

# Gyakorlati „ábrázolástani” alapismeretek

- A fizikai-kémiai kísérletek eredményeit
  - adatokkal (numerikusan, táblázatokban) és/vagy
  - ábrákkal, grafikonokkal és/vagy
  - matematikai egyenletekkel jelenítjük meg.
- Az adatok pontosak, de sok adatot nehéz átlátni,
- az ábrák szemléletesek, tömör, jobb áttekintést adnak,
- az egyenletek jól tömörítnek, és kifejezik a változók közötti kapcsolat jellegét, tartalmát, velük fontos műveletek, átalakítások végezhetők.
- Az egyenletekben változók és paraméterek, ezeket összekötő műveletek vannak, s mindezeknek fizikai-kémiai tartalma van.

# Gyakorlati „ábrázolástani” alapismeretek

- „Az adatok és ismeretek vizualizálása azért hasznos és eredményes, mert az észlelés, érzékelés és megfigyelés közötti egyensúlyt abba az irányba mozgatja el, amelyben az agy képességeit teljes mértékben igénybe veheti. A látás, azaz a vizuális észlelés, amit az agy hátsó felében elhelyezkedő vizuális kéreg kezel, általában rendkívül gyors és hatékony. Csekély erőfeszítéssel, rögtön (pillanatnyi idő alatt) látunk. Az agykéreg elülső részéhez kötődő gondolkodás sokkal lassabb folyamat. A hagyományos adatértelmezés és –bemu-tatás átfogó tudatos gondolkodást igényel. Az adatok és ismeretek vizualizálása viszont eltolja az egyensúlyt a vizuális észlelés irányába: amikor lehetséges, szemünk éles és érzékeny látására épít.”
- Braun Tibor, MKL, LXIX. 54. 2014.

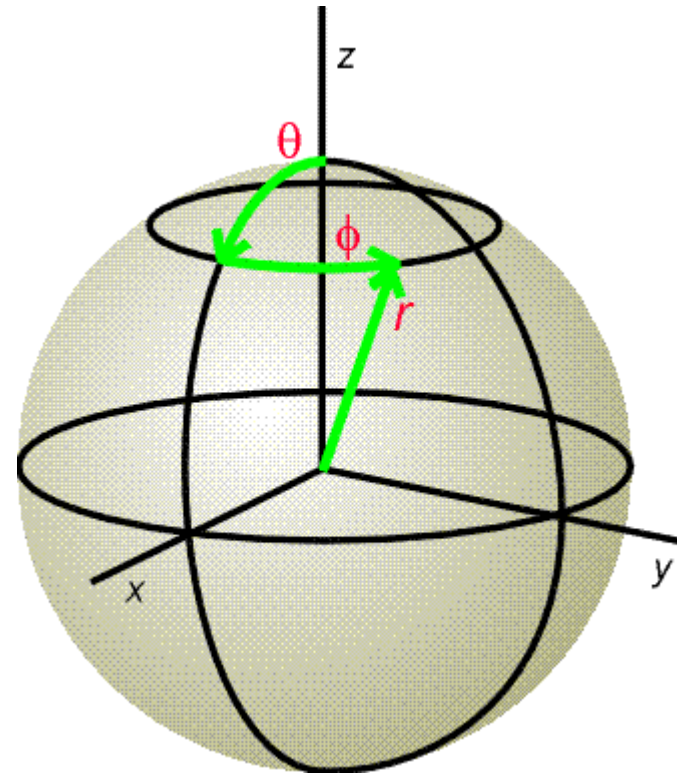
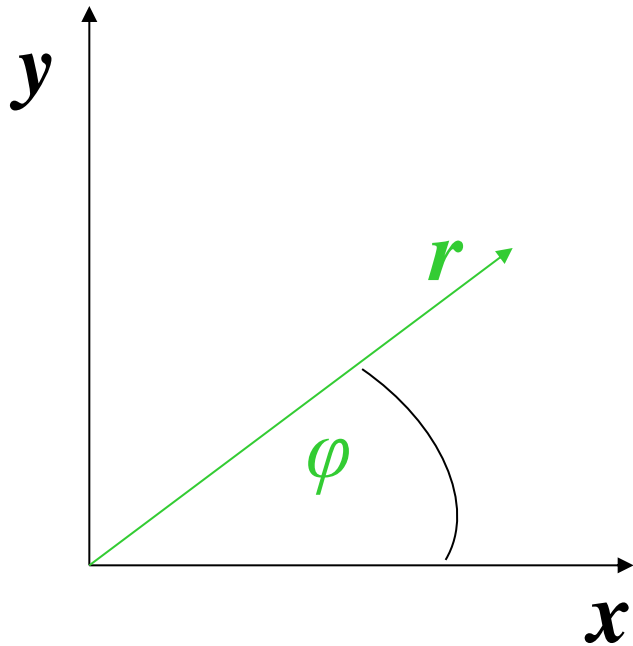


# Gyakorlati „ábrázolástani” alapismeretek

- Az egyenletek, függvénykapcsolatok ábrázolására leggyakrabban a kétdimenziós, ún. Descartes-féle derékszögű koordinátarendszert használjuk ( $x$ ,  $y$  tengelyekkel), de alkalmazunk polárkoordináta-rendszert ( $r$ ,  $\varphi$ ) is. Mindkettő ismeretes három dimenzióban is ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ , ill  $r$ ,  $\varphi$ ,  $\theta$ ).
- Két dimenzióban a függvény képe egy görbe, három-ban pedig rendszerint egy felület.
- A fizikai-kémiai mennyiségek többnyire pozitív értékeket vesznek fel, ezért sokszor elég a  $[+ +]$  síknegyed vagy a  $[+ + +]$  térnyolcad használata.
- *[Vannak speciális ábrázolásmódok is, mint pl. a háromszögdiagram, a kördiagram, nomogram stb.]*

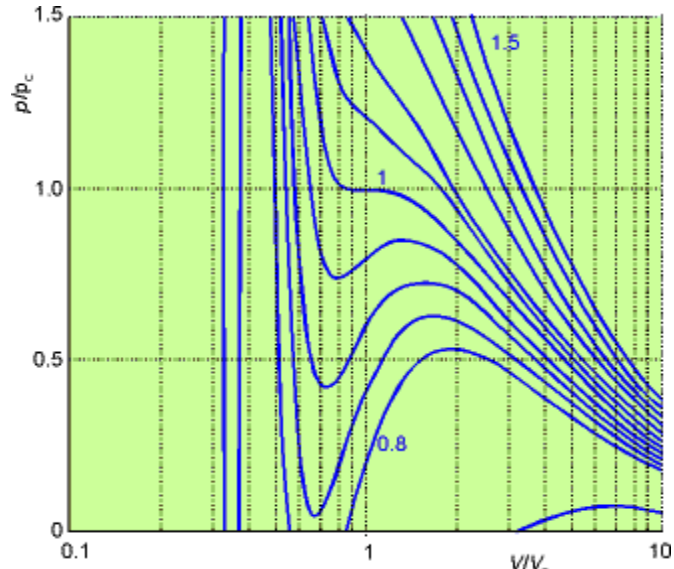
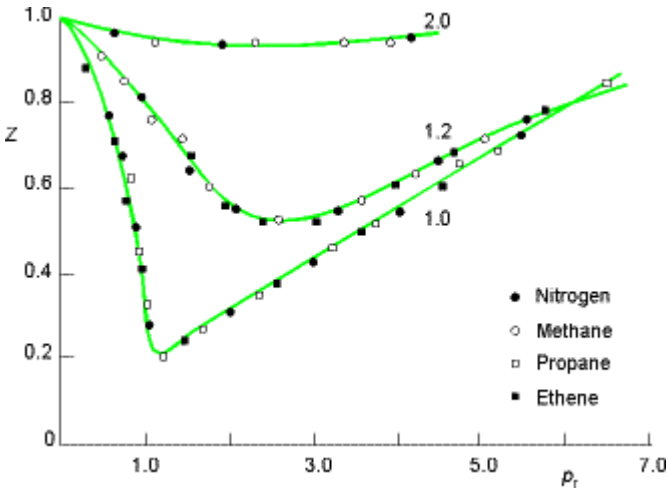
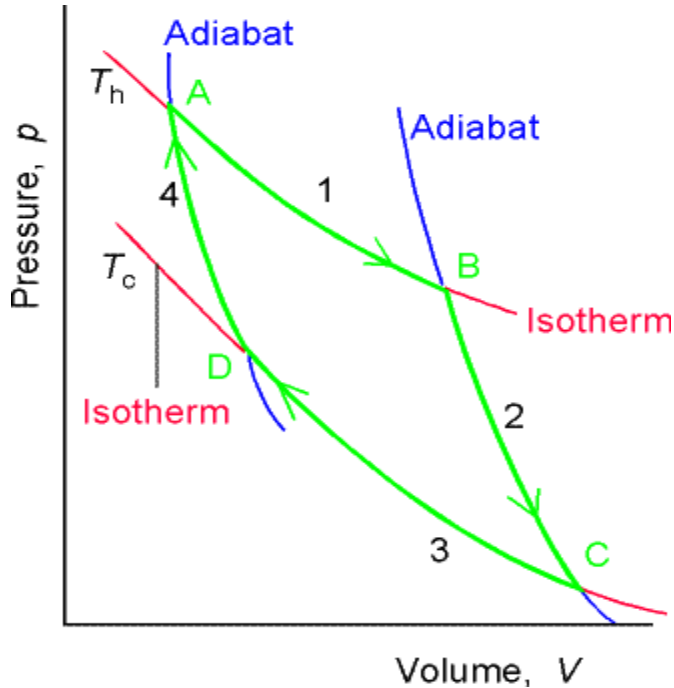
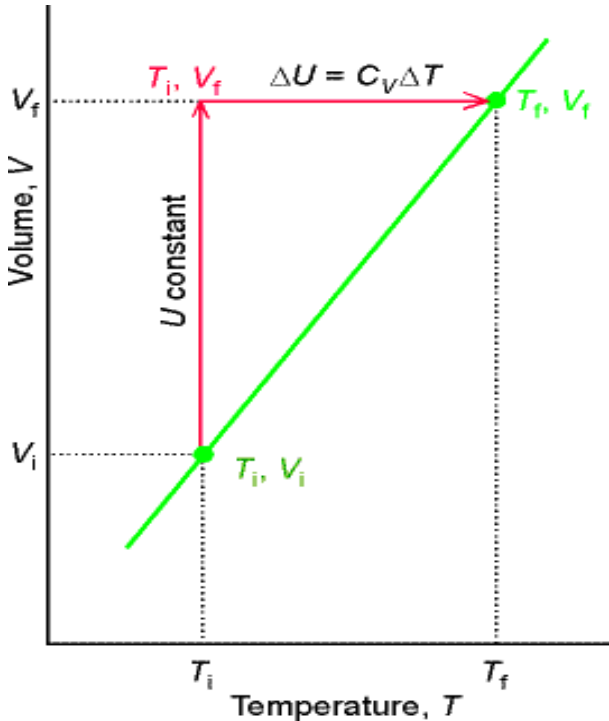
# Két- és háromdimenziós koordinátarendszerek

- Decartes-féle koordináták:  $x, y$  ill.  $x, y, z$
- Gömbi (polár) koordináták:  $r, \varphi$  ill.  $r, \varphi, \theta$



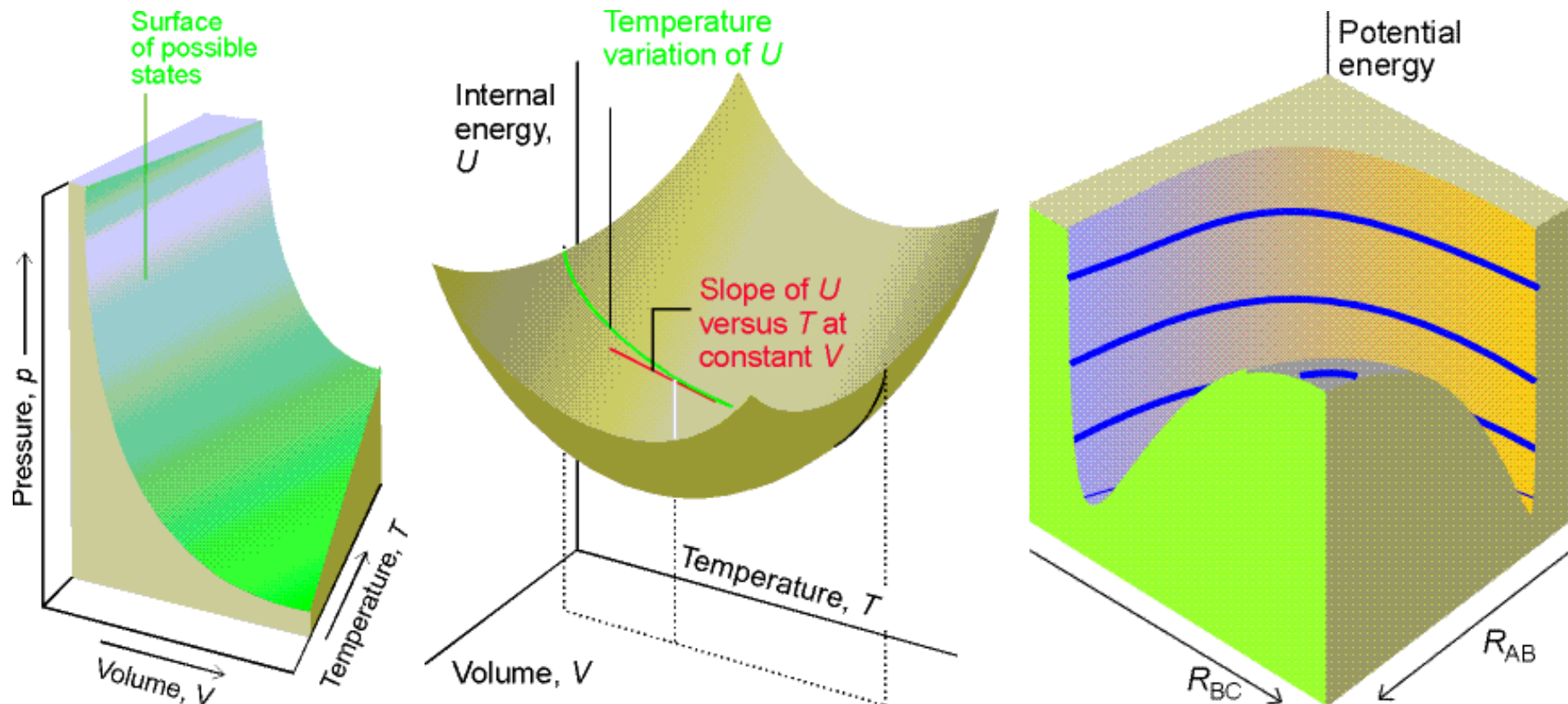
A színes ábrák **P.W. Atkins: Physical Chemistry**,  
6th Ed., Oxford University Press c. könyv CD-jéről származnak.

# Síkgörbék kétdimenziós koordináta-rendszerben

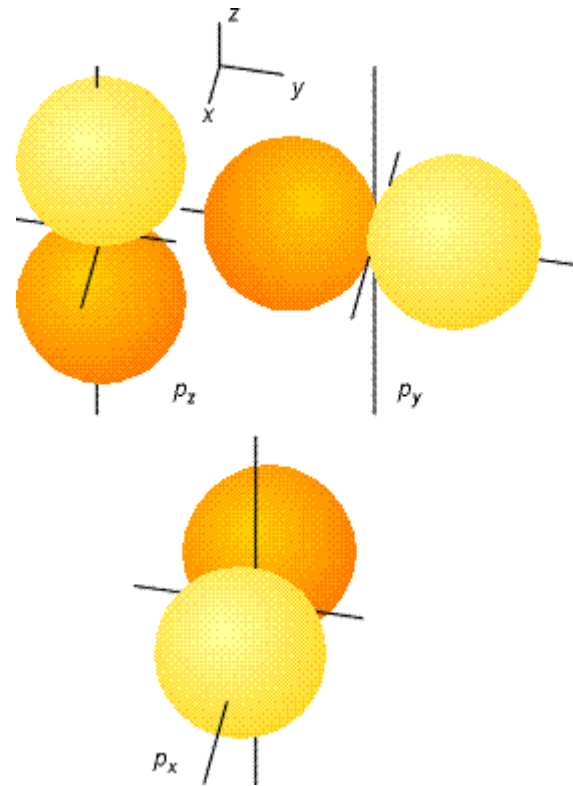
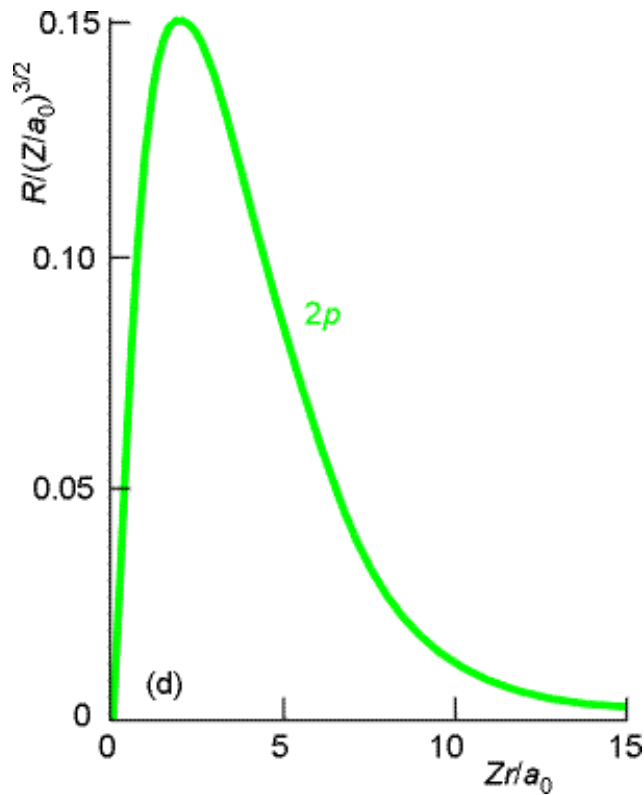


## Felületek háromdimenziós koordinátarendszerben:

- Tökéletes gáz  $p$ ,  $V$ ,  $T$  állapotfelülete
- Az  $U$  belső energia a  $T$  és  $V$  függvényében
- Az ABC aktivált komplex potenciális energiája az  $R_{AB}$  és  $R_{BC}$  magtávolságok függvényében



Sajátos „artistikus” ábrázolás: az atom- és molekulapályák szemléletessé tételéhez külön-külön ábrázoljuk a hullámfüggvény távolságtól és szögtől függő részét. Pl. a  $2p$  pályák esetén:



# A munkafolyamat „klasszikus” lépései:

- a) A kísérlet során a kémikus egy jól szabályozható (általában beállított) paraméter (pl.  $T$ ,  $p$ ,  $t$ ,  $\lambda$  stb.) különböző értékeihez tartozó tulajdonság(ok) ( $\rho$ ,  $V$ ,  $c$ ,  $A$  stb.) értékeit méri.
- b) Ezeket az adatpárokat ábrázolja pontokként egy koordináta-rendszerben.
- c) A pontokat valamilyen görbével (l. később) – kézzel vagy görbe vonalzóval – szakszerűen összeköti.
- d) Ezt követi a matematikai elemzés, azaz a pontokat (a görbét) jól leíró megfelelő egyenlet, a függvény-kapcsolat megkeresése. Ennek gyakori segédeszköze a görbék „linearizálása” (l. később).



# A munkafolyamat lépéseiről röviden:

a) A kísérletezés, a mérés részleteivel itt nem foglalkozunk.

Annyit mégis megjegyzünk, hogy mindig célszerű párhuzamos méréseket végezni, azaz egy pontot többször is megmérni, mert így egyértelműbb a következtetés, kisebb a hiba.

Másrészt indokolt a méréseket az első eredmények feldolgozása – célszerűen regresszió-analízissel végzett értékelése – után további, az eredmények és következtetések megalapozottságát növelő jól tervezett méréseket végezni.

b) Az ábrázolás általános gyakorlata, hogy

- az általunk szabályozott paraméter – a *független változó* – értékeit az  $x$  tengelyre,
- a másik, az ettől (is) függő tulajdonság – a *függő változó* – értékeit az  $y$  tengelyre visszük fel.

Ezek néha felcserélhetők, pl. gázoknál a  $p - V$  izoterma esetén (lehet a  $V$ -t szabályozni és a  $p$ -t mérni, de lehet fordítva is). De pl. nagyon zavaró dolog (lenne) az  $A = f(\lambda)$  spektrumgörbe helyett fordítva, az abszorbancia függvényében ábrázolni a hullámhosszt (amit kísérletesen sem tudunk megvalósítani).

A pontpárok ábrázolásánál esetenként célszerű feltüntetni a mérési adatok hibatarományát is.

A koordinátarendszer tengelyein meg kell adni:

- a fizikai/kémiai mennyiséget (pl.  $T$ ,  $p$ ,  $t$ )
- a beosztást és egységet (léptéket) ( $^{\circ}\text{C}$ , bar, s)

A tengelyekre [*mennyiség/egység*] [ $T/^{\circ}\text{C}$ ] hányadost írunk, így a léptéket a puszta *mérőszámok* jelölik.

A tengelyek beosztása lehet *lineáris* vagy *logaritmikus*, és azokon az eredeti adatok, vagy valamilyen transzformáltjuk (reciprok, hatvány stb.) is lehet.

*Az ábrákhoz a tartalmat és körülményeket megadó rövid, tömör magyarázó aláírás is tartozik!*

*Igényes kémikus figyel az ábrázolás (pontok, vonalak, betűk, számok, színek, az ábraaláírás stb.) arányaira, elhelyezésére, esztétikájára, áttekinthetőségére is!*

c) A görbeillesztés: a pontokhoz – rendszerint – egy „sima” (töréspont nélküli) görbét rajzolunk. A szigorúan ponttól-pontig húzott, „ugráló” egyenes szakaszokból álló „görbe” ritkán informatív.

A görbe megrajzolása körültekintést és *intuíciót* igényel: fel kell ismerni a pontok közötti „trendeket”, mennyire indokolt egyenest, emelkedő vagy telítésbe futó vagy más görbét rajzolni. A szemre megrajzolt görbe után matematikai úton végezzük az értékelést és döntjük el a végső görbealakot.

Jóllehet a mérési adatok az elsődlegesek és pontosak, a tömörítés, az áttekinthetőség miatt tankönyvekben, közleményekben a táblázatok mellett legalább olyan gyakran találkozunk azok grafikus megjelenítésével.

d) A függvénykapcsolat meghatározása: adatainkat (ábrázolva vagy anélkül) rendszerint a regresszió-analízis szabályai szerint, hibaszámításos „illesztéssel” értékeljük: megkeressük azt az egzakt matematikai egyenletet, függvénykapcsolatot, amivel mérési pontjainkat, ill. a görbét legjobban (kis hibával és értelmesen) le tudjuk írni.

Minden tetszőleges (és így kísérleti)  $n$  ponthoz van olyan magasabb fokú polinom (interpolációs formula), ami átmegy minden ponton. Ez hasznos lehet, de a kémikusnak – ha egy soktagú, magasabb fokú polinomhoz nem talál értelmezést – ez nem az igazi, nem a teljes értékű megoldás.

Rendszerint az a célunk, hogy ezeket a mért görbéket elméletileg indokolható, levezethető – lehetőség szerint egyszerű – formulákkal, *modellel* írjuk le: ez adja a kvantitatív értelmezés lehetőségét. Érvényesítjük

*Occam* elvét: mindig a legegyszerűbb magyarázatot, összefüggést, formulát keressük és alkalmazzuk.

Elsősorban az értelmezés (a modell) lehetősége és a hiba nagysága alapján döntünk. Például, arról, hogy

- az  $y = a + b x + c x^2 + d x^3$  polinomból 1 vagy 2 (és melyik 1 vagy 2) vagy 3 tagot veszünk figyelembe,
- vagy egy meredeken emelkedő pontsort az  $y = ax^b$  vagy az  $y = ae^{bx}$  függvénnnyel írunk-e le.

a) – d) A számítógéppel vezérelt műszerek egyszerre

- mérik és rögzítik a változók (gyakran igen nagy számú, szinte folytonos) értékeit; utasításra
- ábrázolják, kiírják a digitális adatpárokat; és/vagy
- megrajzolják az analóg görbéket (pl. spektrumokat).
- Programjaik segítségével megkeresik az adatokat (görbéket) legjobban leíró matematikai formulát, függvénykapcsolatot és meghatározzák annak paramétereit (állandókat, együtthatókat, hibát stb.) is.

Akár a klasszikus, akár a modern eljárást tekintjük, azok alapjait mind a kémikusnak, mind a számítógépnek meg kell tanulnia. *Kémikusként gondolkodni mindig a kémikusnak kell!*

# A fizikai kémiában gyakrabban előforduló görbetípusok és azok értelmező egyenletei

- Bár a számítógépek a regresszióanalízist is gyorsan elvégzik, mégis általános – de nem mindenkor indokolt és nem is szokás -, hogy az egyszerűbb görbéket kis matematikai átalakítással (transzformációval) „kiegyenesítik”, linearizálják, mert az egyenes jól fel-ismerhető, meggyőző, könnyen értékelhető „görbe”.
- E transzformációk – a kémiában gyakori – példáit tekintjük át röviden a következőkben.
- A példák itt többnyire a legegyszerűbb egyenletformák, utánuk a tananyagban előforduló konkrét eseteket mutatunk – most még magyarázat nélkül.



# A fizikai kémiában gyakrabban előforduló görbetípusok és azok értelmező egyenletei

A transzformációval létrejövő egyeneseknek két egyszerűsítő előnyük van:

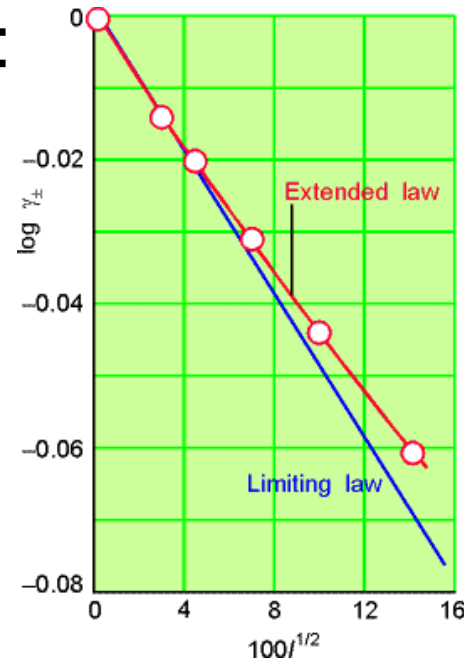
- A pontokhoz illeszthető egyenes „jósága” szabad szemmel (vagy vonalzóval) is jól becsülhető (látszik a pontok emelkedő vagy csökkenő menete vagy „szórása” stb.). Az egyenes illesztését (a lineáris regressziót) – a legkisebb négyzetek elve alapján – ma már kézi számológépek programjai is elvégzik.
- Az  $y = mx + b$  egyenes könnyen meghatározható két paramétere: az  $m$  meredekség ( $\Delta y/\Delta x$ ) és a  $b$  tengelymetszet ( $y = f(x_0)$ ) mindig értékes kvantitatív információt nyújt. (Természetesen a később bemutatott görbe-illesztés is szolgáltat ugyanilyen tartalmú értékeket!)

Hátrányuk: a transzformált adatok hibasúlya torzul.

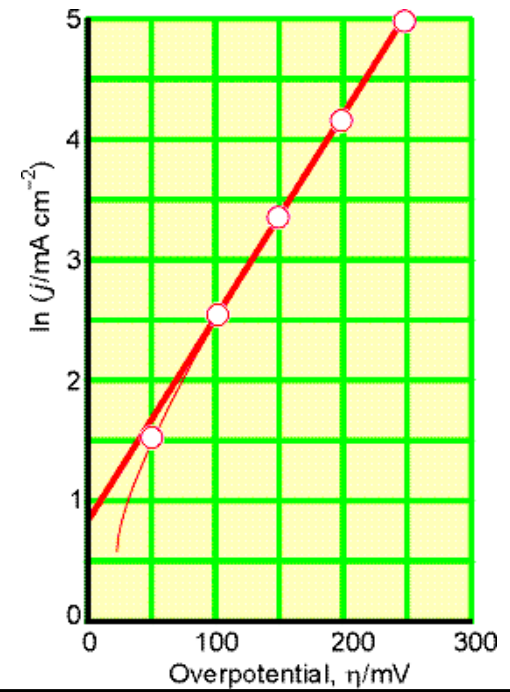
A lineáris ábrázolás annyira szemléletes, hogy néhány függvénykapcsolatot a tankönyvek eleve ilyen alakban közölnek és ábrázolnak. Két példa:

a) A közepes ionaktivitás függése az ionerősségtől  
(Debye–Hückel-törvény:

$$\lg \gamma_{\pm} = - |z_+ z_-| A I^{1/2}$$



b) A Tafel-egyenlet:  $\ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)f\eta$ .



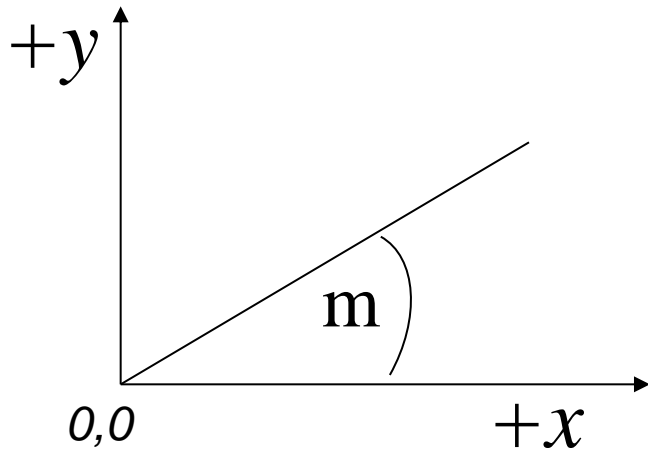
A továbbiakban a következő példákat tárgyaljuk:

- *egyenes*
- *hatványfüggvény szerint emelkedő görbe*
- *exponenciálisan emelkedő görbe*
- *exponenciálisan csökkenő görbe*
- *telítési görbe*
- *hiperbola*
- *BET-izoterma*
- *minimum görbe*
- *maximum görbe*
- *szigmoid (S) görbe*
- *hiszterézis görbe*

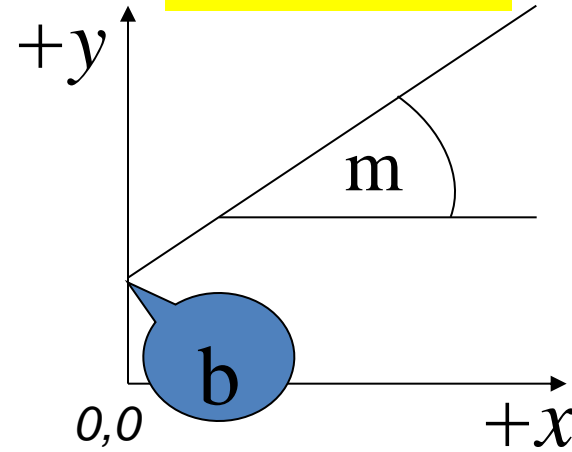
*(A szögfüggvényeket, amik pl. a kvantumkémiaiában gyakran előfordulnak, itt nem tárgyaljuk.)*

a) egyenes: egyszerű, lineáris kapcsolat (egyenes arányosság) van  $y$  és  $x$  között:  $y = m x + b$

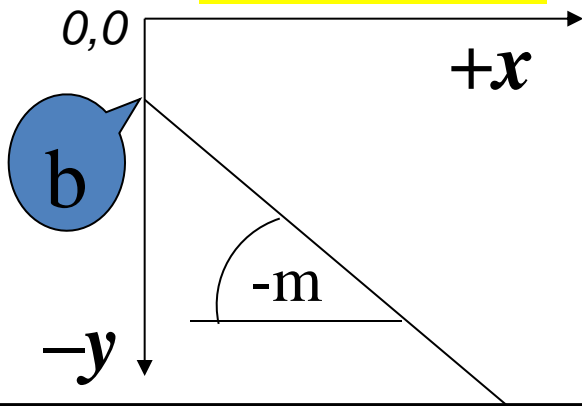
$m > 0, b = 0$



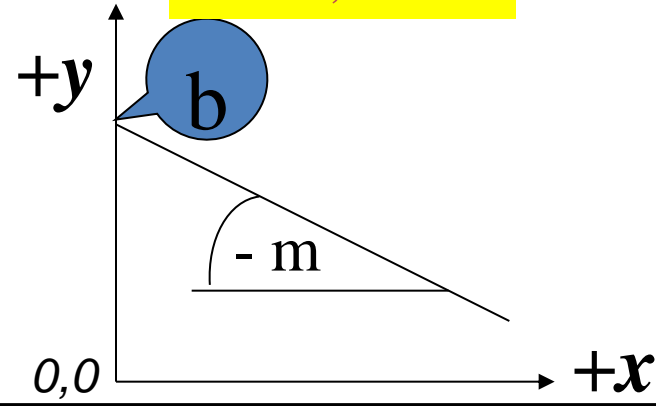
$m > 0, b > 0$



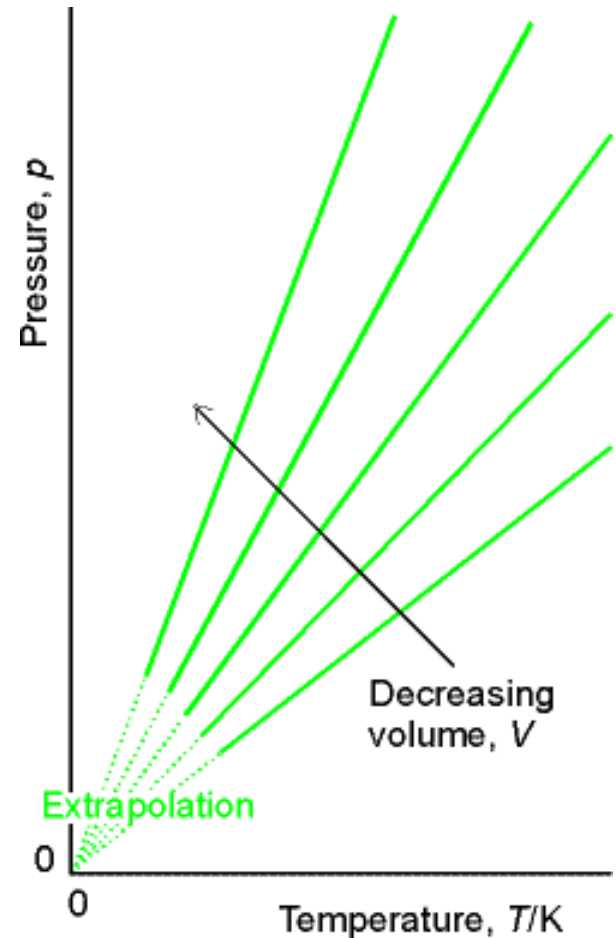
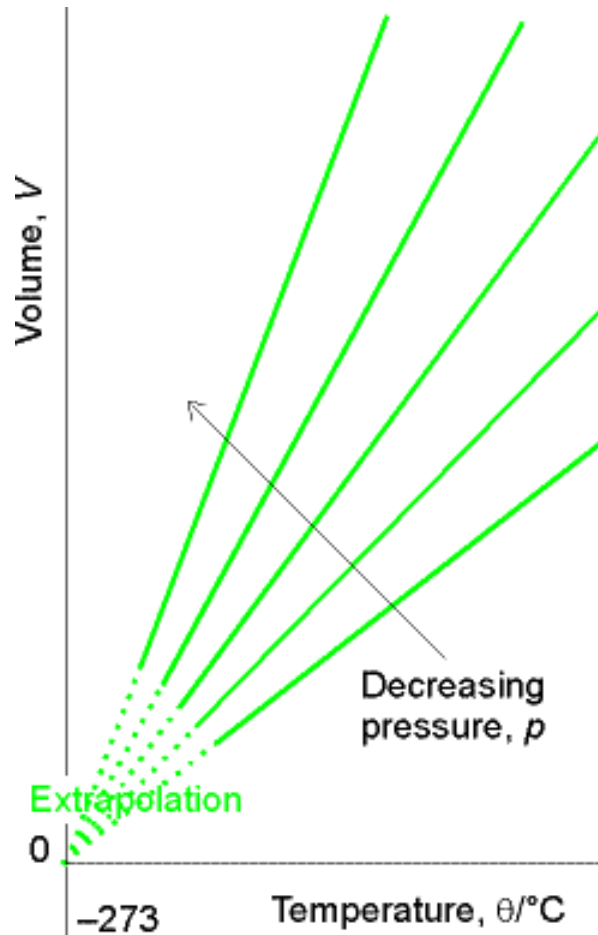
$m < 0, b < 0$



$m < 0, b > 0$



# A tökéletes gáz térfogatának és nyomásának függése a hőmérséklettől.



$$V = \text{állandó} \quad (T+273,16)$$

$$p = \text{állandó} \quad (T+273,16)$$

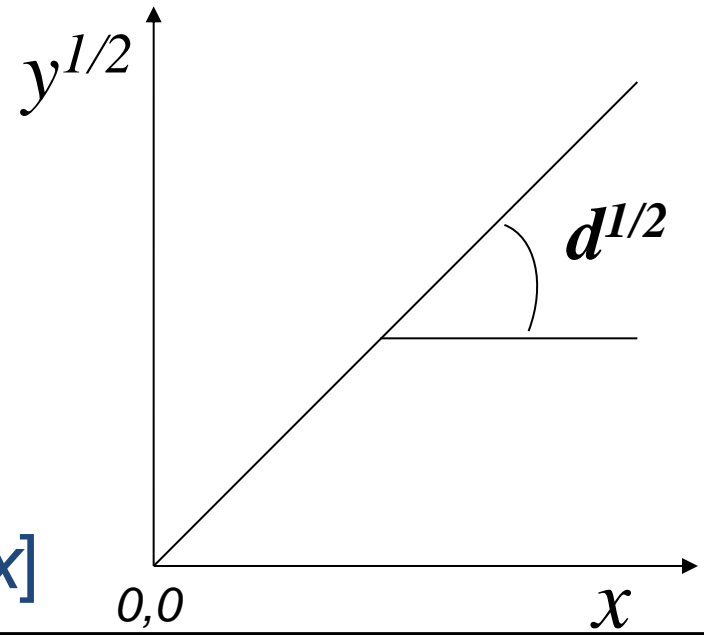
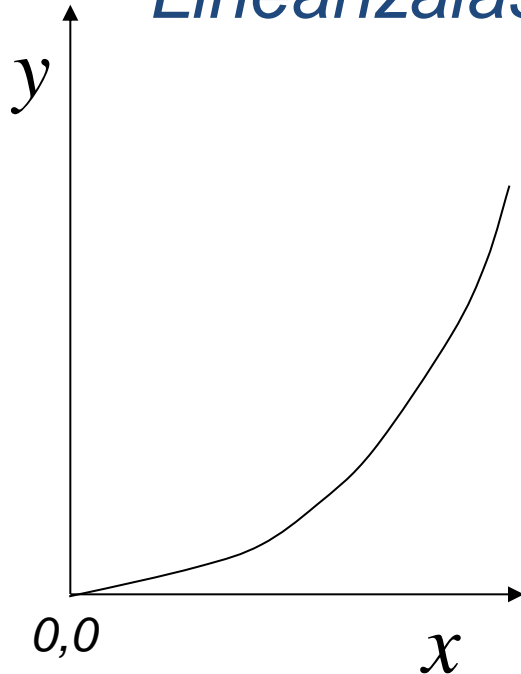
b) hatványfüggvény szerint emelkedő görbe

(fél parabola):

az  $y$  értékek a lineárisnál gyorsabban nőnek  $x$  növekedésének hatására. Példák:

$$y = d x^2 \text{ ill. } y = b + c x + d x^2 \text{ (vagy } y = h x^3 \text{ stb.)}$$

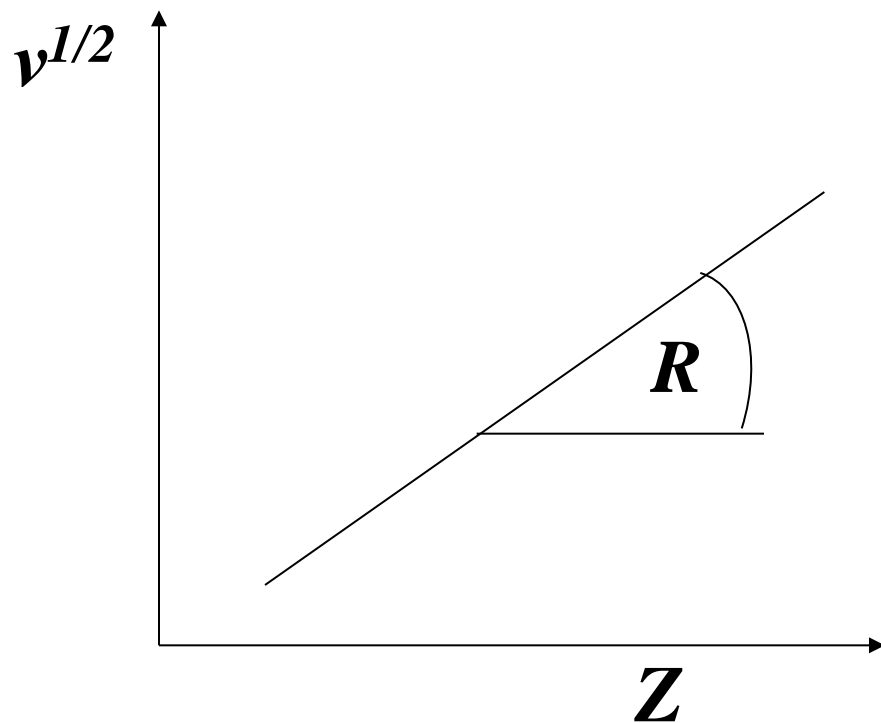
Linearizálása (gyökvonással):  $y^{1/2} = d^{1/2} x$



de lehet így is:  $[\ln y = \ln d + 2 \ln x]$

Moseley-törvény: az atomok karakterisztikus Röntgen-sugárzásának hullámszáma és a rendszámuk közötti összefüggés:

$$\nu = R^2 (Z - 1)^2 \quad \rightarrow \quad \nu^{1/2} = R (Z - 1)$$

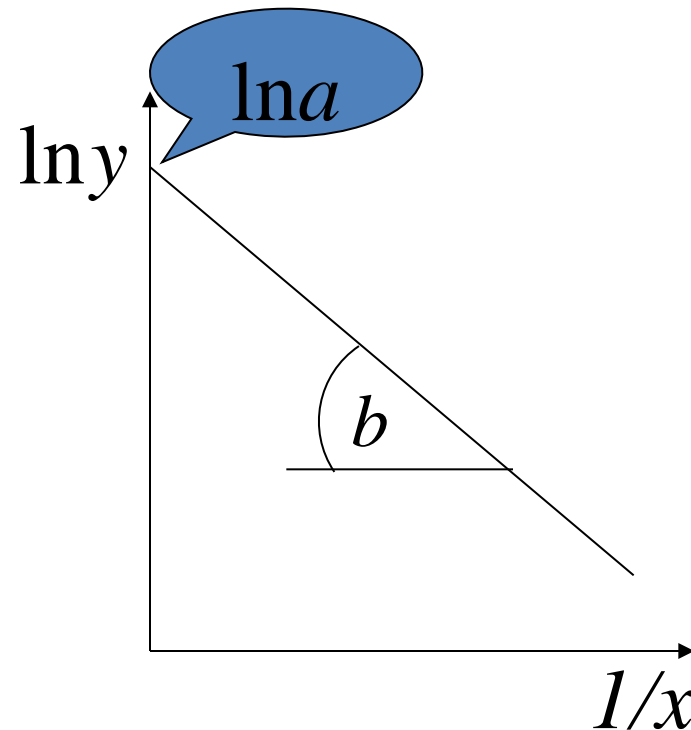
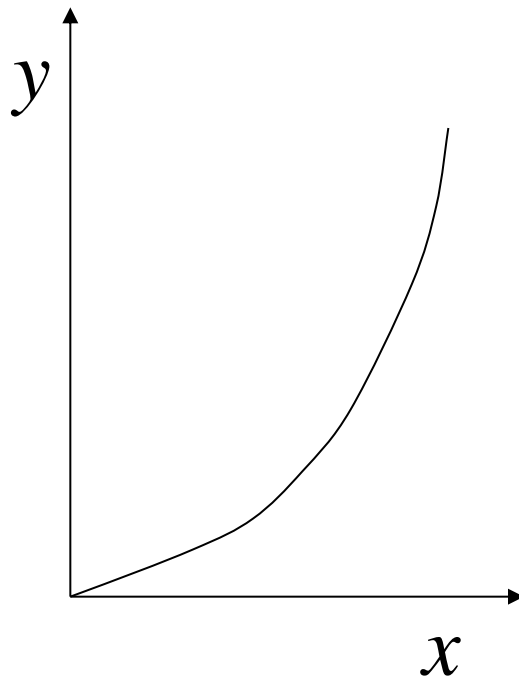


c) exponenciálisan emelkedő görbe: a független változó egy exponenciális tag kitevőjében szerepel – a negatív előjelű kitevő nevezőjében!

$$y = a e^{-b/x}$$

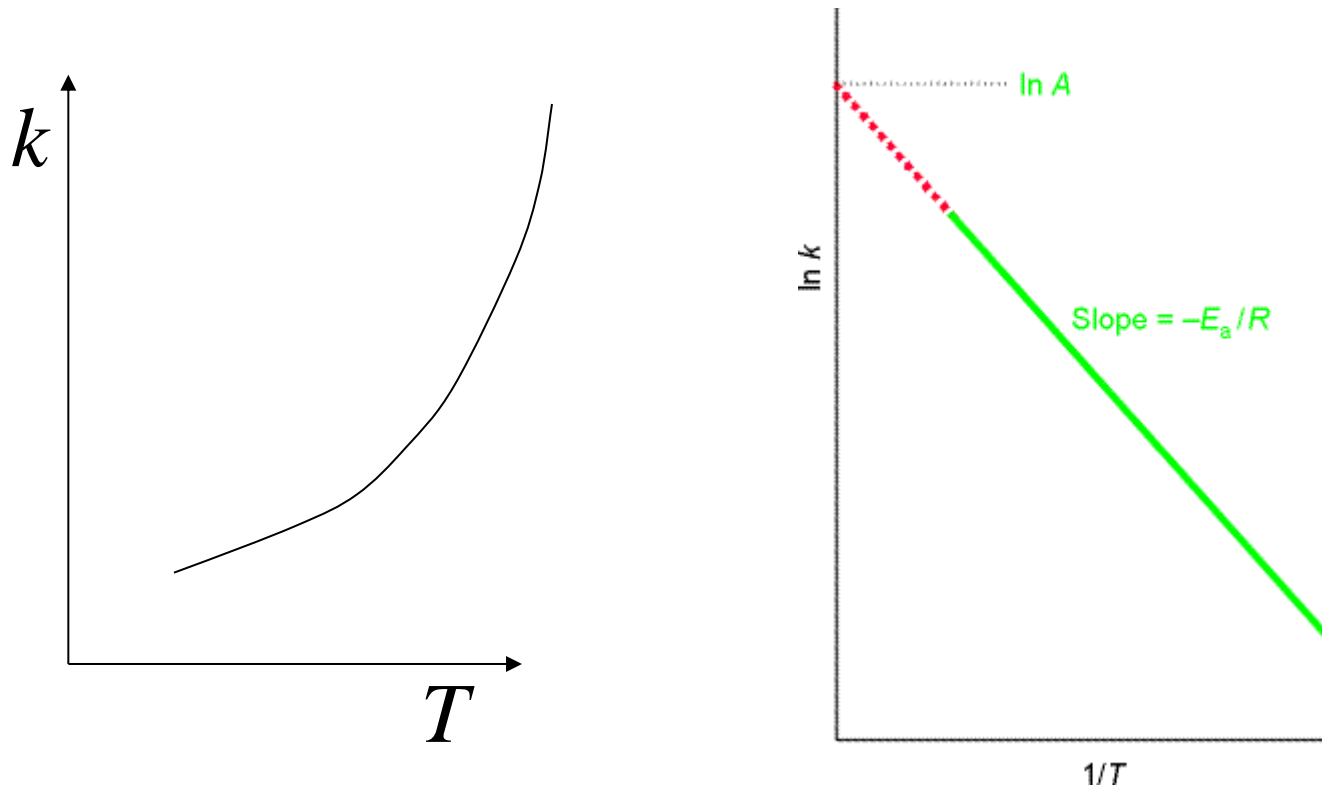
linearizálása:

$$\ln y = \ln a - b/x$$





Az Arrhenius-egyenlet (a sebességi együttható hőmérsékletfüggése) linearizálása:



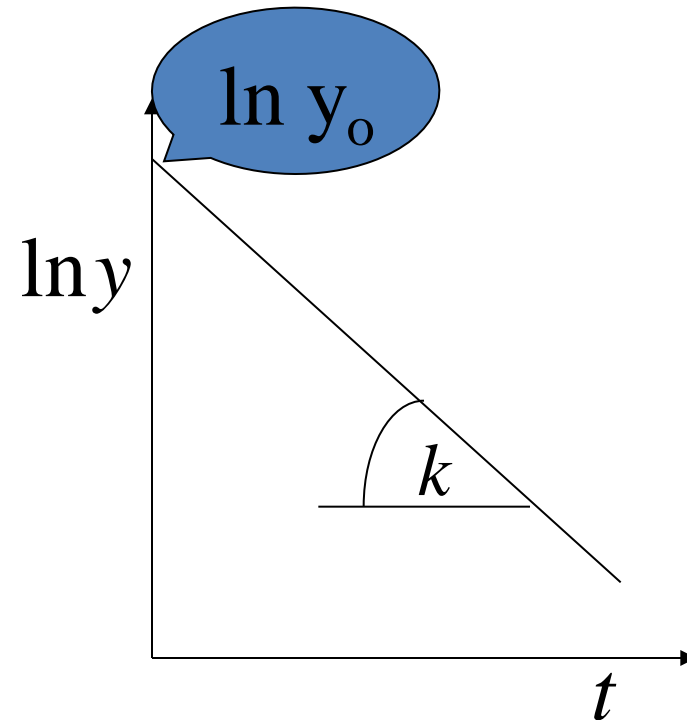
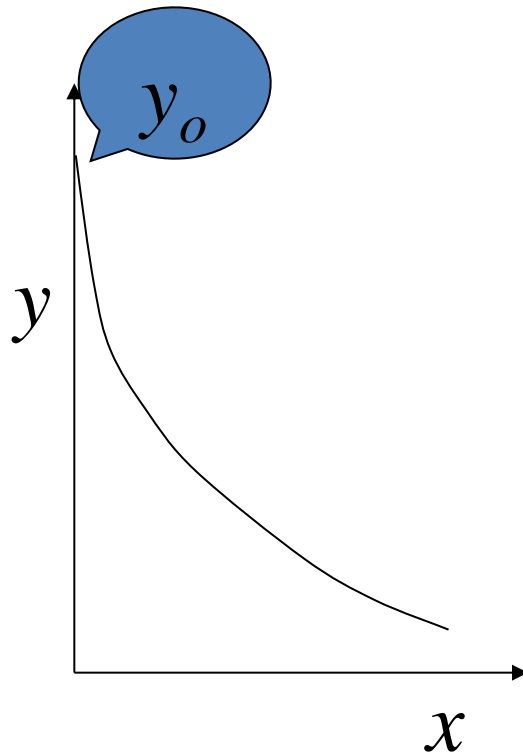
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \rightarrow \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

d) exponenciálisan csökkenő görbe (a független változó egy exponenciális tag negatív előjelű kitevőjében szerepel):

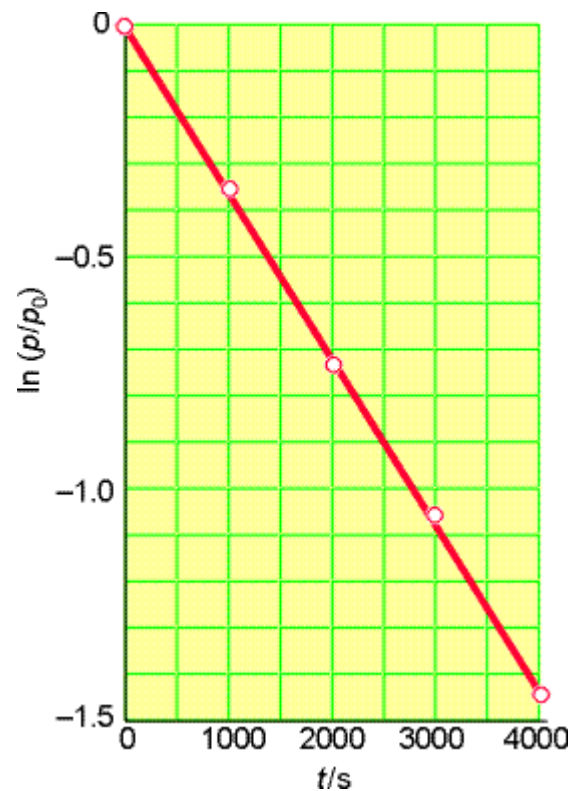
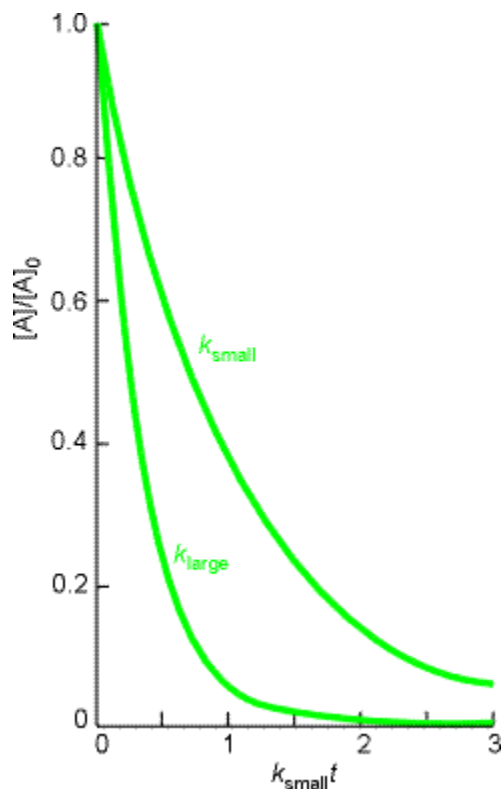
$$y = y_0 e^{-k t}$$

**linearizálása:**

$$\ln y = \ln y_0 - k t$$



A reaktáns koncentrációjának csökkenése első-rendű reakcióban: az eredeti exponenciálisan csökkenő görbe és a logaritmálással nyert egyenes



$$A = A_0 e^{-k t} \text{ azaz} \\ A/A_0 = e^{-k t}$$

→

$$\ln(A/A_0) = -k t$$

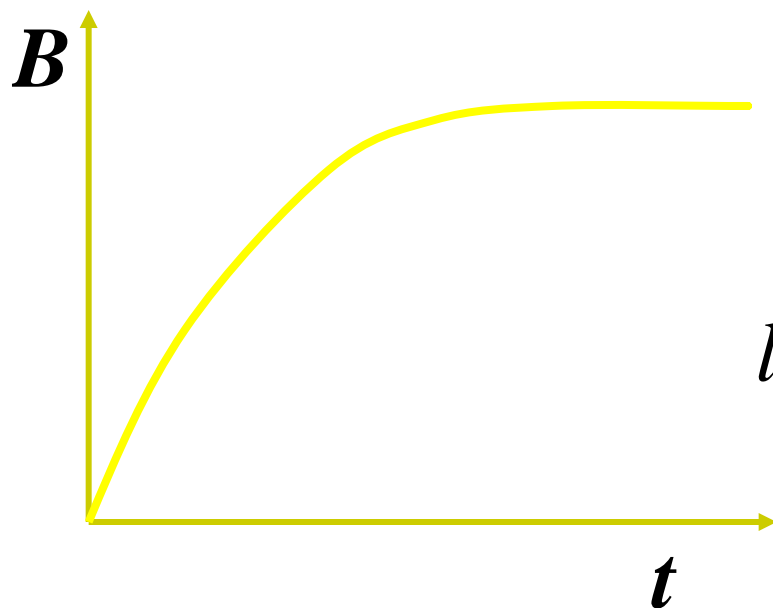
$e_a$ ) telítési görbe (a görbe egy határértéket ér el)

az  $A \rightarrow B$  reakcióban

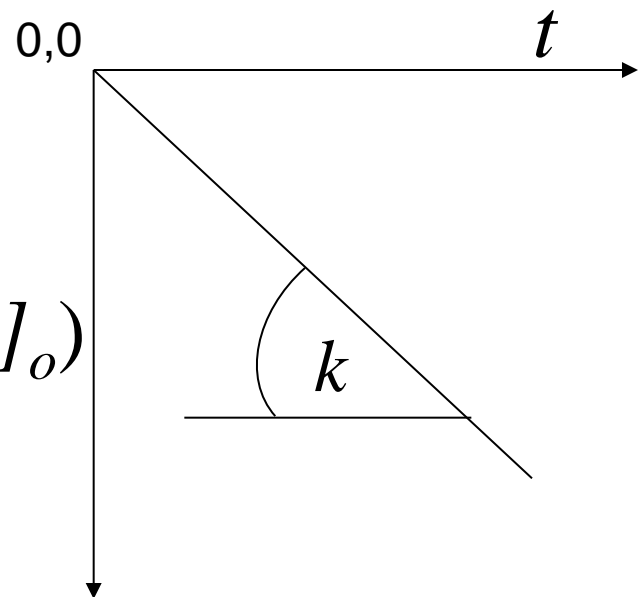
$$[B] = [A]_o (1 - e^{-kt})$$

Linearizált alak:

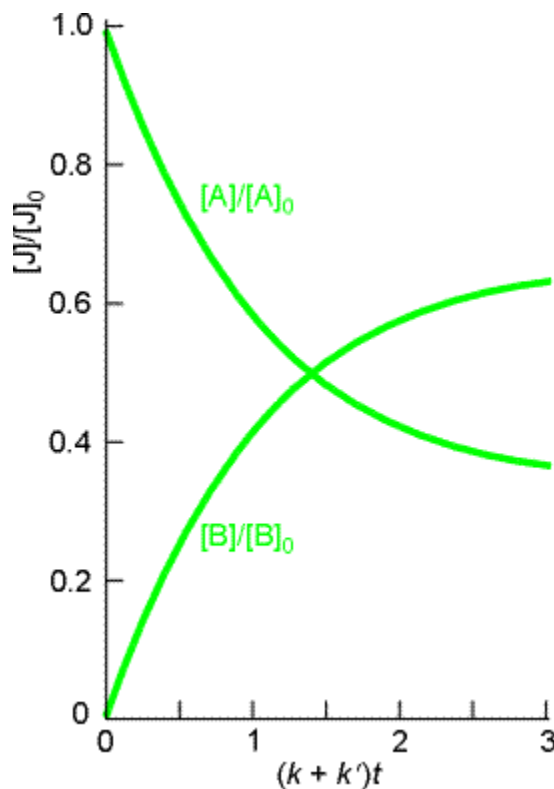
$$\ln(1 - [B]/[A]_o) = -kt$$



$$\ln(1 - [B]/[A]_o)$$



Telítési jellegű koncentráció – idő görbék egyensúlyra vezető elsőrendű reakcióban.



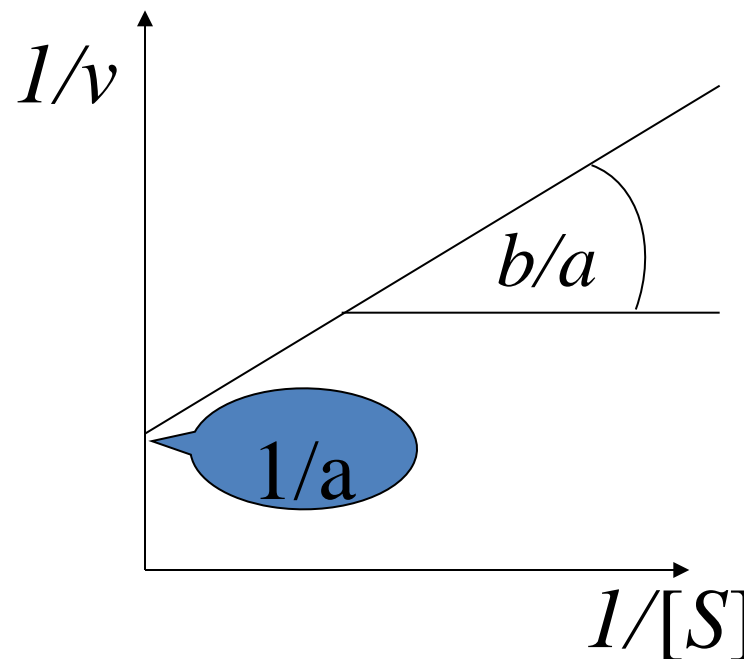
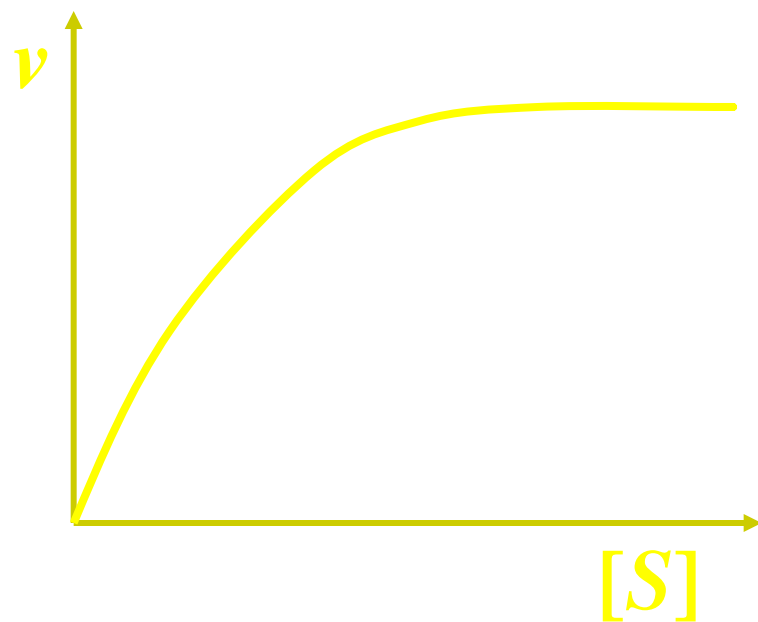
$$A/A_0 = e^{-kt} \quad B/B_0 = A_0 - A/A_0$$

$e_b$ ) telítési görbe (a görbe egy határértéket ér el):  
a kapcsolat két –  $f(S)$  és  $g(S)$ – függvény hányadosa

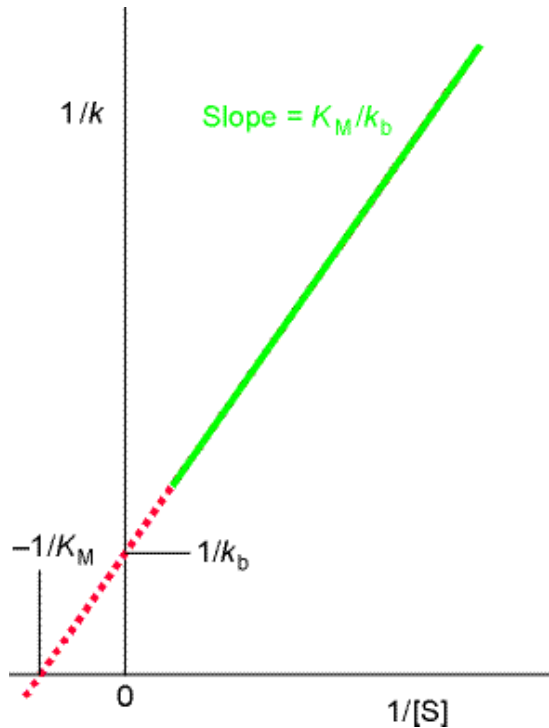
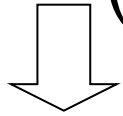
$$v = \frac{a[S]}{b + [S]} \quad \text{azaz} \quad v = \frac{a}{1 + b/[S]}$$

linearizálása:

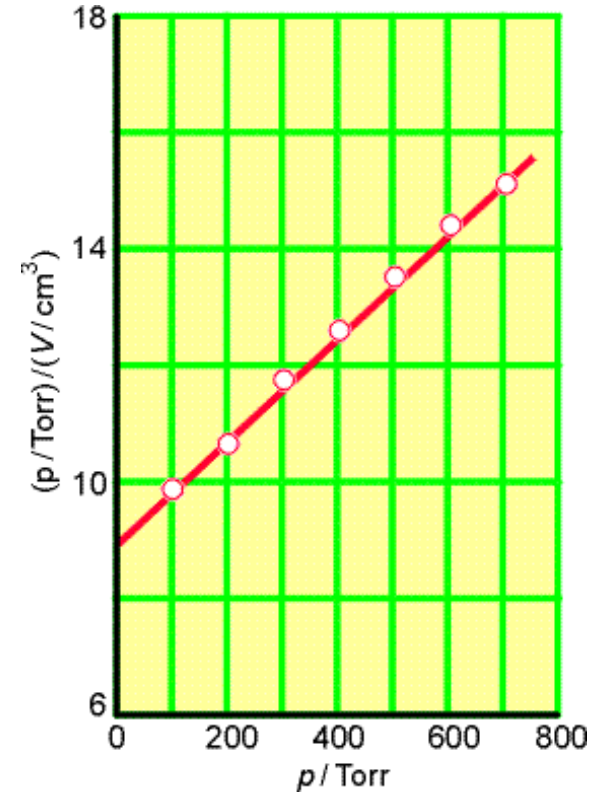
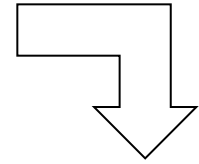
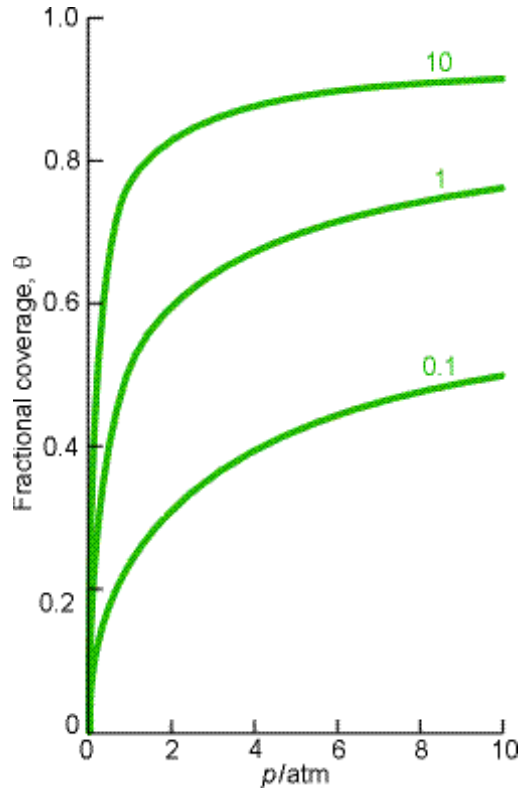
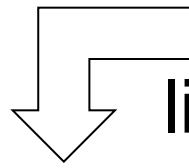
$$1/v = 1/a + (b/a) 1/[S]$$



# Az enzimkatalízis linearizálása (Lineweaver–Birk)



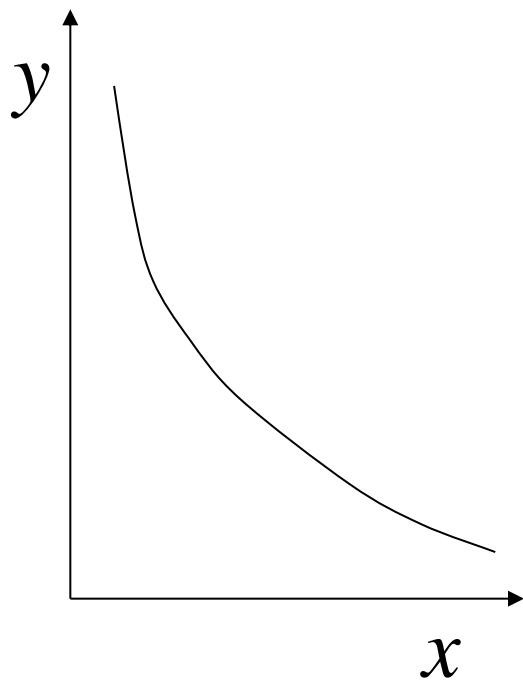
# Langmuir-féle izoterma és linearizálása



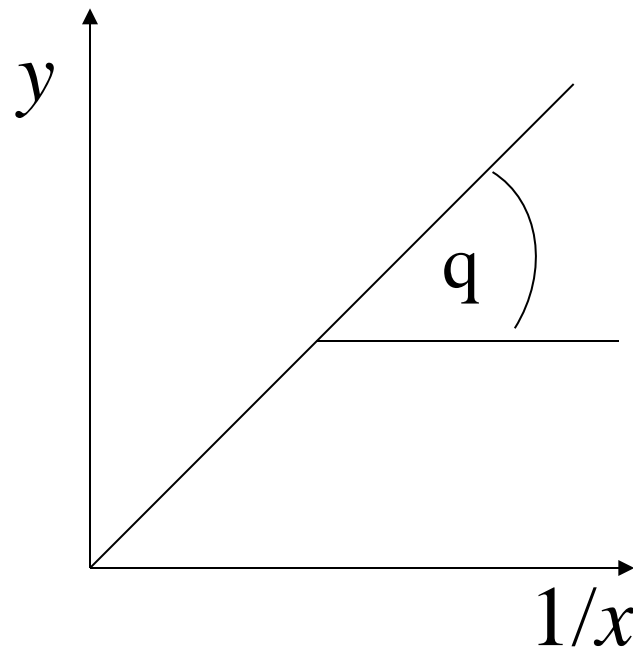
$$\frac{V}{V_\infty} = \frac{K p}{1 + K p} \rightarrow \frac{p}{V} = \frac{1}{K V_\infty} + \frac{1}{V_\infty} p$$

f) hiperbola: fordított arányosság van a két változó között (negatív hatványkitevőjű kapcsolat):

$$y = q/x \text{ vagy } yx = q \text{ vagy } y = q \cdot 1/x \text{ vagy } y = q x^{-1}$$



„linearizálása” :  
 $y = q/x$

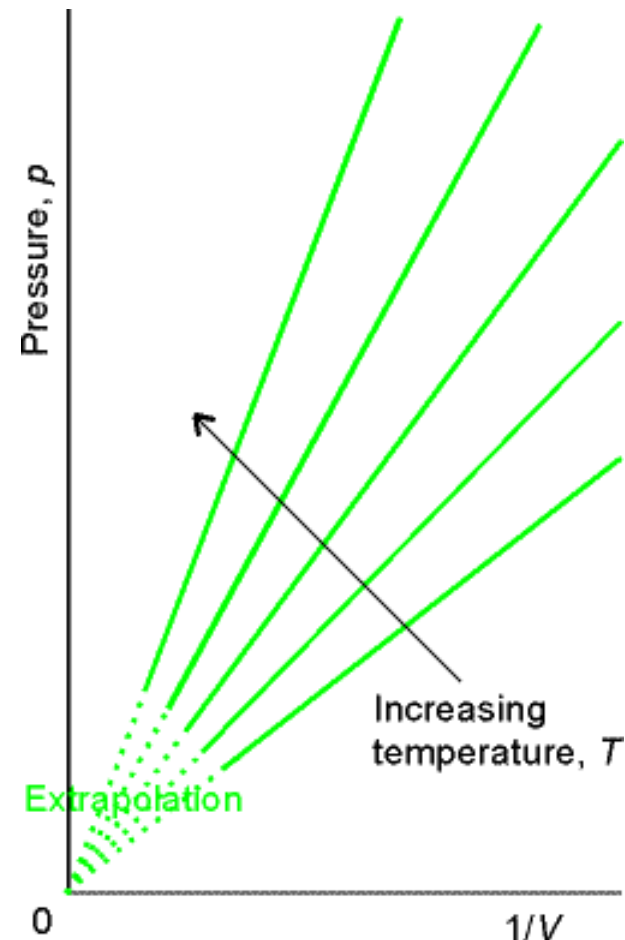
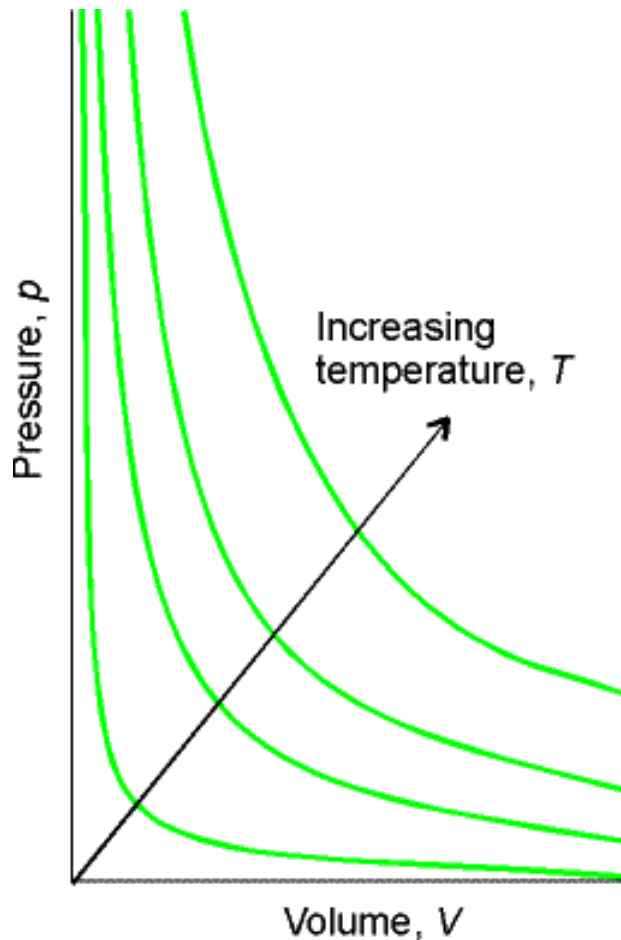




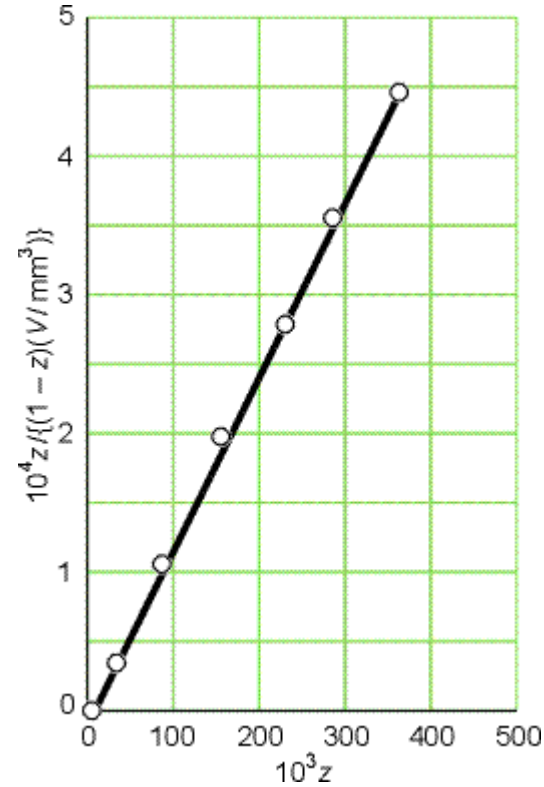
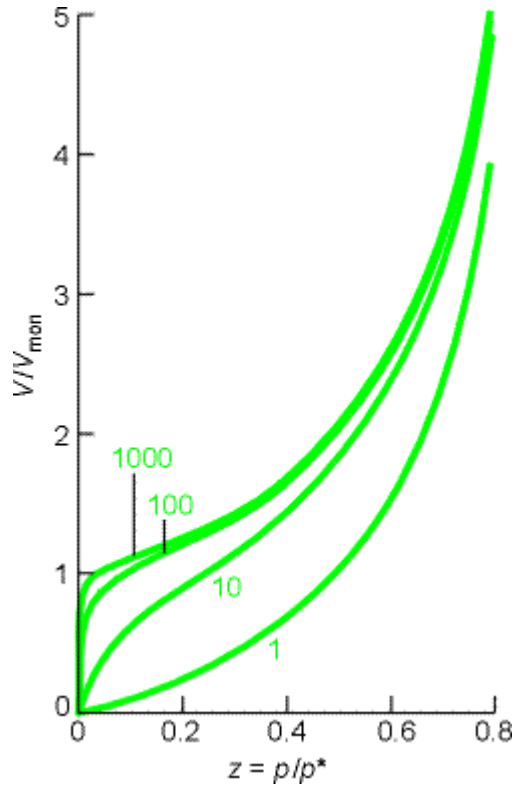
# A tökéletes gáz Boyle–Mariotte-féle izotermái (hiperbolái) és linearizált alakjuk.

$pV = \text{állandó}$

$p$  „arányos”  $1/V$ -vel



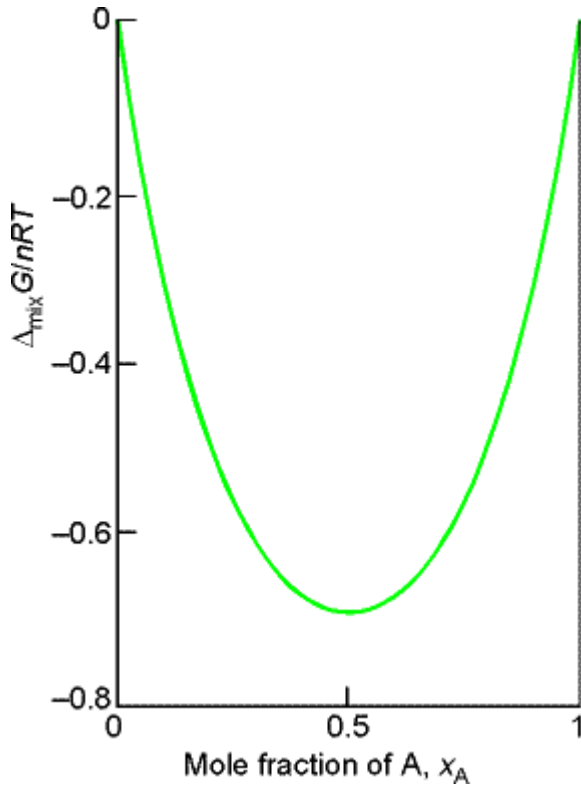
g) BET izoterma – még ezt is linearizálhatjuk.



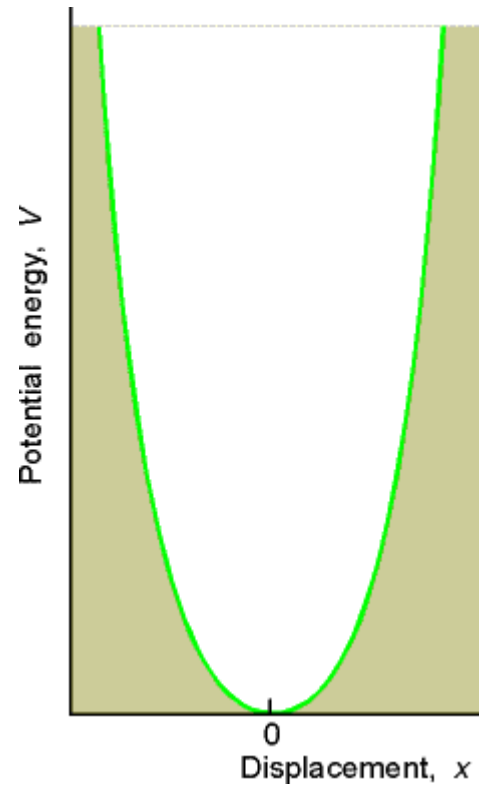
$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{c z}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \rightarrow \quad \frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{mon}} + \frac{(c-1)}{cV_{mon}} z$$

# *h ) minimum görbe (szimmetrikus, aszimmetrikus)*

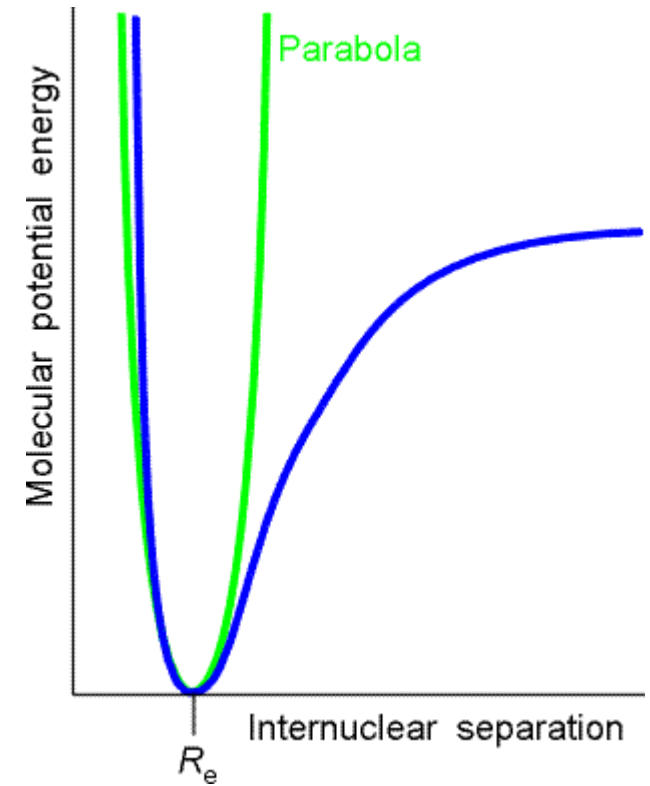
*ezeket már nem linearizáljuk*



Egyedési szabad-  
entalpia a móltört  
függvényében

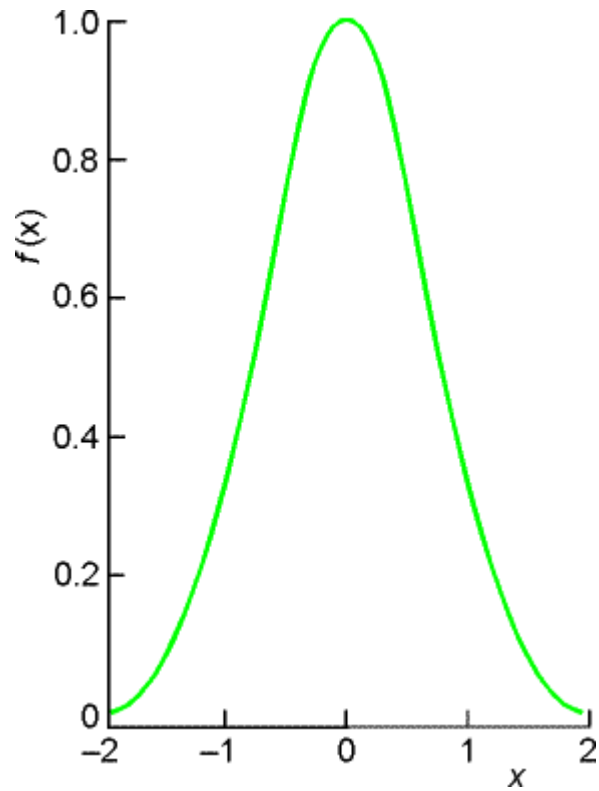


Harmonikus oszcillátor  
potenciális energiája

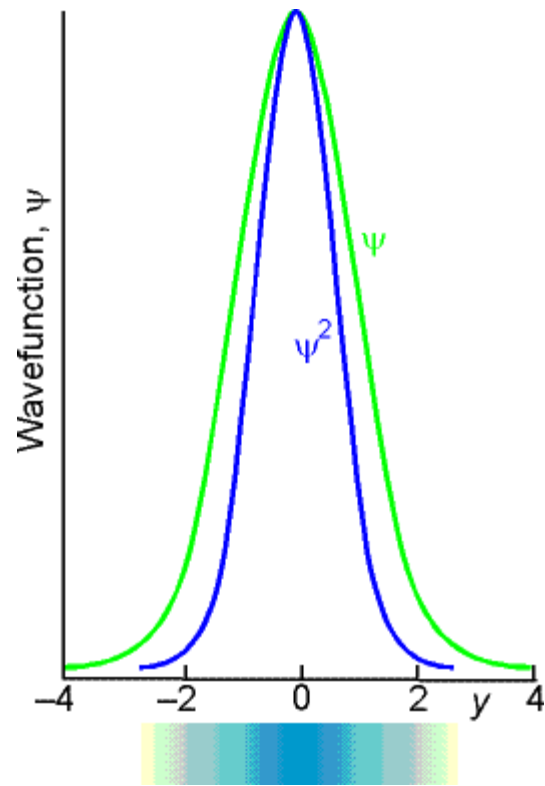


Kéttomos molekula  
potenciálja a mag-  
távolság függvényében

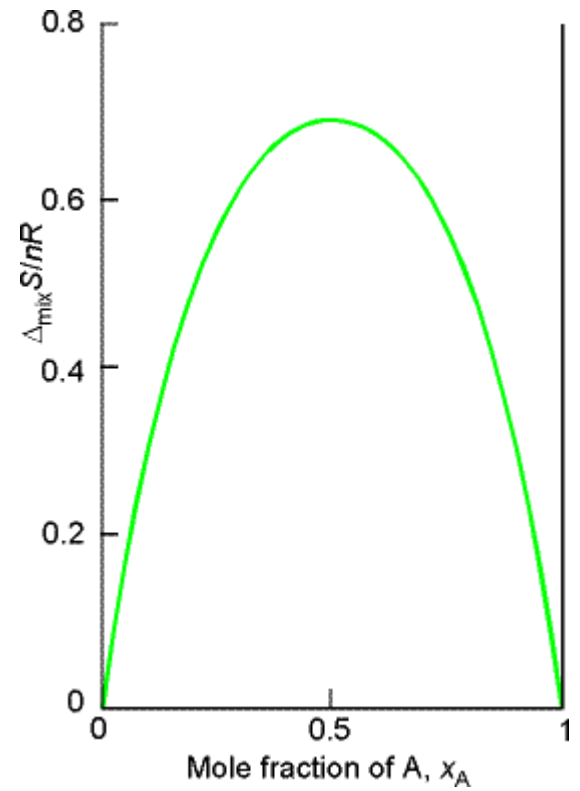
$i_1$ ) maximum görbe (szimmetrikus)



Gauss-görbe



Hullámfüggvény

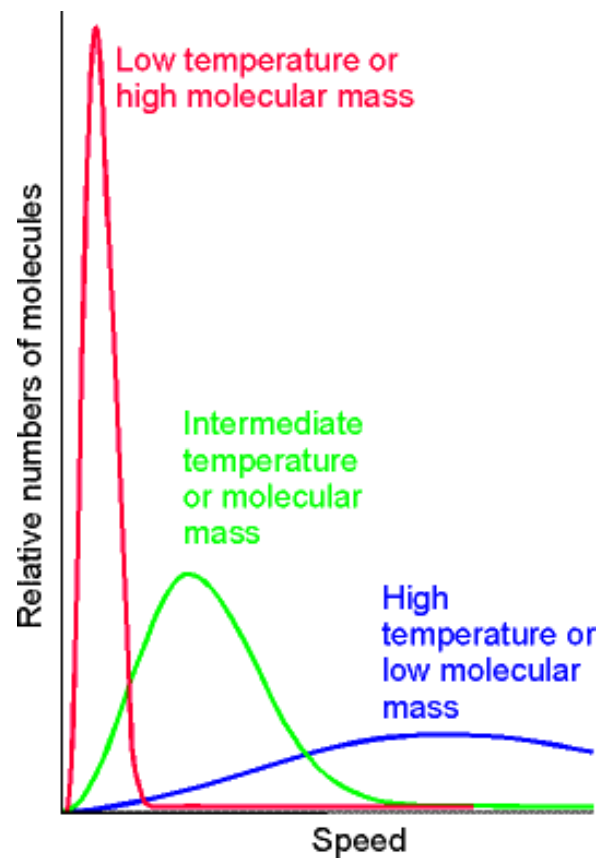
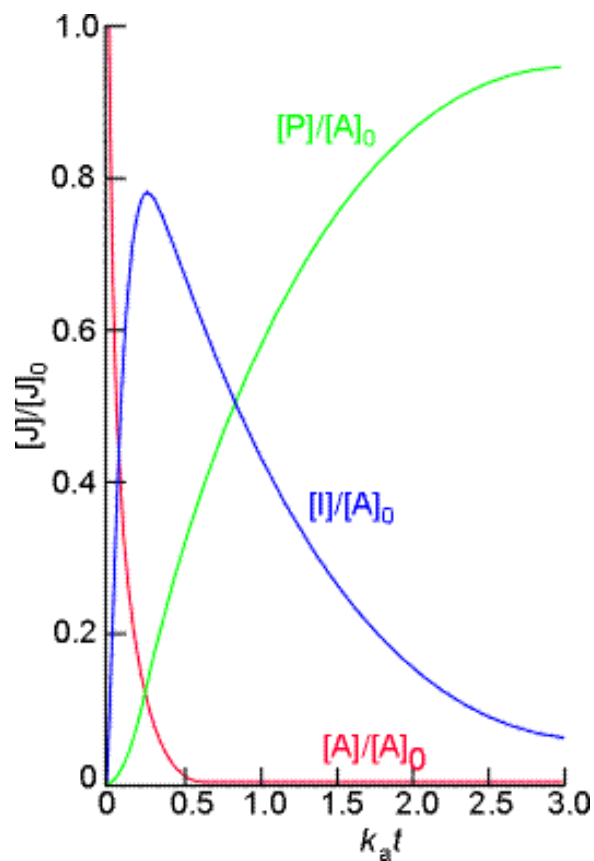


Elegyedési entrópia

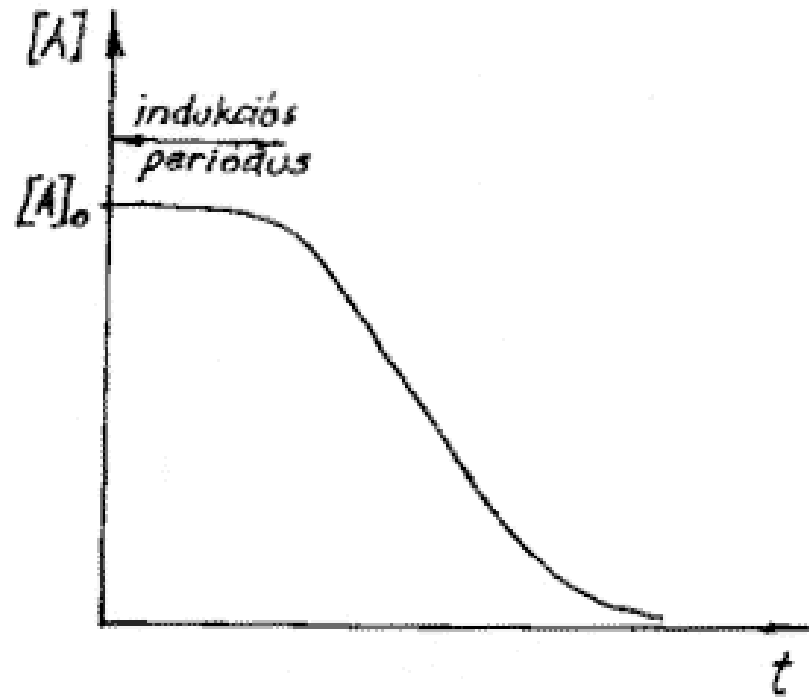
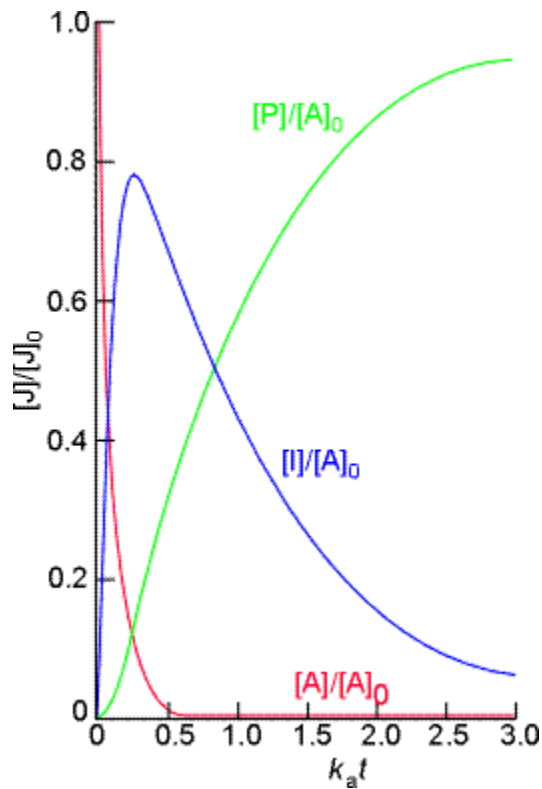
## $i_2$ ) maximum görbe (aszimmetrikus)

az  $I$  köztitermék relatív koncentrációja az  $A \rightarrow I \rightarrow P$  reakcióban

a Maxwell–Boltzmann-függvény

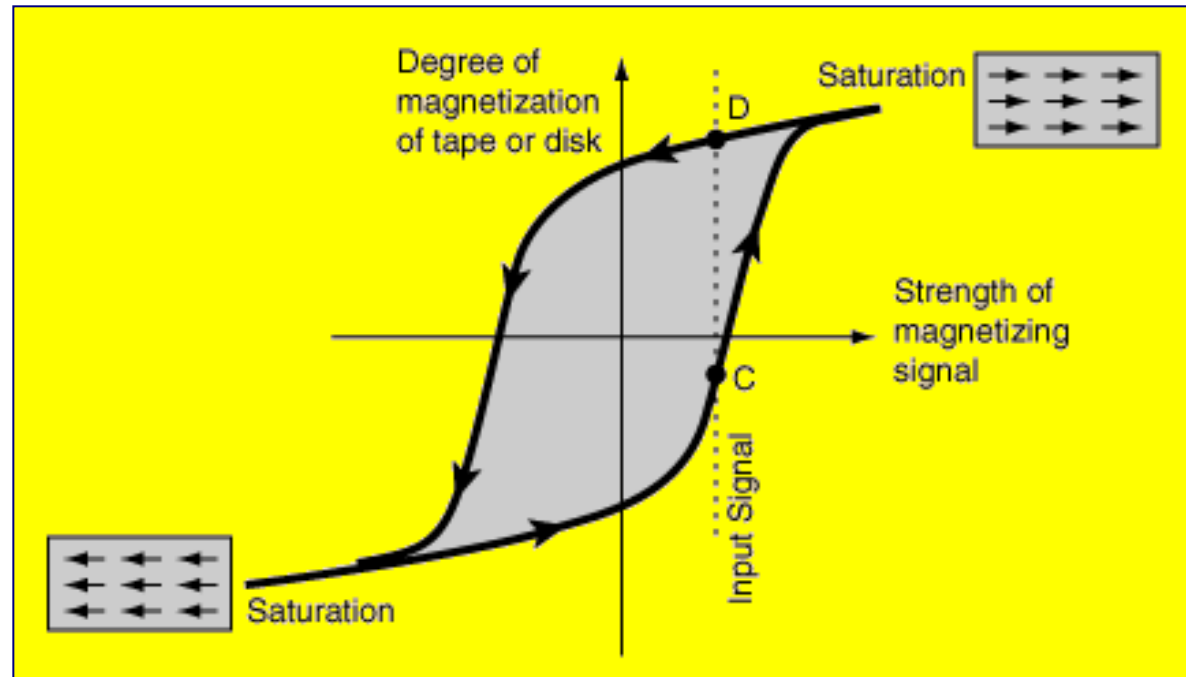
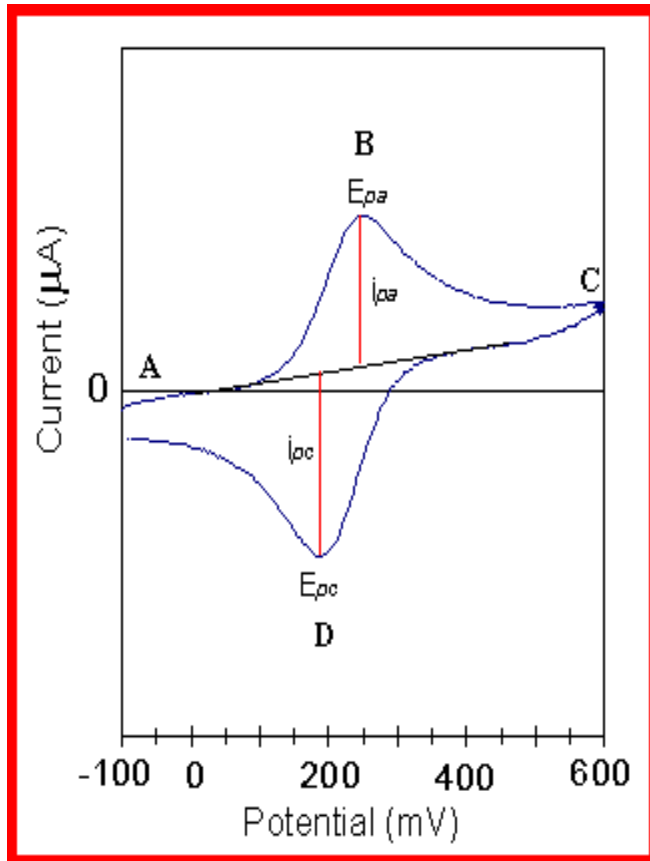
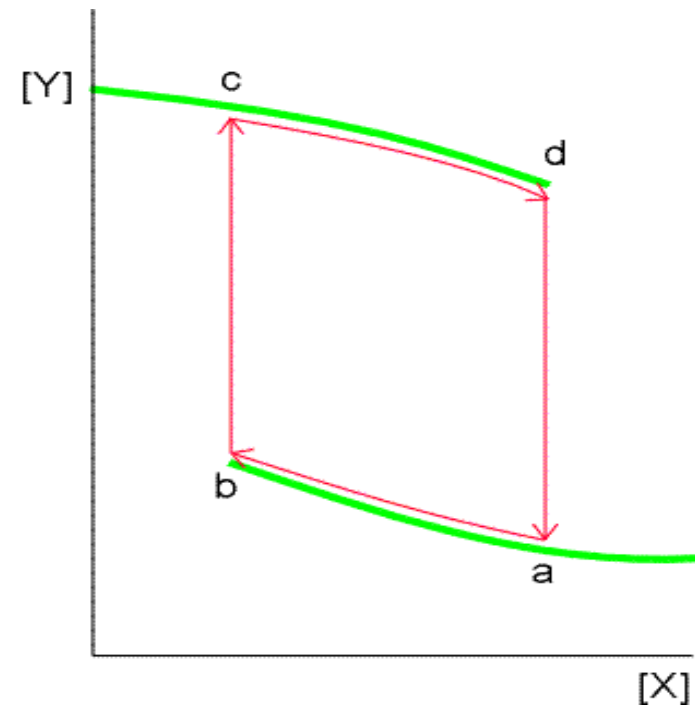


j) szigmoid (S) görbe – inflexiós ponttal  
(P végtermék a konszekutív reakciósorban,  
autokatalízis indukciós periódusa stb.)



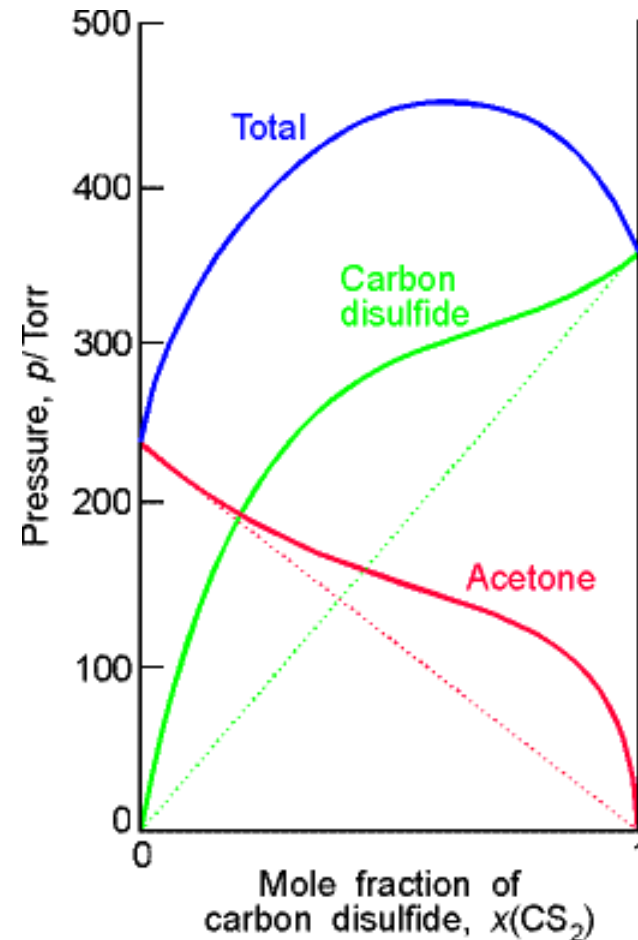
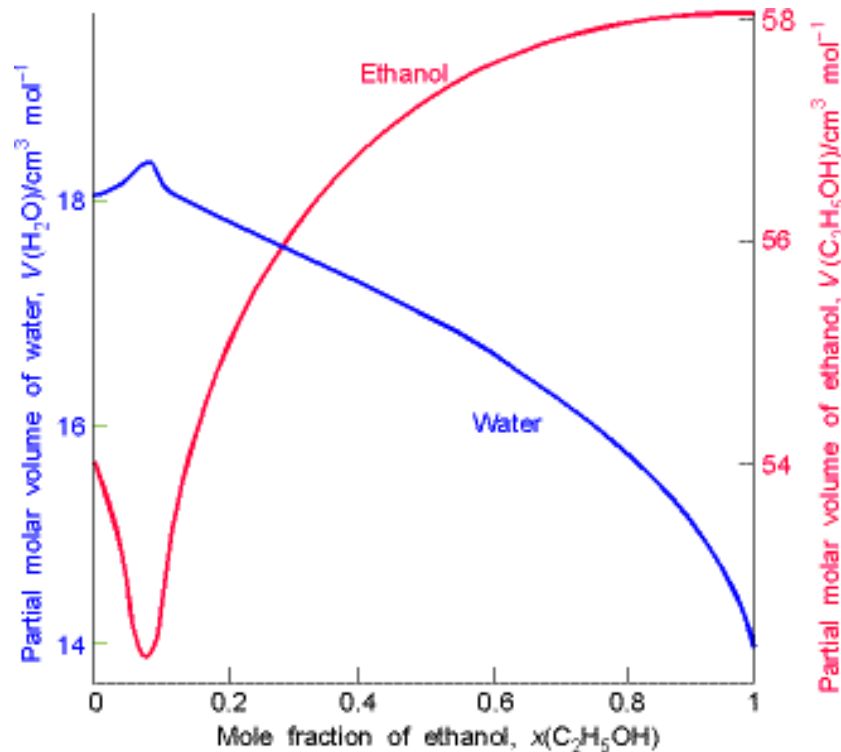
## h) hiszterézis-görbe

- binstabilitás,
- ciklikus voltammetria,
- mágneses hiszterézis



## Kísérleti görbék – matematikai összefüggés nélkül

- Parciális móltérfogatok a víz–etanol elegyben
- Teljes és parciális gőznyomás értékek acetonszéndiszulfid elegyben





Görög ÁBC	Magyar Karakter	Kisbetű Symbol	Nagybetű Symbol
<b>Alfa</b>	A	$\alpha$	<i>A</i>
<b>Béta</b>	B	$\beta$	<i>B</i>
<b>Gamma</b>	G	$\gamma$	<i>Γ</i>
<b>Delta</b>	D	$\delta$	$\Delta$
<b>Epszilon</b>	E	$\epsilon$	<i>E</i>
<b>Zéta</b>	Z	$\zeta$	<i>Z</i>
<b>Éta</b>	H	$\eta$	<i>H</i>
<b>Théta</b>	Q	$\theta$	$\Theta$
<b>Iota</b>	I	$\iota$	<i>I</i>
<b>Kappa</b>	K	$\kappa$	<i>K</i>
<b>Lambda</b>	L	$\lambda$	<i>Λ</i>
<b>Mú</b>	M	$\mu$	<i>M</i>

Görög ÁBC	Magyar Karakter	Kisbetű Symbol	Nagybetű Symbol
<b>Nú</b>	N	$\nu$	<i>N</i>
<b>Kszi</b>	X	$\xi$	$\Xi$
<b>Omikron</b>	O	$\omicron$	<i>O</i>
<b>Pi</b>	P	$\pi$	$\Pi$
<b>Rhó</b>	R	$\rho$	<i>P</i>
<b>Szigma</b>	S	$\sigma$	$\Sigma$
<b>Tau</b>	T	$\tau$	<i>T</i>
<b>Üpszilon</b>	U	$\upsilon$	<i>Y</i>
<b>Fí</b>	F	$\phi$	$\Phi$
<b>Chí</b>	C	$\chi$	<i>X</i>
<b>Pszí</b>	Y	$\psi$	$\Psi$
<b>Ómega</b>	W	$\omega$	$\Omega$