

Fizikai kémiai mérések

Fizikai kémia előadások 10.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

Megfigyelés és kísérlet

Megfigyelés:

Egy folyamatról vagy jelenségről rendszeres tapasztalatszerzés tudományos adatgyűjtés céljából.

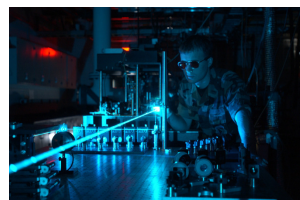
A körülményeket nem feltétlenül mi idézzük elő

Pl. állatok megfigyelése a természetben,
meteorológiai megfigyelések



Kísérlet:

Jól meghatározott,
általunk előidézett körülménynél végzett megfigyelés.



Cél, hogy megismétléskor (csaknem) ugyanaz legyen az eredmény: **reprodukálhatóság**.

A mért eredmény azonban kissé ingadozik,
mert a kísérlet eredményét sok,
nehezen figyelembe vehető tényező is befolyásolhatja:

mérési eredmény hibája: a valódi eredmény és a mért eredmény eltérése

fajtai: **szisztematikus hiba** és **véletlen hiba**

A mérések szisztematikus hibája

szisztematikus hiba:

rendszeresen, meghatározott irányba fejti ki hatását

kivédése:

- mérőműszer ismételt kalibrációja
- mérés más módszerrel

állandó szisztematikus hiba:

állandó nagyságú eltérés a helyes és a mért érték között

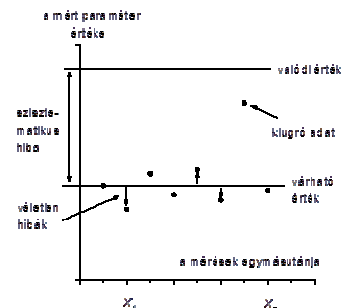
pl. mérés elvi hibája; pl. mintavétel után is zajlik reakció

Állandó szisztematikus hibát

nem lehet felderíteni csak a mérési adatok feldolgozásával!

változó szisztematikus hiba: időbeli mászást okoz

pl. termoelem öregedése, elektronika bemelegedése, katalizátor vagy fal szennyeződése



A mérések véletlen hibája

véletlen hiba:

nem rendszeresen és nem meghatározott irányban lépnek fel

keletkezésük oka ismeretlen, vagy ezeket az okokat nem tudjuk figyelembe venni.

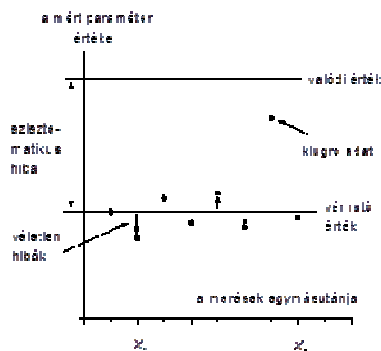
Kivédése: statisztikai feldolgozás

Ha nincs szisztematikus hiba, a várható érték megegyezik a valódi értékkel.

kiugró értékek:

pl. durva személyi hiba, erős környezeti behatás

A kiugró értékeket a statisztikai feldolgozásnál nem vesszük figyelembe. Egyedi mérlegelés kérdése, mit tekintünk kiugró értéknek.



Abszolút és relatív hiba

Abszolút hiba: a mért érték eltérése az átlagértéktől

Abszolút hibakorlát: ennél mindig kisebb az abszolút hiba $\Delta x = \max_i |x_i - \bar{x}|$

Relatív hiba: az abszolút hiba és az átlagérték hányadosa:

Relatív hibakorlát: ennél mindig kisebb a relatív hiba $\delta x = \frac{\Delta x}{\bar{x}}$

100 kg-os ember tömegmérésének pontossága személymérlegen 0,1 kg,
Abszolút hibakorlát: 0,1 kg
Relatív hibakorlát: 0,1%

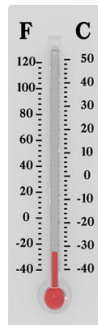
10 tonnás (10000 kg) vasúti teherkocsi tömegmérésének pontossága 10 kg
Abszolút hibakorlát: 10 kg
Relatív hibakorlát: 0,1%

Analóg és digitális mérések

analóg mérések:

- az analóg műszert az ember leolvassa
- a mérési eredményt papírra leírja

Ez volt a jellemző néhány évvel ezelőttig.



digitális mérések:

- a műszer analóg elektromos jelet ad
- konvertálás digitális jellé
- a digitális jel feldolgozása számítógéppel
- elektronikus naplózás

Ma ez a jellemző.



Laboratory Information Management System (LIMS)
(naplózás, feldolgozás, visszakereshetőség, adatcsere)

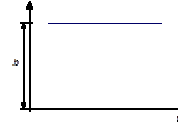
Információ elektronikus kódolása

egyenáram

a töltéshordozók a vezetőkben egy irányba áramlanak

jele: DC, az angol Direct Current rövidítése

info: a jel nagysága (amplitúdója)



váltakozó áram

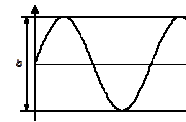
a töltéshordozók a periódusidő felében az egyik,

felében a másik irányba áramlanak

periodikus jel, általában szinusz- vagy négyszöghullám;

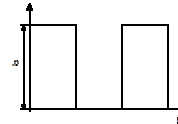
jele: AC, az angol Alternating Current rövidítése

info: a jel amplitúdója és/vagy frekvenciája



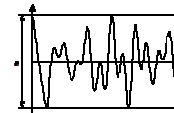
digitális jelsorozat

négyszögjelek sorozata a logikai 1 és 0 értékkel



Zaj és zajtűrés

zaj a jel amplitúdója és a frekvenciája is változik
torzítja a hasznos információt hordozó jelet

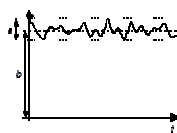


jel/zaj viszony:

a hasznos jel és a zaj amplitúdójának aránya (signal-to-noise ratio, S/N) *itt: b/a*

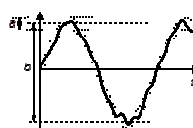
zaj forrása:

- érzékelő
- feldolgozó elektronika
- adatátviteli csatorna



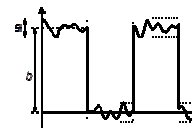
zajos egyenáram:
nagyon torzul az info

AM rádió



zajos frekvenciakódolás
kicsit torzul az info

FM rádió



zajos bináris jel
nem torzul az info
digitális TV adás

Bináris kódolás 1: BCD kódolás

információ továbbítása nagy biztonsággal:

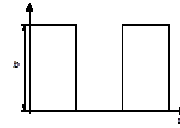
csak kétféle (bináris) jellel

logikai nulla

0 V

logikai egy

+5 V



BCD kódolás (Binari Coded Decimal)

tízes számrendszer számjegyeinek kódolása 4 biten:

$2^4 = 16$ féle lehet

0		0000
1		0001
2		0010
3		0011
4		0100
5		0101
6		0110
7		0111
8		1000
9		1001

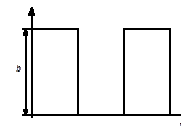
Bináris kódolás 2: ASCII kód

ASCII = American Standard Code for Information Interchange
eredetileg kód telexgépek és nyomtatók vezérlésére

ASCII kód: 1 byte = 1 betű, szám, vagy különleges jel

1 byte = 8 bit

$2^8 = 256$ féle lehet



0	32	64	96	128	160	192	224
1	33	65	97	129	161	193	225
2	34	66	98	130	162	194	226
3	35	67	99	131	163	195	227
4	36	68	100	132	164	196	228
5	37	69	101	133	165	197	229
6	38	70	102	134	166	198	230
7	39	71	103	135	167	199	231
8	40	72	104	136	168	200	232
9	41	73	105	137	169	201	233
10	42	74	106	138	170	202	234
11	43	75	107	139	171	203	235
12	44	76	108	140	172	204	236
13	45	77	109	141	173	205	237
14	46	78	110	142	174	206	238
15	47	79	111	143	175	207	239
16	48	80	112	144	176	208	240
17	49	81	113	145	177	209	241
18	50	82	114	146	178	210	242
19	51	83	115	147	179	211	243
20	52	84	116	148	180	212	244
21	53	85	117	149	181	213	245
22	54	86	118	150	182	214	246

Bináris kódolás 3: UTF-8

UTF-8 = Universal Coded Character Set + Transformation Format—8-bit.
1993-ban mutatták be
Web oldalak 95,8%-a használja (2020. novemberi adat)

1 oktet = 8 bit

1 karakter kódolása: változó oktetszám; 1 - 4 oktet megengedett

1 112 064 lehetséges betűfajta => minden nyelv minden betűfajtája belefér

1 oktet használatával:

128 karakter (=ASCII eleje) 1 byte-on: angol ABC + számok

2 oktet használatával:

+1920 karakter:

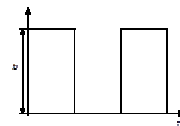
minden nemzeti latin betű + görög, ciril, kopt, örmény, héber, arab stb. betűk

3 oktet használatával:

kínai, japán, koreai betűk

4 oktet használatával:

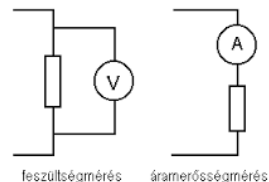
történelmi írások (hieroglifák, ékírás), ritka matematikai szimbólumok



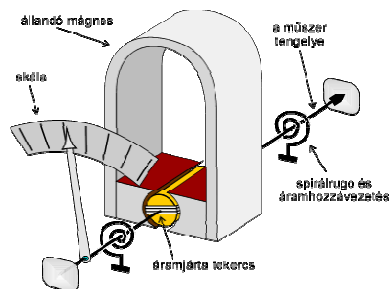
Áramerősség mérése

- 1) eleve áramerősséget akarunk mérni (pl. elektrokémiai mérésnél)
- 2) valamilyen fizikai mennyiséget mérünk (hőmérséklet, nyomás, fényerősség) és azt az érzékelő elektromos jellé alakítja

Az árammérőt a fogyasztóval sorba kell csatlakoztatni;
kis ellenállásúnak kell lennie a fogyasztó ellenállásához képest.

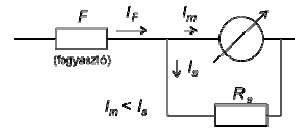


Analog áramerősség-mérés:



Árammérő méréshatárának változtatása

párhuzamosan kötött ellenállással (söntellenállás)
változtatni lehet az árammérő méréshatárát.
Kisebb söntellenállás: kevesebb áram megy át az árammérőn



parallaxis hiba:

oldalról olvasunk le egy mérőműszert,
és emiatt hamis a leolvasás.

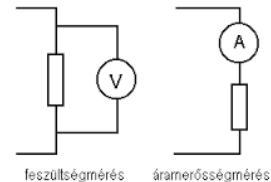
Megelőzése: a mutató fedje a tűkörképét!



Analóg feszültségmérő (voltmérő)

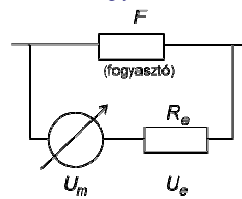
hagyományos feszültségmérők:
nagy ellenállású árammérők,
párhuzamosan kapcsolunk a fogyasztóval,
amelynek a sarkai között a feszültséget mérni kívánjuk.

tulajdonképpen a rajta átfolyó áramot méri,
ez arányos a feszültséggel, közvetlenül voltokra hitelesíthető.



sorosan kötött ellenállással (előtét-ellenállás)
változtatni lehet a feszültségmérő méréshatárát.

Nagyobb előtét-ellenállás:
a kisebb feszültség jut a mérőre

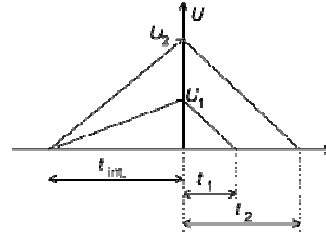


Digitális feszültségmérés

Egyik lehetséges digitális feszültségmérés
feszültségmérés → időmérés

$$U_{\text{mért.}} = (U_{\text{ref.}} / t_{\text{int.}}) \cdot t_{\text{kisüt.}}$$

- mérendő feszültséggel adott ideig kondenzátort töltünk
- a kondenzátor bemenetére ellentétes polaritású referenciafeszültséget (U_{ref}) kapcsolunk és azt állandó árammal kisütjük
- mérjük azt az időt, amíg a kondenzátor feszültsége nullára csökken.
- a kisütési idő arányos a vizsgált feszültséggel



Jellemzői:

- olcsó, pontos, lassú (10 - 200 ms)
- kémiai mérésekhez jól használható
- a zaj nagy részét kiátlagolja (zajcsökkentő hatású)

A feszültség mérést visszavezettük idő mérésére



Idő mérése

idő mérése = periódikusan ismétlődő „események” számlálása

évek száma = a Föld Nap körüli keringéseinek száma

napok száma = a Föld fordulatainak száma

frekvencia:

az 1 másodperc alatt bekövetkező események száma

egysége: 1/s vagy Hertz (jelölése: Hz)

pontosabb az időmérés, ha

- állandó a frekvencia
- az időjelek frekvenciája nagy

idő mérése: a jelek számlálása az időtartam alatt

hagyományos órák: mechanikai oszcillátor (pl. ingaóra)

elektronikus időmérés a hétköznapi életben:

kvarc oszcillátor ⇒ kvarcóra



Kvarcóra

Piezohatás

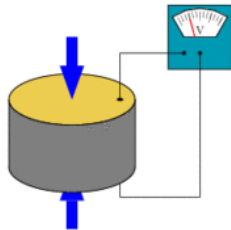
piezoelektromos anyagok: pl. kvarc, turmalin

a kristálylapka két szemben levő felületét arany vagy ezüst vezető réteggel vonják be

1. Nyomóerő hatására feltöltődés

az elektromos potenciál-különbség arányos a mechanikai deformációval

- lemezjátszó hangszedő
- piezo öngyújtó



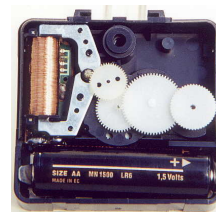
2. Ha feszültséget adnak a kvarckristályra, az összehúzódik / kitágul:

váltakozó feszültség $\Rightarrow$ mechanikai rezgés

RC rezgőkör stabilizálása kvarckristállyal:

- ultrahang előállítás $\Rightarrow$ vadriasztó hangszóró
- kvarcóra

$32\,768\text{ Hz} = 2^{15}\text{ Hz}$ (bináris szám 15. jegyének figyelése: 1 másodperc eltelt)



Nyomás mérése 1.

Gázpalackok nyomásmérője:

külső manométer: a kimenő gáznyomás (pl. 0-5 bar)

alsó tekerő: kimenő nyomás növelése

belső manométer: nyomás a palackban (pl. 0-150 bar)

„0 bar” azt jelenti, hogy légköri nyomás van a palackban



Bourdon-cső

Eugene Bourdon szabadalma (1849)

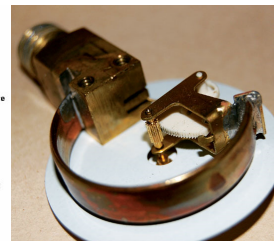
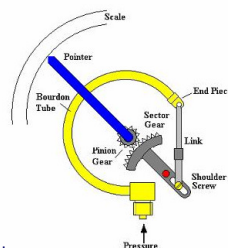
a legelterjedtebb nyomásmérő eszköz

egy meghajlított és egyik végén lezárt csőbe túlnyomásos közeget vezetve

a cső külső ívére nagyobb nyomás hat, mint a cső belső ívére:

a cső kiegyenesedik

a cső alakváltozása egyenesen arányos a nyomással.



Nyomás mérése 2.

U-csöves nyomásmérő

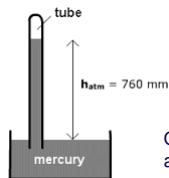
A nyomáskülönbség a két folyadékszint különbségéből és a folyadék sűrűségéből számítható.

Ha a folyadék...

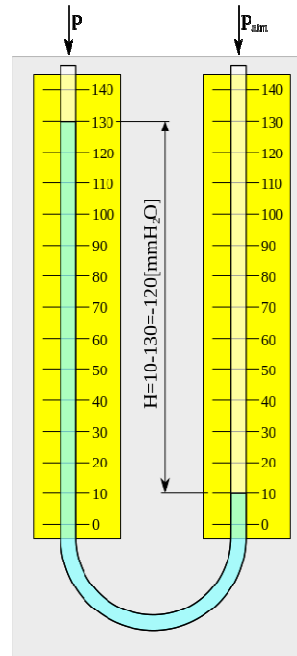
higany: Hgmm-ben (torr) leolvasható a nyomáskülönbség
(1 atm = 760 Hgmm)

víz: vízoszlop-mm-ben (H₂Omm)
leolvasható a nyomáskülönbség
(1 atm = 10333 H₂Omm)

Torricelli-féle nyomásmérő:



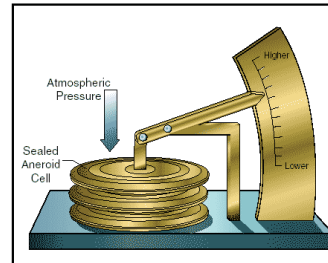
Olyan U-csöves nyomásmérő, ahol az egyik csőben vákuum van.



Nyomás mérése 3.

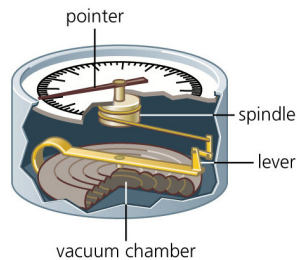
Csőmembrános nyomásmérő

Egyik végén zárt, hullámos cső, amelynek szabadon mozgó vége a nyomás megváltozásának hatására hosszirányában megnyúlik vagy rövidül, mozgatja a csővégre szerelt mutatót
nagy pontosság és linearitás



Síkmembrános nyomásmérő

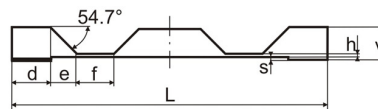
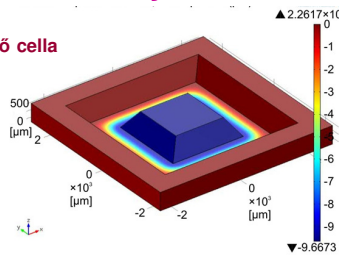
a nyomásváltozás hatására a lemez behorpad



Nyomás mérése 4.

Kapacitív nyomásmérő cella

benyomódik a közepe és ettől megváltozik a cella elektromos kapacitása



Az eszköz geometriai méretei

Si chip	5×5×0.5 mm (L×L×v)
d = 500 μm	e = 340 μm
f = 1000 μm	s = 10 μm
h = 20 μm	
Üveg elektróda	6×5×0.5 mm
	1 μm vastag Al fémezéssel

(a kapacitás a membránok közötti távolsággal fordítottan arányos)

Kis nyomások (vákuum) mérése

Pirani-nyomásmérő

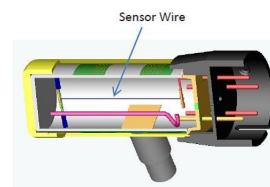
10^{-6} bar – 0.1 bar

elve: gázok hővezetőképessége nyomásfüggő

ionizációs manométer

10^{-13} - 10^{-6} bar (nagyvákuum mérése)

háromelektrodás rendszer a mérendő gázban:
a katódból érkező elektronok a rácsra mennek.
Ha az elektronok gázmolekulával ütköznek, akkor pozitív ionok keletkeznek, amelyek az anódra csapódnak és itt elektromos áramot okoznak.



Hőmérséklet mérése

Hőmérsékletmérés alapja: a termodinamika nulladik főtétele

Ha két test külön-külön termikus egyensúlyban van egy harmadikkal, akkor közöttük is termikus egyensúly van.

A mérendő test tömege igen nagy, a hőmérő tömege hozzá képest igen kicsi

→ a hőmérsékleti egyensúly beállása során csak a kicsi test állapota változik meg.

hőmérő: valamilyen jól mérhető fizikai tulajdonság a hőmérséklettel változik.

Egy eredeti Fahrenheit-hőmérő

Felírata: „Fahrenheit Amst(erdam).”

Ez a példány \$107258-ért kelt el aukción.

Csak 3 eredeti Fahrenheit hőmérő létezik.
Nem tudni, hogy hányat készített.



Nemzetközi hőmérsékleti skála

International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)

„TS-90 is not a scale; it is an equipment calibration standard.”

alsó határ (K)	felső határ (K)	hőmérsékletmérés elvé
0.65	5.0	hélium gőznyomása
3.0	24.5561	hélium térfogata
13.8033	1234.93	platina ellenállása
1234.93	∞	optikai pirométer

Nemzetközi hőmérsékleti skála 2.

Az ITS-90 rögzített referenciapontjai (elsődleges hőmérsékleti standardok)

anyag és állapota	K	°C
hidrogén hármaspontja	13.8033	−259.3467
neon hármaspontja	24.5561	−248.5939
oxigén hármaspontja	54.3584	−218.7916
argon hármaspontja	83.8058	−189.3442
higany hármaspontja	234.3156	−38.8344
víz hármaspontja	273.16	0.01
gallium olvadáspontja	302.9146	29.7646
indium olvadáspontja	429.7485	156.5985
ón olvadáspontja	505.078	231.928
cink olvadáspontja	692.677	419.527
aluminium olvadáspontja	933.473	660.323
ezüst olvadáspontja	1,234.93	961.78
arany olvadáspontja	1,337.33	1,064.18
réz olvadáspontja	1,357.77	1,084.62

másodlagos vonatkoztatási pontok:

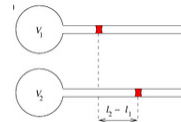
pl. a nátrium-szulfát-dekahidrát / azonos összetételű oldat egyensúlyi rendszer
hőmérséklete 1 atm nyomáson 32,38 °C

Hőmérséklet mérése térfogatmérés vagy méretváltozásalapján

folyadéktöltésű üveghőmérő

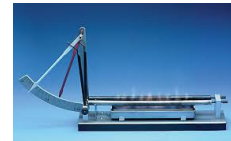


állandó nyomású gázhőmérő



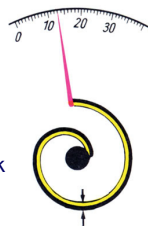
fémek hőtágulása alapján működő hőmérő

pl. villanyvasaló, grillsütő, elektromos kályha (inkább szabályozás)



bimetál hőmérő

fém párok alakváltozása alapján működik



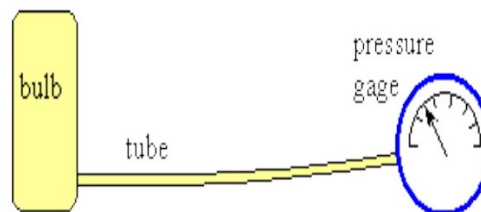
Hőmérséklet mérése nyomásváltozás alapján

folyadéknyomás hőmérő

radiátor hőfokszabályozó szelep, villanybojler
hőfokszabályozó, kis kazánok huzatszabályozása
(inkább szabályozás)

**Pressure
thermometer**

állandó térfogatú gázhőmérő



Hőmérsékletmérés IR sugárzás alapján

pirométer

Hőmérsékletmérés a vizsgálandó tárgyról érkező IR sugárzás alapján.

Jellemző tartományok pl. (-38 °C - 600°C), (500 °C – 3000 °C).

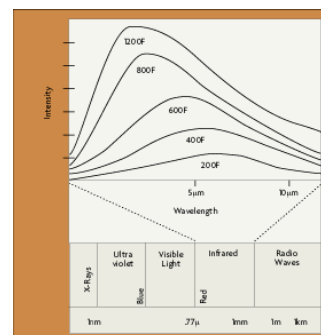
Pontosság: 0.25% - 2%



Hőmérsékletmérés IR sugárzás alapján 2.

egy hullámhosszon mérve:

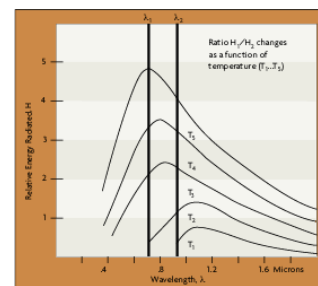
adott szűk IR hullámhossz-tartományba eső
IR sugárzás intenzitásának mérése



két hullámhosszon mérve:

„két-színű infra termométer”

a feketetest sugárzásának intenzitásának
aránya függ a hőmérséklettől



Hőmérséklet mérése elektromos jel mérésével 1.

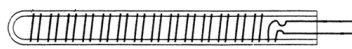
ellenálláshőmérő

fémhuzal ellenállásának mérésével

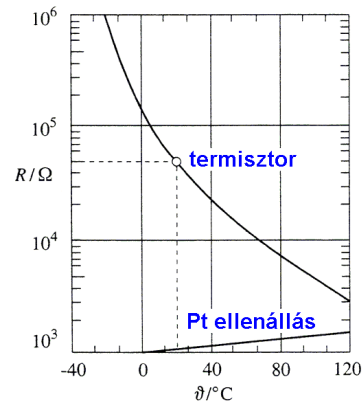
fémek ellenállása növekszik a hőm növekedésével

Pt ellenálláshőmérő, Ni ellenálláshőmérő
feltekert huzal, 0 °C-on 100 Ω az ellenállása
Üveg vagy kerámia védőburok látják el.

a)



b)



termisztor

amorf félvezető ellenállásának mérésével

félvezetők ellenállása csökken a hőmérséklet növekedésével

-60 °C – +160 °C intervallumban



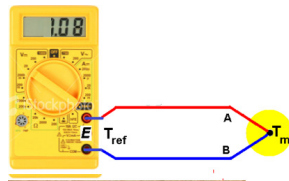
Hőmérséklet mérése elektromos jel mérésével 2.

termoelem alapja a *Seebeck-effektus*

két különböző fémből álló elektromos vezetőt egyik végükön összerasztanak

a forrasztási hely, valamint a vezetők másik vége eltérő hőmérsékleten van

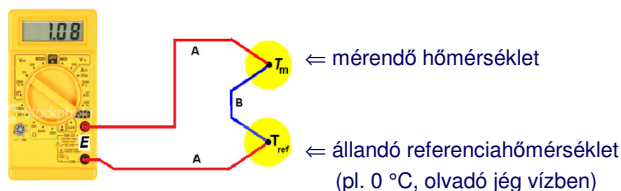
⇒ feszültség-különbség keletkezik (termofeszültség, termoelektromos feszültség)



pontosabb hőmérsékletmérés termoelemmel:

a termoelem vezetékeinek egyik vége a mérendő hőmérsékletű térben van

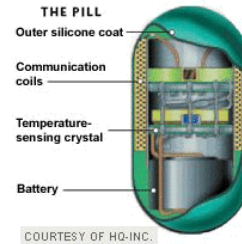
a másik vége állandó hőmérsékletű referenciatérben van



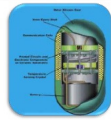
Hőmérséklet mérése elektromos jel mérésével 3.

piezoelektromos érzékelők

RC rezgőkörben a rezgőkör rezonanciafrekvenciáját a kristály hőmérsékletfüggő sajátfrekvenciája fogja meghatározni. Az ilyen hőmérő érzékenysége eléri a 10^{-4} °C-ot.

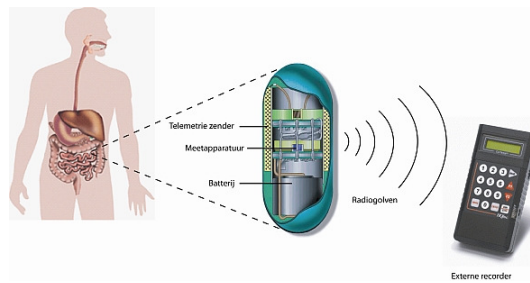


Thermometer pill



- The pill contains a quartz crystal sensor and micro-battery wrapped in silicon.
- Once swallowed, a sensor transmits temperature and heart rate data to the trainer as it travels through the gastrointestinal tract.
- Athletes in field and track, auto racing, football, hockey, cycling and soccer

erohummedfield.net



Termosztát

nagyon sok fizikai és kémiai tulajdonság hőmérsékletfüggő:
a pontos méréshez a hőmérséklet állandóan tartására van szükség

folyadéktermosztát részei

hőszigetelt edény a termosztáló folyadékkal

(+5 – +80 °C intervallumban víz).

elektromos fűtőbetét

csőspirál hűtővíz áramoltatására

(általában csapvízzel hűtünk);

elektromos keverő

az egyenletes hőmérséklet biztosítására.;

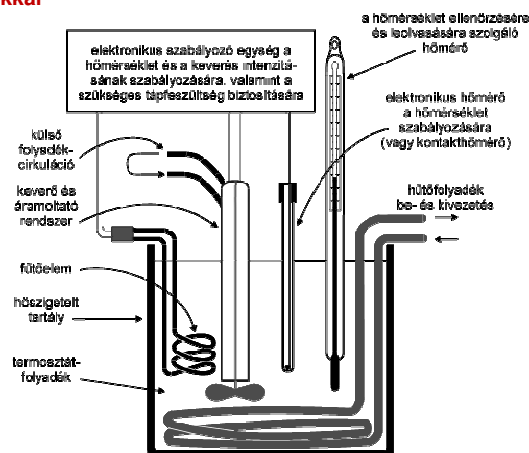
szabályozó elektronika és

hőmérséklet érzékelő

az állandó hőmérséklet biztosítására

pontos hőmérő

a termosztát tényleges hőmérsékletének megállapítására.



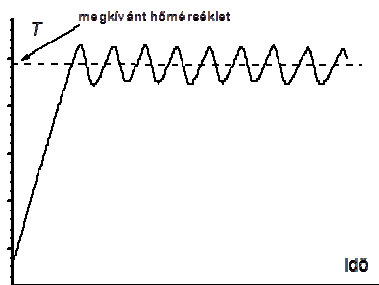
Termosztát működése

a hűtés folyamatos, állandóan áramlik a hűtővíz

hagyományos termosztát:

- (1) a beállított hőmérsékletet elérve kikapcsolódik a fűtés
- (2) a hőmérséklet csökken (az állandó hűtés miatt)
- (3) a beállított hőmérsékletet alatt bekapcsolódik a fűtés
... és kezdődik előlről ...

⇒ „a termosztát járása”



modern termosztát:

a fűtés erőssége csökken, ahogy megközelíti a beállított hőmérsékletet



Ajánlott olvasmányok

Szalma József, Láng Győző, Péter László:
Alapvető fizikai kémiai mérések és a kísérleti adatok feldolgozása
ELTE Eötvös Kiadó, 2008

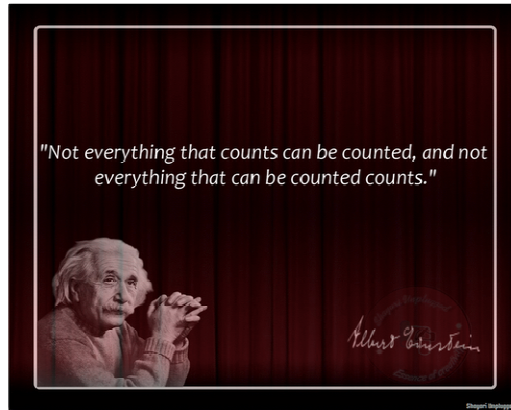
Pajkossy Tamás:
Méréstechnika, elektronikus jegyzet
BME, 2015

GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>

Carl Garland, Joseph W. Nibler, David P. Shoemaker:
Experiments in Physical Chemistry, 8th Revised Edition
McGraw-Hill Education, 2015

Mérési módszerek
téma

VÉGE



35