintás t-próba – két minta sokaságának várható értéke tekinthető-e azonosnak

E_1, E_2 - két sokaság várható értéke

$\hat{y}_1$, $\hat{y}_2$ - mintából számolt átlagok = becsült várható értékek

H_0: $E_1=E_2$ **H_a: $E_1 \neq E_2$**

Általános képlet: ξ=(becsült paraméter – elméleti paraméter)/(becsült szórása a paraméternek)

becsült paraméter: $\hat{y}_1-\hat{y}_2$, elméleti paraméter: E_1-E_2

szórás: $s=\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1}+\frac{s_2^2}{N_2}}$, ha $30 < N_1, N_2$

helyette esetleg „pooled" variancia, ha $N_1, N_2 \leq 30$

$$s_p^2=\frac{(N_1-1)s_1^2+(N_2-1)s_2^2}{N_1+N_2-2} \qquad s=s_p\left(\frac{1}{\sqrt{N_1}}+\frac{1}{\sqrt{N_2}}\right)$$

Számolás, elfogadás/elutasítás ahogy az egymintás t-próbánál, vagy

ha $\alpha \leq$ T.PRÓBA(adattömb$_1$;adattömb$_2$;2;2 vagy 3), H_0-t elfogadjuk

ha T.PRÓBA(adattömb$_1$;adattömb$_2$;2;2 vagy 3) $< \alpha$, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

(Libre Office Calc: T.PRÓBA 1,2,3 módszer)

χ^2-próba – illeszkedés vizsgálata

χ^2-eloszlás: ξ_1, ξ_2 ξ_3, ξ_4… standard normális eloszlású, akkor $\xi=\xi_1^2+\xi_2^2+\ldots+\xi_N^2$ N szabadsági fokú χ^2-eloszlást követ. Ha több adat van és centrálunk, akkor a szabadsági fok= N-1.

$E(\xi)$=szabadsági fokok száma $\sigma^2(\xi)$= 2*szabadsági fokok száma

Kapcsolat részecskék energiájának eloszlásával: részecske v_x, v_y, v_z sebességei normál eloszlásúak

$v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2 \rightarrow E_{\text{kinetikus}}=mv^2/2 \rightarrow$ Maxwell-Boltzmann eloszlást követ = χ^2-eloszlás N=3

χ^2-próba mire jó? Megnézni, hogy két görbe közötti eltérés megfelel-e annak, hogy csak a pontok közötti statisztikus ingadozás miatt különbözik.

χ^2-próba arra, hogy valami az elméleti gyakoriságnak megfelelően történt-e:

H_0: $p_1^{elméleti}=p_1^{kísérleti}$, $p_2^{elméleti}=p_2^{kísérleti}$, … $p_N^{elméleti}=p_N^{kísérleti}$

H_a: legalább egy egyenlőtlenség H_0-ban

Elvi megoldás:

$\xi=\sum_{i=1}^{N}\frac{(y_i-e_i)^2}{e_i}$, ahol y_i = az i-dik fajta eredmény megvalósulásainak száma, $e_i=kp_i$, $k=\sum_{i=1}^{N}y_i$

ha $\xi \leq \chi^2(\alpha, N\text{-}1)$, H_0-t elfogadjuk

ha $\chi^2(\alpha, N\text{-}1) < \xi$, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

A fenti séma bármi diszkrét függvénnyé tehetőre jó, arra is, ha két függvényt akarunk összehasonlítani: $g(x) \rightarrow g(x_i)$ és $f(x) \rightarrow f(x_i)$

Megoldás EXCEL-lel:

ha $\alpha \leq$ KHI.PRÓBA(adattömb$_{\text{tényleges}}$;adattömb$_{\text{várható}}$), H_0-t elfogadjuk ha KHI.PRÓBA(adattömb$_{tényleges}$;adattömb$_{várható}$) < α, H_0-t elutasítjuk (H_a-t fogadjuk el)

Feladatok

1) Állítson fel a várható értékekre és a szórásokra hipotéziseket és vizsgálja meg azokat statisztikai próbákkal a következő adatsorokra! Végezzen egymintás t-próbát is E_0= 1,6 és E_0=1,8 értékekkel!

2,1	1,6
2,2	2,2
2,3	1,4
1,9	2,2
2,2	1,8
3,2	1,3

2) Az alábbi értékeket mérték ajkai iskolákban a beépített építőanyagok sugárzására (a dózisok dimenziómentesen vannak megadva). Modellezhető-e a mérés Poisson eloszlással?

dózis	gyakoriság
0	4
1	9
2	13
3	12
4	2
5	0

3) $AgNO_3$ oldat vezetőképességére három hallgató az alábbiakat mérte (T=298 K, c=0,05 mol/dm^3). Elemezze statisztikai alapon a méréseket (várható értékek, szórások, konfidencia intervallumok, t- és F-próbák, egymintás t-próba, ha az elméleti érték E_0=115,2 cm$^2\Omega^{-1}$dm^{-3})! A konfidencia intervallumhoz az inverz t-eloszlás értékét az INVERZ.T(α,N-1) függvénnyel kapja meg.

vezetőképesség cm$^2\Omega^{-1}$dm^{-3} egységben		
1.hallgató	2.hallgató	3.hallgató
115,28	114,42	115,36
115,52	115,28	116,16
114,76	115,58	115,68
115,80	114,90	115,50

Varianciaanalízis - egy tényező szerinti osztályozás

Cél: A mért adatok különböző részekre oszthatóak: pl. más laborban mérték azokat, egy részük férfiakra/nőkre vonatkozik... Vajon van-e szignifikáns-e az eltérés a csoportok között?

Háttér:

$$SS_T = \sum_i \sum_j \left(x_{ij} - \bar{x}..\right)^2 = SS_{csopbelül} + SS_{csopközött} = \sum_i \sum_j \left(x_{ij} - \bar{x}._j\right)^2 + \sum_j n\left(\bar{x}._j - \bar{x}..\right)^2,$$

ahol "." a megfelelő indexre való átlagolást jelenti. A teljes varianciát két részre osztjuk: egy a csoportokon belülire és egy a csoportok átlagai közöttire. A megfelelő varianciák, ahol n az egy csoportban levő adatok száma, q a csoportok száma: $SS_T/(nq-1)$, $SS_{csopbelül}/q(n-1)$, $SS_{csopközött}/(q-1)$.

Hipotézis a csoportok várható értékeire:

H$_0$: $\mu_1=\mu_2=\mu...=\mu_q$

H$_a$: legalább egy egyenlőtlenség H$_0$-ban

Elfogadjuk, ha kisebb, mint a megfelelő kritikus érték:

$$F=\frac{SS_{csopközött}/(q-1)}{SS_{csopbelül}/q(n-1)}<F_{q-1,q(n-1)}^{\alpha=0,05}$$

Megoldás EXCEL-lel: Adatelemzés/Egytényezős varianciaelemzés

(Libre Office Calc: Adatok/Statisztika/Variancia analízis)

Gyakorló feladatok

Tej aflatoxin tartalmának mérése több laborban (betű = laborok jele)

a	b	c	d	e	f	g
1,6	4,6	1,2	1,5	6	6,2	3,3
2,9	2,8	1,9	2,7	3,9	3,8	3,8
3,5	3	2,9	3,4	4,3	5,5	5,5
1,8	4,5	1,1	2	5,8	4,2	4,9
2,2	3,1	2,9	3,4	4	5,3	4,5

Műszerek statisztikai ellenőrzése

A hallgatói laboratórium 5 pH-mérőjét a félév kezdete előtt ellenőrizték. A standard oldatból készülékenként 7-7 aliquot mintával mértek. Végezze el az adatok statisztikai analízisét (átlag, variancia, szórás, ANOVA, t- és F-próbák…). Az eredmények ismeretében tegyen javaslatot, melyik készüléke(ke)t kell újra beállítani (eltolódás a skálán) és melyik készüléke(ke)t kell javításra elküldeni (nagy véletlen hibával mér).

Mért adatok:

A	B	C	D	E
7,137	7,120	7,087	7,317	7,091
7,113	7,151	7,110	7,286	7,028
7,103	7,104	7,098	7,315	7,080
7,127	7,147	7,075	7,283	7,117
7,100	7,144	7,092	7,298	7,091
7,095	7,108	7,117	7,285	7,162
7,104	7,133	7,103	7,272	7,114

<u>**Mátrixműveletek**</u>

Mátrix: érték és hely is számít:

összeadás C=A+B, $\leftrightarrow c_{ik}=a_{ik}+b_{ik}$

szorzás konstanssal: const A $\leftrightarrow$ const a_{ik}

mátrixok szorzása (sor-oszlop szorzás): $C_{ln}=A_{lm}B_{mn} \leftrightarrow c_{ij}=\sum_{k=1}^{m}a_{ik}b_{kj}$

egység mátrix: $I=\begin{pmatrix}1 & 0 & ... & 0\\ 0 & 1 & ... & 0\\ ... & ... & ... & ...\\ 0 & 0 & ... & 1\end{pmatrix}$

inverz mátrix: $AA^{-1}=A^{-1}A=I$

nxn-es mátrix determinánsa:

$\det A = \sum_{p} (-1)^{I} a_{1k_1} a_{2k_2} ... a_{nk_n}$, az összes lehetséges olyan szorzat összege, ahol minden sorból veszünk egy elemet, de az elemek más-más oszlopban vannak, ezeket összeszorozzuk és megszorozzuk +1-gyel van -1-gyel, attól függően, hogy páros, vagy páratlan oszlopcserével hozható ez létre.

det A = 0, ha A egyik sorának az összes eleme = 0,

ha A egyik sora egy másik sor konstans szorosa

ha A egyik sora más sorok lineáris kombinációjával előállítható

ugyanez az oszlopokra is vonatkozik

mátrixműveletek az EXCEL-ben:

MDETERM, MSZORZAT, INVERZ.MÁTRIX

(tömbfüggvény bevitele ctrl/shift/enter, lásd még a GYAKORISÁG függvénynél).

<u>Inhomogén lineáris egyenletrendszer egyértelmű megoldása</u>

Matematikai ismétlés:

Lineáris egyenletrendszer általános alakja:

$$\begin{matrix} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + ... + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + ... + a_{2n}x_n = b_2 \\ ... \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + ... + a_{nn}x_n = b_{n1} \end{matrix} \leftrightarrow A\underline{x}=\underline{b},$$

ahol $A \in R^{nxn}$, $\underline{x} \in R^n$, $\underline{b} \in R^n$, azaz

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & ... & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & ... & a_{2n} \\ ... & ... & ... & ... \\ a_{n1} & a_{n2} & ... & a_{nn} \end{pmatrix}, \ \underline{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \\ x_n \end{pmatrix} \text{ és } \underline{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \\ b_n \end{pmatrix}.$$

Inhomogén a lineáris egyenletrendszer, ha legalább egy $b_i \neq 0$. Ha az összes $b_i=0$, akkor homogénnek nevezzük, ezzel mi most nem foglalkozunk. Az inhomogén lineáris egyenletrendszer akkor oldható meg egyértelműen, ha det A ≠ 0. Ha det A=0, akkor szingulárisnak nevezik a mátrixot. (hasonló fogalmak ugyanerre: rang, vektorok függetlensége)

Feladat: piaci vásárlás példája (3 fajta gyümölcs-3 vásárló; 3 fajta gyümölcs+ zacskó-4 vásárló)

EXCEL-lel: LIN.ILL függvény

Túlhatározott lineáris egyenletrendszer megoldása

Matematikai ismétlés: Több egymástól független sor (n darab), mint ahány ismeretlen (m darab). Az előzőhöz képest szerepcsere: a_{ij} igazából a j-dik független változó i-dik mérésben való értéke, amit korábban x_j-vel jelöltük, az most a meredekség, illetve az 1 együttható értékekhez tartozó érték a konstans tag. Több dimenziós egyenes illesztése: cél a meredekségek és a konstans tag meghatározása.

Cél, hogy a számolt és mért eredményvektor négyzetösszege minimális legyen. Vagyis $\sum_{i=1}^{n}\left(b_i^{mért}-b_i^{számolt}\right)^2$ minimumát keressük.

Levezethető megoldás: $\underline{x}=(A^T A)^{-1}A^T \underline{b}$

Megoldás EXCEL-lel: LIN.ILL függvénnyel, Eszközök/Adatelemzés/Regresszió (Bővítménykezelővel aktiválni kell)

(Libre Office Calc: csak LIN.ILL-lel)

Eredmények értelmezése! illeszkedés jó, ha R^2 érték közel van 1-hez

Feladat: Piaci vásárlás példája (3 fajta gyümölcs, esetleg zacskó-5 vásárló)

Gyakorló feladatok:

Koncentráció meghatározása spektroszkópiai adatokból

Egy oldat különböző szerves anyagokat tartalmaz. A $\lg\left(\frac{I_f}{I_0}\right)=-\sum_i \varepsilon_i c_i l$ összefüggés alapján az A, B, C, D és E anyagok koncentrációi öt különböző hullámhossznál történt mérés alapján meghatározhatóak. Az oldószer az adott hullámhosszoknál nem abszorbeál.

Az ismert moláris abszorpciós együtthatók:

	ε_A /(dm^3*mol^{-1}*cm^{-1})	ε_B / (dm^3*mol^{-1}*cm^{-1})	ε_C / (dm^3*mol^{-1}*cm^{-1})	ε_D / (dm^3*mol^{-1}*cm^{-1})	ε_E / (dm^3*mol^{-1}*cm^{-1})
λ=300 nm	114,3	10,1	2,0	26,7	56,3
λ=400 nm	3,0	89,1	4,2	22,1	19,8
λ=500 nm	10,0	9,7	160,1	30,1	2,0
λ=600 nm	64,5	5,6	20,1	230,4	11,4
λ=700 nm	19,4	4,5	8,7	10,8	132,3

A mért abszorbanciák:

	$-lg(I_f/I_0)$
λ=300 nm	0,269
λ=400 nm	0,197
λ=500 nm	0,331
λ=600 nm	0,297
λ=700 nm	0,231

A küvetta vastagsága 1 cm.

(megoldás: 0,00138; 0,00163; 0,00175; 0,00065; 0,00132)

Reakciósebességi állandó (k) meghatározása

Az alábbi bruttó egyenlettel leírható kémiai reakció sebességi állandóját keressük.

A + B + C + D —> E + F + G

Mivel a reakció több lépésben megy végbe, ezért nem ismerjük a rendűségét sem. A mérést úgy végezzük, hogy bizonyos időközönként mintát veszünk az oldatból, és meghatározzuk az egyes komponensek koncentrációját. Ebből kiszámítjuk a koncentráció változásának a sebességét. A számítási eredményeket az alábbi táblázat tartalmazza:

Reakciósebesség	c_A, (mol/dm^3)	c_B, (mol/dm^3)	c_C, (mol/dm^3)	c_D, (mol/dm^3)
7,74E-04	2,3	0,9	1,9	2,2
5,90E-04	1,7	0,8	1,7	2,1
3,87E-04	1,4	0,7	1,4	1,8
2,60E-04	0,7	0,6	1,3	1,3
1,51E-04	0,3	0,5	1,0	1,2

Írja fel a lineáris egyenletrendszert a $v=k[A]^a[B]^b[C]^c[D]^d$ egyenlet logaritmizálásával és oldja meg! Mekkora *k* értéke? (megoldás:2,84e-4)

Reakciósebességi állandó (k) meghatározása többdimenziós egyenes illesztésével

Az alábbi bruttó egyenlettel leírható kémiai reakció sebességi állandóját keressük.

$$A + B + C \longrightarrow E + F$$

Mivel a reakció több lépésben megy végbe, ezért nem ismerjük a rendűségét sem. A mérést úgy végezzük, hogy bizonyos időközönként mintát veszünk az oldatból, és meghatározzuk az egyes komponensek koncentrációját. Ebből kiszámítjuk a koncentráció változásának a sebességét. A számítási eredményeket az alábbi táblázat tartalmazza:

Reakciósebesség	c_A, (mol/dm^3)	c_B, (mol/dm^3)	c_C, (mol/dm^3)
7,74E-04	0,27	0,15	0,36
5,90E-04	0,24	0,13	0,32
3,87E-04	0,20	0,10	0,28
2,82E-04	0,17	0,07	0,24
2,40E-04	0,16	0,07	0,23
2,20E-04	0,15	0,06	0,22
1,82E-04	0,14	0,06	0,20
1,51E-04	0,12	0,05	0,19

Írja fel a túlhatározott lineáris egyenletrendszert a $v=k[A]^a[B]^b[C]^c$ egyenlet logaritmizálásával és oldja meg! Mekkora *k* értéke? (megoldás:0,0107)

Lineáris regresszió, paraméterek és megbízhatósági intervallumaik

Az *y* mennyiség lineárisan függ az A, B, C anyagok koncentrációitól. Határozza meg lineáris regresszióval a három anyagra vonatkozó állandót (m_j-t, meredekséget) az alábbi adatsor alapján. Az illesztett egyenesnél a *b* konstans tag értéke eltérhet 0-tól. Adja meg a paraméterek megbízhatósági intervallumát is 95 %-os kétoldali konfidencia intervallummal az alábbi képlet alapján: $m_j \pm t_{(n-p,\alpha)} * s_j$: A paraméterek szórásai (s_j-k) a négyzetgyökei az $s_r^2\left(X^TX\right)^{-1}$ mátrix diagonális elemeinek, ahol $s_r^2=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(y_i^{mért}-y_i^{illesztett}\right)^2}{n-p}$ a reziduális szórásnégyzet, *n* a mérések száma, *p* a paraméterek száma. X a független változók mátrixa a konstans taghoz tartozó 1-eseket tartalmazó oszloppal együtt. A t-eloszlás értékét közelítheti a normáleloszlás 95%-os kétoldali megbízhatósági értékének 1,96-os szorzójával. Mért adatok:

c_A	c_B	c_C	y
0,050	0,030	0,020	0,174
0,020	0,014	0,023	0,052
0,012	0,014	0,013	0,050
0,012	0,015	0,012	0,072
0,010	0,034	0,034	0,097
0,005	0,005	0,005	0,042
0,067	0,002	0,001	0,150

Paraméterbecslés

(Libre Office Calc: nem megy, nincs benne minimalizáló és tetszőleges véletlenszámgeneráló)

Tetszőlegesen generált, majd hibával torzított függvény paramétereinek becslése

A-B oszlop: kitöltés 10-10 tetszőleges számmal (pl. egész számok)

C oszlop: C1=1,2*cos(A1)-2/B1

D oszlop: standard normális eloszlású véletlen számok generálása Adatelemzés/Vélsz.generálás

E oszlop: E1=C1+0.05*D1 (hibát generáltunk az adatokhoz)

F1;F2 p1 ésp2 paraméterek kezdőértékei

G oszlop: C oszlop képlete, de 1,2 helyett F1 és 2 helyett F2

F3=SZUMXBŐLY2(C1:C10;G1:G10)

F3 minimumának megkeresése p1 és p2 függvényében Solverrel

Ugyanez E és G oszlopra

Konszekutív kémiai reakció sebességi állandóinak meghatározása

Az $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ konszekutív kémiai reakció differenciálegyenlete megoldható analitikus módon. A(t=0)=1mól/m^3, B(t=0)=0 mól/m^3, és C(t=0)=0 mól/m^3 feltételek esetén:

$$C(t) = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

Paraméterbecsléssel határozza meg a következő szimulált adatokra a k_1 és k_2 sebességi állandókat. Az illesztést végezze el mind a pontos, mind a hibával terhelt adatokra. Kezdőértékként k_1=4-et és k_2=5-öt használjon.

t(s)	$C(t)$ (mól/m^3) (pontos)	$C(t)$ (mól/m^3) (hibával terhelt)
0,5	0,2018	0,2042
1	0,4731	0,4025
2	0,7982	0,8534
3	0,9254	0,9095
4	0,9725	0,9733
5	0,9898	0,9072
6	0,9962	0,9740
7	0,9986	0,9877
8	0,9995	1,0233
9	0,9999	1,0370

Ammónia van der Waals állandóinak becslése

Elméleti háttér:

Reális gázok leírását szolgálja a van der Waals egyenlet, melynek alakja:

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \quad (1).$$

Ebből a nyomást kifejezve:

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{an^2}{V^2} \quad (2).$$

A van der Waals egyenlet alapján kapcsolat található az adott gáz kritikus hőmérséklete és nyomása, valamint az *a* és *b* állandók között. A számítások részletezése nélkül:

$$p_{kr}=\frac{a}{27b^2} \quad (3) \text{ és } T_{kr}=\frac{8a}{27bR} \quad (4)$$

Feladatok:

1) A kritikus értékek és a 3-4. egyenletek alapján határozza meg az ammónia *a* és *b* van der Waals állandóját. A számolások megoldhatóak számológéppel vagy EXCEL-lel is. Az ammónia gáz kísérleti kritikus adatai: T_{kr} = 405 K, p_{kr} = 11,298*10^6 Pa.

2) A mérési adatok alapján nemlineáris paraméterillesztéssel is határozza meg a van der Waals egyenlet *a* és *b* paramétereit ammóniára (2. egyenlet felhasználásával; a kritikus értékből korábban számoltak alapján becsülje a paraméterek kezdőértékét). Adja meg az illesztett egyenlet alapján számolt nyomásokat is.

Ammónia gáz kísérleti móltérfogatai különböző nyomásokon 323,15 K hőmérsékleten

V_m (m^3/mol)	*p* (Pa)
22,13E-3	1,202E5
5,110E-3	5,046E5
2,550E-3	9,697E5
1,456E-3	1,594E6

3) Számolja ki, hogy az első módon meghatározott állandókkal mekkora nyomásértékeket kap. Grafikonon és táblázatban ábrázolja a kétféle paraméterkészlettel kapott eredményeket, valamint a kísérleti eredményeket! Értékelje a van der Waals egyenlet megbízhatóságát!