

A reakciókinetika alapjai

egyetemi tankönyv

írta Keszei Ernő



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2020

Ez az oldal üres.

Előszó

A reakciókinetika alapjainak tanulása nem egyszerű feladat kezdő hallgatók számára. Amióta a tipikusan háromévesnek szánt alapszak Európában általánosan elterjedt, sem a képzési idő, sem az előképzettség nem igazán kedvez annak, hogy a korábban használatos tankönyvekből hatékonyan lehessen tanulni. Átfogó, az alapokkal is részletesen foglalkozó, de a sok elavult ismeretanyagot mellőző tankönyv nem igazán érhető el semmilyen nyelven sem. Vannak kiváló tankönyvek a reakciókinetika „haladóbb” témaköreiről, de azokból nehéz „kihámozni” az amúgy egyszerű alapismereteket. A reakciókinetikai kutatások rendelkezésére álló eszközök a 20. század végén és a 21. század elején olyan mértékben fejlődtek, hogy egyáltalán nincs szükség sem a nagyon durván leegyszerűsítő reakciórendűség túlhangsúlyozására, sem a reakciókinetikában tipikusan előforduló közönséges differenciálegyenlet-rendszerek túlzott egyszerűsítésére. A hagyományos „linearizálás” teljesen indokolatlan a könnyen elérhető nemlineáris numerikus módszerek elterjedtsége mellett, amelyek lehetővé teszik nagy adathalmazok kezelését és bonyolult differenciálegyenlet-rendszerek hatékony megoldását. A durván közelítő egyszerűsítések és a lineáris függvényt eredményező transzformációk tanulásának legfeljebb annyi haszna lehet, amennyire ezek ismerete a régebben keletkezett és leközölt adatok helyes értelmezésére felkészíti a hallgatót.

Az ugyancsak hagyományos „formális kinetikát” sem szükséges heurisztikus alapon bevezetni; mióta a kémia alapvetően molekuláris tudomány, mind a kvantummechanika, mind a statisztikus termodinamika elvi alapjainak ismerete nélkülözhetetlen annak érdemi elsajátításához. Ennek figyelembe vételével a reakciókinetikai alapokat is célszerűbb a jelenleg is jól használható átmenetiállapot-elméletre építeni, ami a továbbiakban jelentősen megkönnyíti a modern reakciókinetika kísérleti és elméleti eszközeinek megértését is.

Ennek megfelelően ez a tankönyv arra vállalkozik, hogy a hallgatót a reakciók időbeli lefolyásának tudományába a molekuláris-statisztikus kép alapján vezesse be, és ahol csak lehet és érdemes, erre hivatkozik a jelenségek értelmezésében is. Mind az elemi, mind az összetett reakciók tanulása során a kémiai folyamatokat legjobban leíró nemlineáris modellek alkalmazására helyezi a hangsúlyt. Emellett inkább az aktuálisan elterjedt kísérleti és numerikus módszereket ismerteti a már elavult, kevésbé vagy egyáltalán nem használt módszerek helyett. A szerző azt reméli, hogy így a hallgatók a korábbi tananyagoknál könnyebben érthető szöveggel találkoznak és jobban használható reakciókinetikai ismeretekre tehetnek szert.

Tartalomjegyzék

Ez az oldal üres.	2
Előszó	3
Tartalomjegyzék	4
1. Bevezetés	6
2. Elemi reakciók elmélete	9
2.1 Ütközési elmélet	10
2.2. Átmenetiállapot-elmélet	13
2.2.1. Potenciálfelületek reagáló rendszerekben	13
2.2.2. Az egyensúlyi állandó statisztikus termodinamikai kifejezése	17
2.2.3. A kvázi-egyensúlyi átmenetiállapot-elmélet	22
2.2.4. Az átmenetiállapot-elmélet dinamikai megfogalmazása.	28
2.3. A reakciósebességi együttható hőmérséklet- és nyomásfüggése	31
3. Egyszerű reakciók sebességének formális kinetikai leírása	35
3.1. Egész rendű reakciók sebességi egyenleteinek megoldása	37
3.1.1. Nulladrendű reakciók	41
3.1.2. Elsőrendű reakciók	42
3.1.3. Másodrendű reakciók	45
3.1.4. Harmadrendű reakciók	50
3.2. A reakciórend általánosítása és kiterjesztése; részrend és pszeudo-rend	54
4. Összetett reakciók kinetikája	59
4.1. Elemi reakciók kapcsolódási lehetőségei	59
4.2. Párhuzamos reakciók kinetikája	61
4.3. Sorozatos reakciók kinetikája	64
4.4. Megfordítható reakciók kinetikája	67
4.5. Elsőrendű reakciólépésekből álló reakciómechanizmusok megoldása	70
4.6. Kvázistacionárius komponensek feltételezése	73
4.7. Gyors előegyensúly feltételezése	75
4.8. Sebességmeghatározó lépés feltételezése	78
4.9. Numerikus integrálás és reakciókinetikai integrátorok alkalmazása	80
4.10. Láncreakciók kinetikája	83
4.10.1. Zárt láncú reakciók	84
4.10.2. Nyílt láncú reakciók és robbanások	90
5. Reakciók aktiválása és unimolekulás gázreakciók elmélete	94
5.1. Az aktiválás molekuláris értelmezése	94
5.2. Unimolekulás gázreakciók elmélete	96

5.2.1. Lindemann elmélet	96
5.2.2. Lindemann-Hinshelwood elmélet	99
5.2.3. RRK elmélet	101
5.2.4. RRKM elmélet	104
6. Katalizátorok és katalitikus reakciók	106
6.1. Heterogén katalízis	109
6.2. Enzímatalízis	114
6.3. Autokatalízis, autoinhibíció és nemlineáris kémiai folyamatok	119
6.3.1. Egyszerű autokatalitikus reakció viselkedése	120
6.3.2. Oszcilláló reakciók	122
7. Kísérleti módszerek a reakciókinetikában	126
7.1. Koncentráció meghatározására használható detektálási módszerek	128
7.2. Különböző időtartományokban lejátszódó reakciók elindítása	132
7.3. Kísérleti módszerek és berendezések	133
7.3.1. Klasszikus módszerek	134
7.3.2. Áramlásos módszerek	135
7.3.3. Relaxációs módszerek	139
7.3.4. Villanófény-fotolízis és lézerfotolízis	142
7.3.5. Kinetikai mérések a femtoszekundum időtartományban	144
Függelék	147

1. Bevezetés

A reakciókinetika a fizikai kémiának az az ága, amely a kémiai folyamatok időbeli lefolyásával foglalkozik. Magyarán azt adja meg, miért nem mennek egyes reakciók, noha azok kiindulási anyagainál a végtermékek jelentősen stabilisabb termodinamikai állapotban lennének; arra, hogy egyes reakciók miért gyorsak, mások miért lassúak, valamint elméleti eszközöket biztosít a reakciósebesség kiszámítására. Azzal is foglalkozik, hogyan függ a reakciók sebessége a körülményektől; pl. a hőmérséklettől, a nyomástól, az oldószertől, stb. Fontos területe még a reakciók különböző behatásokkal (fény, hő, radioaktív sugárzás, ultrahang, stb.) történő elindítása, amit *aktiválásnak* szokás nevezni.

A reakciókinetikai kutatások egyik legfontosabb feladata már régóta azoknak a molekuláris „eseményeknek” az azonosítása, amelyeken keresztül a reakció termékei keletkeznek a kiindulási anyagokból. Erre abban az időben, amikor a mechanikai modelleket fontosnak és célszerűnek tartották, a *reakciómechanizmus* kifejezést kezdték el alkalmazni, amit azóta is használunk. Ez azt jelenti, hogy az összetett reakciók legegyszerűbb, általában két molekula közvetlen találkozása során lejátszódó ún. „elemi” reakciólépéseit azonosítják, majd azokból „összerakják” a teljes reakciót. A legtöbb kémiai reakció ugyanis meglehetősen sok ilyen elemi reakciólépésből áll, amelyek száma gyakran százaz nagyságrendű is lehet. Ezeknek a reakcióknak a sebességét különböző körülmények között akkor lehet sikeresen kiszámítani, ha az összes elemi reakció sebességét külön-külön is ki tudjuk számítani, és ismerjük azok kapcsolódási módjait. Az elemi reakciók meghatározó fontossága miatt ezért először azok elméleti leírásával foglalkozunk.

A gyakorlatban lejátszódó összetett reakciók pontos mechanizmusának felderítése nem egyszerű feladat. Ehhez a kísérletek során a reakcióban résztvevő összes kémiai komponens azonosítására, valamint mennyiségük időbeli nyomonkövetésére lenne szükség, amire nem mindig van lehetőség. Vannak nagyon rövid élettartamú, illetve nagyon kis koncentrációban előforduló *köztermékek* (a kiindulási anyagokból – *reaktánsokból* – képződő anyagok, amelyek a *termékek* képződéséhez vezető reakció közben el is reagálnak), amelyek így könnyen észrevehetetlenek maradhatnak a kísérletező számára. Amikor a lehető legtöbb anyagfajta koncentrációjának időbeli változása ismert, akkor egy olyan reakciómechanizmust kell találni, amely megfelelően leírja ezeket az időbeli változásokat. Emiatt az összetett reakciók elmélete is igen fontos része a reakciókinetikának.

A reakcióban résztvevő anyagfajta mennyiségének időbeli változását egyértelműen kell jellemezni. Erre vonatkozóan a IUPAC kidolgozott egy ajánlást a *reakciósebesség* meghatározására.

Ennek definíciójához célszerűségi okokból a sztöchiometriai egyenleteket speciális, *zérusra rendezett* alakban írjuk, aminek az az előnye, hogy reaktánsok és termékek (a szokásos egyenletek bal és jobb oldalán szereplő anyagok) egységesen kezelhetők, és ez nagyban egyszerűsíti a matematikai formalizmust. Ennek megfelelően egy sztöchiometriai egyenlet általános alakja a következőképpen írható:

$$\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0 \quad (1.1)$$

Az egyenletben A_i a reakcióban résztvevő i -edik anyag kémiai képlete, ν_i (kis görög „nü”, nem latin „vé”) pedig annak sztöchiometriai együtthatója. Az i index végigfut az összes *reakcióban részt vevő* anyagfajrán, amiből összesen R van. (A reakcióban részt nem vevő komponensek – pl. egy inert oldószer – sztöchiometriai együtthatója zérus lenne, ezért felesleges őket szerepeltetni.) Példaképpen írjuk fel a vízképződés egyik lehetséges egyenletét a fenti módon:



Ebben az egyenletben $A_1 = \text{H}_2$, $A_2 = \text{O}_2$, $A_3 = \text{H}_2\text{O}$, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -\frac{1}{2}$ és $\nu_3 = 1$. A reakcióegyenleteket azonban mégsem ebben a formában szoktuk írni, ezért magát az egyenletet a szokásos



alakban hagyjuk, de a kiindulási anyagok (reaktánsok) ν_i sztöchiometriai együtthatóját ilyenkor is *negatívnak*, a termékekét pedig *pozitívnak* tekintjük. A továbbiakban a reakcióegyenleteket mindig ennek megfelelően értelmezzük az általános leírás során.

Egy adott reakció sebességét természetesen úgy célszerű meghatározni, hogy bármely, ebben a reakcióban résztvevő anyagfajta mennyiségének időbeli változásával jellemezzük azt, mindig ugyanakkora legyen. Ehhez célszerűen bevezetjük a reakciók termodinamikai leírásában is használatos ξ *reakciómértéket*, aminek a reakciósebesség definíciójában elegendő a megváltozását megadni

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.4)$$

alakban. Ennek felhasználásával a fenti általános sztöchiometriai egyenlet szerint lejátszódó reakció sebessége:

$$r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.5)$$

A reakciósebesség SI mértékegysége ennek megfelelően mol (reakcióegyenlet)/s. A kémiai gyakorlatban általában sokkal egyszerűbben lehet koncentrációt mérni, mint anyagmennyiséget. Ezt figyelembe véve számítsuk át a reakciósebességet pl. a komponensek moláris koncentrációjának megváltozására. Ehhez felhasználjuk, hogy a moláris koncentráció n_i/V alakban számítható, azaz

$$\frac{1}{v_i} \frac{d(c_i V)}{dt} = \frac{1}{v_i} \left(V \frac{dc_i}{dt} + c_i \frac{dV}{dt} \right) \quad (1.6)$$

Ebből azt láthatjuk, hogy a koncentrációváltozás dc_i/dt sebessége a térfogatváltozás sebességétől is függ. Ha a reakció során a térfogat állandó marad, akkor a koncentrációváltozás sebességét a térfogattal megszorozva és a sztöchiometriai együtthatóval elosztva kapjuk a reakciósebességet. Ennek megfelelően *állandó térfogaton lejátszódó reakciók esetén* azt mondhatjuk, hogy a koncentrációváltozás sebessége éppen a *térfogattal osztott reakciósebesség* szorozva a sztöchiometriai együtthatóval:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{v_i}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.7)$$

A reakciókinetikában a dc_i/dt mennyiséget igen gyakran egyszerűen reakciósebességnek nevezzük. Ilyenkor azonban mindig legyünk annak tudatában, hogy ez csak időben állandó térfogatú reakcióelegyekben arányos a reakciósebességgel, az arányossági tényező pedig ilyenkor a v_i sztöchiometriai együttható és a V térfogat hányadosa. Mivel folyadékreakciókban általában jó közelítés a térfogat állandósága, ezért ilyen esetekben nem okoz problémát ez a leírás mód. Ebben a könyvben is általában reakciósebességként használjuk a koncentrációváltozás sebességét. Gázreakciók esetén azonban figyelni kell arra, hogy történik-e mólszámváltozás az adott reakcióban, mert akkor biztosan nem igaz az arányosság, és figyelembe kell venni a térfogat változását is. Érdeemes megjegyezni még, hogy a IUPAC legutóbbi ajánlása a $d\xi/dt$ mennyiségre az „*átalakulási sebesség*” (angolul: *rate of conversion*) nevet javasolja, míg a „reakciósebességet” $\frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$ alakban definiálja. Mindenesetre ez nem változtat a két mennyiség fentebb kifejtett viszonyán.

Amint láttuk, a reakciósebesség definíciója (mindkettő) egy meghatározott sztöchiometriai egyenletre vonatkozik. Érdeemes azonban megemlíteni, hogy a reakciósebesség fenti definíciója adott sztöchiometriai egyenlet esetén is csak akkor érvényes, ha az (összetett) reakció közben nem halmozódik fel valamely köztitermék, illetve nem keletkezik az adott egyenlet által leírt termék mellett valamilyen más „melléktermék”. (Elemi reakciók esetén ez sohasem fordul elő, így ott mindig alkalmazható a fenti definíció.) Ezért összetett reakciók esetén célszerűbb vagy az adott *komponens* anyagmennyiség-változásának (ill. koncentrációváltozásának) sebességéről beszélni, vagy azoknak fogási, ill. keletkezési sebességéről.

2. Elemi reakciók elmélete

Termodinamikai ismereteink alapján azt mondhatjuk, hogy ha egy merev falú, zárt, termosztált edényben folyik egy kémiai reakció, akkor az előbb-utóbb olyan egyensúlyi állapotba kerül, amelyben a reakcióelegy F szabadenergiája minimális lesz. Azt is tudjuk azonban, hogy ez gyakran nem így történik. Ha pl. szobahőmérsékleten és légkörihez közeli nyomáson hidrogént és oxigént zárunk be egy ilyen edénybe, akkor egyáltalán nem történik reakció; a kiindulási anyagokból álló metastabilis rendszer akármeddig megmarad ebben az állapotában. Termodinamikai ismereteink alapján egy (összetett) rendszerben metastabil egyensúly kialakítására a legegyszerűbb ötlet pl. az lehet, hogy valamilyen fallal kettéválasztunk egy rendszert, és a fal által képviselt kényszerfeltétel tarthatja fenn a metastabilis egyensúlyt, ami a fal jelenléte nélkül stabilis egyensúlyba mehet át.

A hidrogén és oxigén példáját folytatva képzeljük el, hogy egy zárt, termosztált, merev falú edényt egy anyagot át nem eresztő fallal 2:1 arányban kettéosztunk, és a nagyobb felébe hidrogéngázt, a kisebb felébe oxigéngázt töltünk úgy, hogy azok nyomása és hőmérséklete azonos legyen. Ebben az állapotban tudjuk, hogy kialakul az előbb említett metastabilis egyensúly, miközben a hidrogénmolekulák is, az oxigénmolekulák is igen gyakran ütközve egymással gyakran változó, véletlenszerű irányokban, lazábban szólva össze-vissza mozognak a rendelkezésükre álló térfogatban. Alkalmas módszerrel távolítsuk el az elválasztó falat (pl. külső behatással törjük azt össze), és várjunk egy ideig. Mi történik eközben? A molekulák pontosan ugyanúgy, összevissza mozognak a rendelkezésükre álló térfogatban, aminek hatására előbb-utóbb egyenletesen elkeverednek egymással, homogén, (a vízképződési reakcióra nézve sztöchiometrikus) elegyet alkotva.

Érdemes itt egy rövid kitérőt tenni, és levonni néhány következtetést. A jelenségek természetét nem pontosan figyelembe vevő tankönyvek szerint a fal eltávolítása után a gázok arra *törekszenek*, hogy elkeveredjenek. A gázok persze molekulákból állnak, így bármilyen törekvés csak a molekulákra lehet jellemző. A molekulák pedig egyáltalán nem zavartatják magukat; akkor is össze-vissza száguldoznak, ha ott van az elválasztó fal, és akkor is, ha nincs ott. Következésképpen nem törekszenek semmire akkor sem, ha eltávolítjuk a falat. *Pontosan ezért* keverednek el egyenletesen. Ha az össze-vissza mozgáson felül bármi más (transzlációs) mozgásformára törekednének, nem keverednének el egyenletesen.

Vannak olyan források is, amelyek hangsúlyozzák, hogy a *kémiai* egyensúly *dinamikus*, ami alatt azt értik, hogy egyensúlyban is folyik a reakció, csak mindkét irányban azonos sebességgel. Vegyük észre, hogy ez *minden* egyensúlyról elmondható. A két részre osztott tartály mindkét

felében az történik, hogy a molekulák egyensúlyban véletlenszerűen bolyonganak a tartályban, azaz amennyi „elkószál” a tartály rendelkezésére álló részének egyik feléből a másikba, átlagosan ugyanannyi „kószál el” az ellenkező irányba. Ez garantálja, hogy egyenletesen töltik ki a teret, de közben ez a homogén térkitöltés – azaz az egyensúly – *dinamikus*; a molekulák élénken száguldoznak. Ugyanez történik akkor is, ha a falat eltávolítjuk. A molekulák élénk, véletlenszerű száguldozása előbb-utóbb ahhoz vezet, hogy elkeveredve, homogén eloszlással töltik ki a megnövekedett teret, ami rendelkezésükre áll. Ez az új egyensúly is *dinamikus*; amennyi hidrogénmolekula „elkószál” a velük szomszédos oxigénmolekulák környezetéből, átlagosan ugyanannyi „kószál” a helyükre. Azt mondhatjuk tehát, hogy a molekulák viselkedését tekintve *minden egyensúly dinamikus*. (Ehhez természetesen az is hozzátartozik, hogy a molekulák méretével összehasonlítható kis térfogatelemekben *fluktuációk* fordulnak elő, de azok nagyobb térfogatban kiegyenlítődnek.)

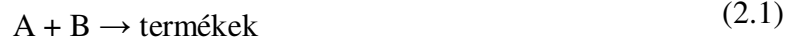
Térjünk vissza most a sztöchiometrikus hidrogén-oxigén elegyhez. Termodinamikai számításaink azt igazolják, hogy az állandó térfogatú, állandó hőmérsékletű elegy nagymértékben metastabilis, hiszen a víz képződési szabadenergiája – 300,6 kJ/mol; ami jelentős csökkenést tenne lehetővé a hidrogén és az oxigén elegyéhez képest, hiszen azok keveredési szabadenergiája mindössze – 1,58 kJ/mol. A reakció ennek ellenére nem játszódik le. Az előbbi termodinamikai példa – a keveredés – kapcsán azt mondhatjuk, hogy valami kényszerfeltétel ebben az esetben is megakadályozza az egyensúly kialakulását. Ez azonban nem egy makroszkopikus fal, hiszen ilyen nincs a homogén elegyben, ezért mikroszkopikus, molekuláris szinten kell keresnünk a „falat”, ami nem engedi a molekulákat reagálni. Azt is tudjuk kémiai alapismereteinkből, hogy ha pl. szivacsos platínakatalizátort teszünk a hidrogén-oxigén elegybe, akkor lejátszódik a vízképződési reakció. Ez annyit jelent, hogy a reakciót a molekulák szintjén megakadályozó falat is el lehet távolítani, bár – amint a későbbiekben majd kiderül – a katalizátorok nem „lebontják” a molekulák közötti falat, inkább lehetővé teszik, hogy a molekulák „megkerüljék” azt.

Ez a fejezet a továbbiakban arról szól, mi az a „fal” ami megakadályozza a molekulák szintjén a reakciót, illetve hogyan tudnak a molekulák ezen „átmászni”, ha a reakció mégis lejátszódik katalizátor nélkül is.

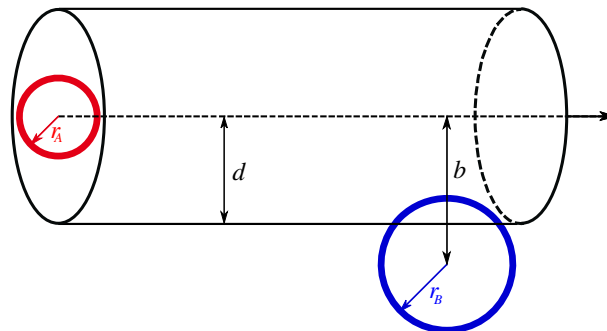
2.1 Ütközési elmélet

Kémiai reakciók molekuláris szinten történő leírására több lehetőségünk is van. Egyik legegyszerűbb a kinetikus gázelmélet alkalmazása, aminek segítségével kiszámíthatjuk a molekulák ütközési gyakoriságát, és figyelembe vehetjük azt, hogy mennyi molekulának van elegendő energiája arra, hogy legyőzve a kiindulási anyagok molekuláinak stabilitásával kapcsolatos ellenállást, kikényszerítsék a termékek képződését.

Tekintsük az alábbi általános gázreakciót:



Számításainkhoz a következő modellt használjuk. A molekulákat merev, rugalmas gömböknek tekintjük. Írjuk le a rögzített B molekula felé haladó A molekula mozgását a B molekula tömegközéppontjához rögzített koordináta-rendszerben. (Ld. 2.1. ábra.) Ennek megfelelően az A molekula egyenes vonalú haladó mozgása során $v = v_A - v_B$ relatív sebességgel halad el a B molekula közelében. Legyen az A molekula sugara r_A , a B molekuláé r_B , a kettő összege pedig $r_A + r_B = d$. Azt a b távolságot, amennyire az A molekula tömegközéppontja egyenes vonalú haladó mozgása során a legjobban megközelíti a B molekula tömegközéppontját, *ütközési paraméternek* nevezzük. Ha $b > d$, akkor az A molekula ütközés nélkül elhalad a B molekula mellett. Ha $b < d$, akkor a két molekula ütközik. Ez azt jelenti, hogy ha a B molekula tömegközéppontja az A molekula tömegközéppontjának nyomvonala (az ún. *trajektória*) mentén elképzelt d sugarú hengeren belül van, akkor megtörténik az ütközés, ha kívül, akkor nem. (Szokás ezt úgy is fogalmazni, hogy a B molekulának az A felé mutatott ütközési hatáskeresztmetszete $S = d^2\pi$.)



2.1. ábra. A pirossal jelölt A és a kékkel jelölt B molekula ütközésének leírásához használt jelölések. A szaggatott vonal a rögzített B molekulához közeledő A molekula nyomvonalát jelöli. Az A molekula akkor ütközik a B-vel, ha az utóbbi tömegközéppontja a d sugarú henger által kijelölt ütközési térfogaton belül van. Az ábrán látható esetben $b > d$, így nem történik ütközés.

Az A molekula tehát egységnyi idő alatt $d^2\pi v$ „ütközési térfogaton” halad át. Hogy eközben hány molekulával ütközhet, az a B molekulák számsűrűségétől függ. Ha egy cm^3 gázban N_B darab B molekula van, akkor egyetlen A molekula egységnyi idő alatt $N_B d^2\pi v$ darab B molekulával ütközik¹. Ez minden egyes A molekulára igaz, ezért egységnyi idő alatt egy köbcentiméter térfogatban $Z' = N_A N_B d^2\pi v$ alkalommal következik be A és B molekula ütközése.

A molekulák sebességének várható értéke kiszámítható a sebesség abszolút értékének Maxwell eloszlásából. Ha két molekula relatív sebességére végezzük el ezt a számítást, akkor tömeg helyett a

¹ Ütközéskor természetesen megváltozik a továbbhaladás iránya, de változatlanul egy d sugarú henger lesz az ütközési térfogat, így ez nem változtat képletünk érvényességén.

redukált tömeget kell használnunk a képletekben. A redukált tömegnek az egyes molekulák tömegével felírható

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.2)$$

alakú kifejezését behelyettesítve a várható értékben a tömeg helyére, a relatív sebesség várható értékére az alábbi eredményt kapjuk:

$$M(v) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (2.3)$$

A képletben T a hőmérséklet, k_B pedig a Boltzmann állandó. Ezt beírva Z' fenti képletébe az ütközések számára a következő eredmény adódik:

$$Z' = N_A N_B d^2 \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (2.4)$$

Ez az összes ütközések száma, akár reakcióhoz vezetnek azok, akár nem. Azok az ütközések, amelyekben az ütközési energia a reakció megtörténtéhez szükséges E_a *aktiválási energiánál* kisebb, *rugalmas ütközések*, és nem vezetnek reakcióhoz. Az ennél nagyobb energiájú ütközések viszont rugalmatlanok, és reakciót eredményeznek. (Ezeket *reaktív ütközéseknek* nevezzük.) A reakció sebességéhez ki kell számítanunk ezért, hányad része lesz reaktív az ütközéseknek. Ehhez az ismert Boltzmann-energiaeloszlást használjuk fel. Ennek alapján az E_a -nál nagyobb energiájú ütközések hányada az alábbiak szerint számítható:

$$\frac{Z'_{E_a}}{Z'} = e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.5)$$

ahol Z'_{E_a} az E_a -nál nagyobb energiájú ütközések száma, Z' pedig az összes ütközések száma.

Ha ezzel a hányadossal megszorozzuk az összes ütközés Z' kifejezését, megkapjuk a reaktív ütközések R számát egységnyi idő alatt, azaz a reakció sebességét. Kis átrendezéssel ez az alábbi alakban írható fel:

$$R = d^2 \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}} N_A N_B \quad (2.6)$$

Látható, hogy a szorzat első négy tényezője nem függ a koncentrációktól (azaz az A és B molekula számsűrűségétől), ezért azok szorzata egy koncentrációfüggetlen együtthatóként kezelhető, amit *sebességi együtthatónak*¹ nevezzük:

$$k = d^2 \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.7)$$

¹ Az elnevezés a koncentrációfüggetlen egyensúlyi állandó mintájára lehetne *sebességi állandó* is, magyarul azonban nem ez a használatos kifejezés. (Angolul gyakran használatos a *rate coefficient* mellett a *rate constant* is.)

A reakció sebessége így $R = k N_A N_B$ alakban írható. Eredményünket a következőképpen foglalhatjuk össze. A (2.1) reakció sebessége a reaktánsok koncentrációjának szorzatával arányos, a koncentrációfüggetlen k arányossági tényező pedig a (2.7) egyenlettel adható meg, amely a sebességi együttható ütközési elmélet szerinti kifejezése. Érdeemes megjegyezni, hogy a gázreakciók kinetikájával foglalkozó szakirodalomban – pontosan a fentiekhez hasonló számítások következményeként – a reakciósebességet hagyományosan molekula/(cm³ s) egységben szokás megadni. Az exponenciális kifejezés $d^2\pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}}$ együtthatóját – ami az ütközési számból származik – szokás egyetlen Z tényezőként kezelni, és *ütközési faktor* néven említeni. Ezzel a jelölésmóddal így felírható a sebességi együttható az ütközési faktor és a Boltzmann-faktor szorzataként:

$$k = Z e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.8)$$

Az ütközési elmélet alapján kiszámított sebességi együtthatók és reakciósebességek természetesen magukban hordozzák az elmélet közelítéseinek következményeit. A legdurvább közelítés az, hogy a molekulákat kis rugalmas gömbökként kezeljük, és a klasszikus mechanika rugalmas ütközésekre vonatkozó törvényeit érvényesítjük rájuk. A molekulák természetesen ennél sokkal bonyolultabb képződmények. A másik, ugyancsak durva közelítés az, hogy a reaktív ütközéseket egyszerűen egy energiaszint feletti ütközési energiához kapcsoljuk, ami nem tudja semmiképpen figyelembe venni a molekulák szerkezetének hatását a reakcióra. Ennek megfelelően azt várhatjuk, hogy az így kapott sebesség, illetve sebességi együttható legpontosabban egyatomos molekulák közötti reakciókra érvényes – amit a kísérleti tapasztalatok is igazolnak.

2.2. Átmenetiállapot-elmélet

Az átmenetiállapot-elmélet az ütközési elméletnél lényegesen nagyobb figyelmet fordít a molekulák szerkezetére mind a nem-reaktív, mind a reaktív ütközések tekintetében. Alapvető feltételezése az, hogy két molekula ütközése során a molekulákban található összes atom helyzete és azok kölcsönhatása határozza meg a molekulák sorsát; azt, hogy az ütközés reakcióhoz vezet-e, illetve reakció esetén annak sebességét is. Az átmenetiállapot-elméletnek több változata is létezik, amelyek közül itt a legkorábban keletkezett és legegyszerűbb, ún. *kvázi-egyensúlyi* leírással foglalkozunk először. Ehhez áttekintjük röviden a kémiai egyensúly statisztikus termodinamikai leírását is, amelyet állandó hőmérsékletű és állandó térfogatú, illetve állandó hőmérsékletű és állandó nyomású körülmények között alkalmazhatunk.

2.2.1. Potenciálfelületek reagáló rendszerekben

Az átmenetiállapot-elmélet alapvető feltételezése szerint a reakcióban résztvevő molekulák ütközése leírható a molekulákban található összes atom kölcsönhatásainak figyelembevételével. Az

ütközést azonban nem az idő függvényében írjuk le, hanem az atomok kölcsönös helyzetének függvényében kiszámítható kölcsönhatási energiával, ami az adott atomi elrendeződés (*konfiguráció*) esetén az annak megfelelő *potenciális energia*.¹ Ezt a potenciális energiát az atommagok helykoordinátáinak függvényében ábrázolva kapunk egy (többdimenziós) felületet, amit *potenciálisenergia-felületnek* nevezünk. (A potenciálisenergia-felület rövid megjelölésére a továbbiakban az angol *Potential Energy Surface* kezdőbetűiből alkotott „PES” rövidítést használjuk.)

A legegyszerűbb potenciálfelület mindössze egy kétdimenziós görbe, a korábbi tanulmányokból feltehetően ismerős *kétatomos potenciálgörbe*. Ezt mutatja be a következő ábra az alapállapotú H_2 molekula esetére. A negatív energiaértékek az atomok között vonzást, a pozitív energiaértékek taszítást jelentenek. Az ábrán látható, hogy az egyensúlyi 76,2 pm magtávolságnál van a potenciálgörbe minimuma. Ha az atomok ennél közelebb kerülnek egymáshoz, köztük eleinte gyorsan gyengül a vonzás, majd erős taszítás lép fel, így a potenciálgörbe meredeken emelkedik. Ha az atomok távolodnak, akkor a köztük lévő vonzó kölcsönhatás egyre csökken, és elegendően nagy távolságnál eléri a kölcsönhatásmentes zérus értéket.

A kémiai reakciót úgy képzeljük el, mint az atommagok helyzetének (*konfigurációjának*) megváltozását, azaz a kiindulási anyagokéra (*reaktánsokéra*) jellemző helykoordináták kijelölte ponttól „haladást” a potenciálisenergia-felületen a *termékekére* jellemző helykoordináták kijelölte pontig. Mivel a stabilis molekulákat (mind a reaktánsokat, mind a termékeket) energiaminimum jellemzi, ezért a PES-en ezek mindig egy völgy alján helyezkednek el. A reakció tehát ebben az értelemben a reaktánsok völgyéből a termékek völgyébe történő átjutást jelenti. A reakció sebességét eszerint úgy határozhatjuk meg, hogy kiszámítjuk, milyen gyorsan jutnak át a reakcióban résztvevő atomok a potenciálfelületen a reaktánsok konfigurációjából a termékek konfigurációjába. Ennek kiszámítása sokféle módon lehetséges. Itt a legegyszerűbb módszert mutatjuk be, amely feltételezi, hogy a reakció lefolyása közben a reakcióelegyben mindig fennáll a termodinamikai egyensúly a reaktánsok és egy kitüntetett konfiguráció, az *átmeneti állapot* között. Ezt a módszert nevezzük *kvázi-egyensúlyi leírásnak*.

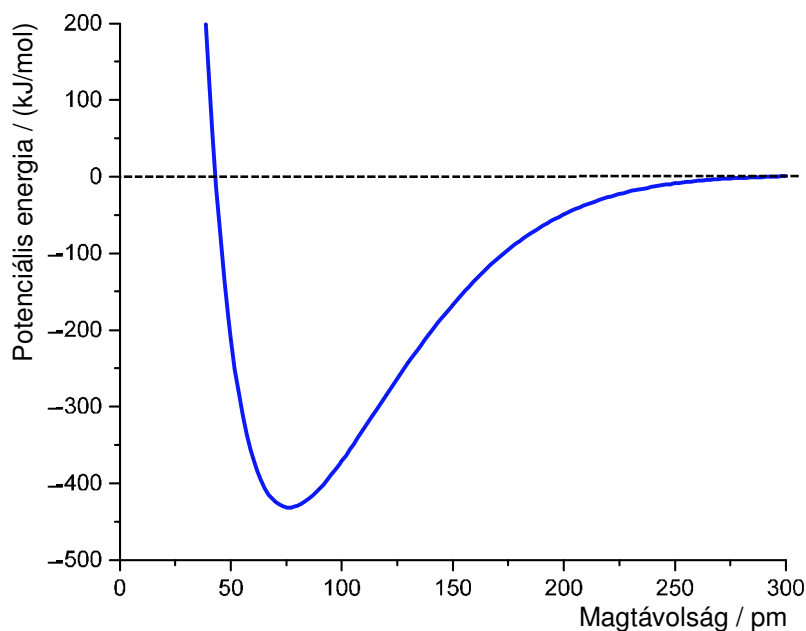
A PES általánosságban tehát egy sokdimenziós felület, amely a reakció lejátszódása során szóba jöhető összes magkonfiguráció függvényében meghatározza az adott konfigurációjú atomok összességének eredő potenciális energiáját. Ha ezt a felületet szemléltetni akarjuk, akkor egyszerű

¹ Ahhoz, hogy a magok rögzített helyzetének függvényében ki tudjuk számítani a kölcsönhatási energiát, feltételeznünk kell, hogy ez a magok mozgásállapotától függetlenül megadható. Ezt a feltételezést Born-Oppenheimer közelítésnek nevezzük. Szemléletesen azt jelenti, hogy az elektronoknál több mint ezerszer nehezebb atommagok mozgása annyira lassú az elektronokéhoz képest, hogy minden egyes atommag-konfigurációhoz kiszámíthatjuk a kölcsönhatási energiát úgy, mintha a magok állnának az elektronokhoz képest. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a Born-Oppenheimer közelítés nélkül végzett számításokban nem értelmezhető a potenciálisenergia-felület.

esetet kell választanunk. Történetileg is az egyik legelső számított PES a $\text{H}_2 + \text{H}$ hidrogénatom-kicserélődési reakció volt, annak is az ún. kollineáris változata. Ez azt jelenti, hogy a



reakciót úgy képzeljük el (illetve „engedjük lejátszódni”), hogy a reakcióban szereplő három hidrogénatom mindig egy egyenes mentén helyezkedik el. Ilyen körülmények között a három hidrogénatom kölcsönös helyzete egyértelműen megadható két távolsággal, azaz egy háromdimenziós diagramban ábrázolható a reakcióra jellemző PES.

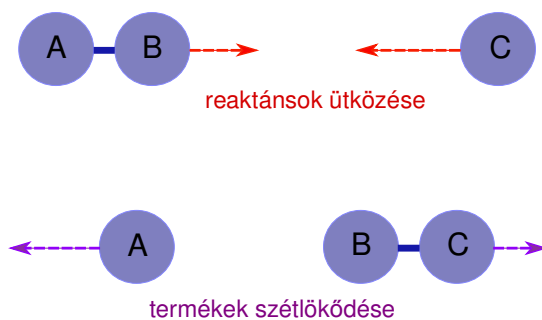


2.2. ábra. Hidrogénmolekula potenciális energiája az atommagok közti távolság függvényében.

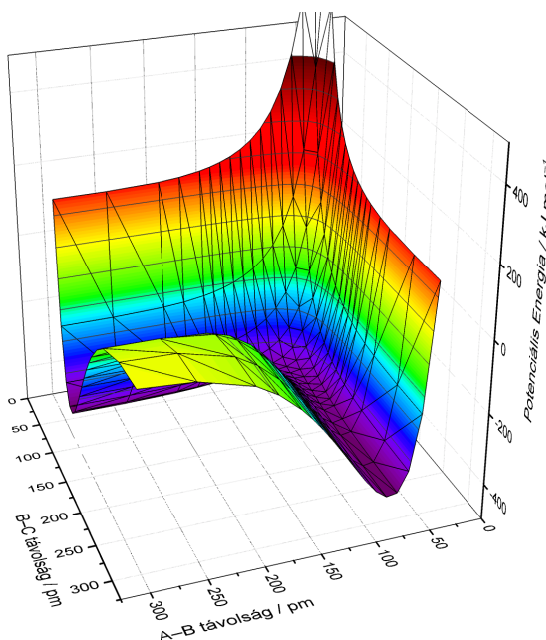
Legyen ez a két távolság a két szélső atommag tömegközéppontjának távolsága a közöttük elhelyezkedő atommag tömegközéppontjától. Ha a három atomot sorrendben A, B és C betűkkel azonosítjuk, akkor az egyik távolság az A–B, a másik pedig a B–C magok között mérhető. (A továbbiakban az egyszerűség kedvéért nevezzük ezeket A–B és B–C távolságnak.) A PES diagram ilyenkor azt mutatja, mekkora a potenciális energia a két távolság függvényében. A reakciót a 2.3. ábrán látható egyszerű sémával szemléltethetjük.

A (nem forgó) AB molekula és egy hidrogénatom a reakció előtt a molekula kötésiiránya mentén közelednek egymáshoz. Ütközéskor kialakul egy átmeneti állapot, majd a keletkező (ugyancsak forgás nélküli) BC molekula és A atom szétlökődnek az impulzus- és energiamegmaradást egyaránt kielégítő módon. Ezt a reakciót a PES diagramon a két atomtávolság függvényében követhetjük nyomon. A kollineáris reakciónak megfelelő felülettől azt várjuk el, hogy ha az a kiindulási AB hidrogénmolekulára jellemző, akkor egy állandó B–C távolságnál vett A–B irányú metszetének nagy B–C távolság mellett éppen a hidrogénmolekula fenti kétatomos

potenciálgörbéjével kell megegyezni. Hasonlóan kell kinézni nagy A–B távolságoknál a B–C távolság irányában vett metszetnek is.



2.3. ábra. A $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ kollineáris reakció sematikus vázlatja. Felül a reaktánsok láthatók az átmeneti állapot elérése előtt, alul a termékek, az átmeneti állapoton átjutást követően. A szaggatott nyilak a megfelelő atom/molekula sebességét mutatják.



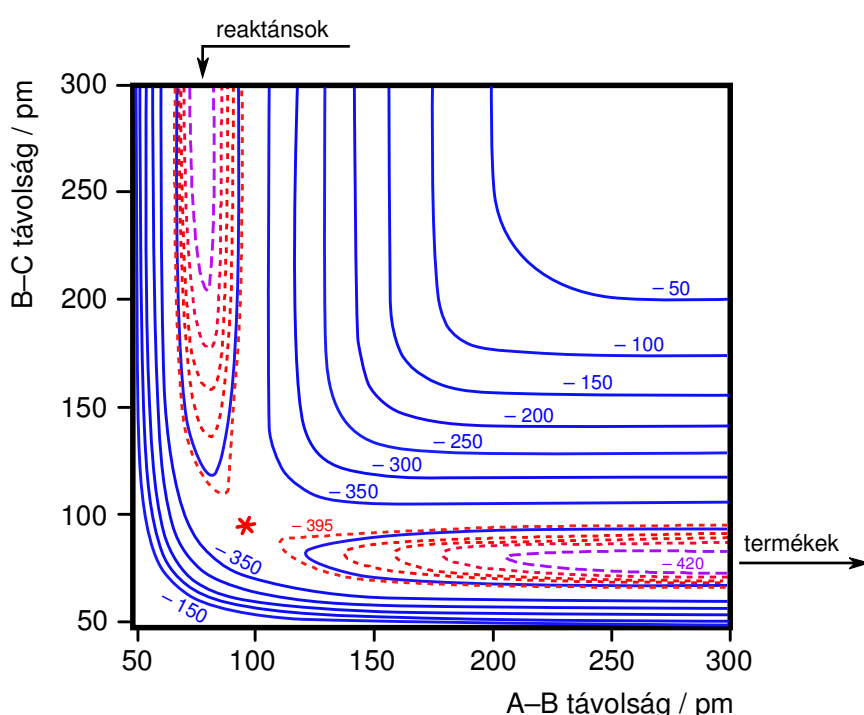
2.4. ábra. A $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ kollineáris reakció potenciálisenergia-felülete: három kollineáris elrendezésű hidrogénatom (A, B és C) potenciális energiája az atommagok közti távolságok függvényében. A 300 pm, illetve annál nagyobb A–C (vagy B–C) távolságnál számított metszet már közel azonos a kétatomos hidrogénmolekula potenciálgörbéjével.

A 2.4. ábrán egy pontos és hatékony kvantumkémiai módszerrel számított potenciálfelület látható.¹ Jól kivehető rajta a kis magtávolságoknál elhelyezkedő völgy, amely a nagy B–C

¹ A számítási módszer angol nevén a full configuration interaction, amelyben augmented correlation-consistent polarized bázisokat alkalmaztak. A módszer angol nevének rövidítése így full-CI/aug-cc-pVDZ. (A számításokért Czakó Gábort illeti a köszönet. A reakció minden adata a továbbiakban is ebből a számításból származik.)

távolságnál látható mélyebb völgytől (ahol a kiindulási AB molekula és a tőle távoli C atom helyezkedik el) a nagy A–B távolságnál látható mélyebb völgyig (ahol a termék BC molekula és a tőle távoli C atom helyezkedik el) húzódik.

A „kanyarodó” völgy belseje kevésbé látszik, de egy vetítéssel azt is jobban észlelhetővé tehetjük. A vetületet hasonlóan kaphatjuk, mint a szintvonalas térképeket; a háromdimenziós PES azonos energiához tartozó lokuszait összekötő folytonos vonalakat levetítjük egy – a háromdimenziós ábrán vízszintes – síkba. Ezt a vetületet láthatjuk a következő ábrán. Mivel a völgy alja meglehetősen lapos, ezért itt a (piros) szaggatott vonallal jelölt szintvonalak sűrűbben, 5 kJ/mol-onként helyezkednek el, míg a szomszédos (kék) folytonos vonalak közötti távolság 50 kJ/mol.



2.5. ábra. A $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ kollineáris reakció potenciálisenergia-felületének szintvonalas vetülete. A szomszédos kék folytonos vonalak közötti távolság 50 kJ/mol. A völgy alján látható piros szaggatott vonalak tízszer sűrűbben, 5 kJ/mol távolságra helyezkednek el egymástól.

2.2.2. Az egyensúlyi állandó statisztikus termodinamikai kifejezése

Az átmenetiállapot-elmélet kvázi egyensúlyi leírásához feltételezzük, hogy az átmeneti állapothoz vezető reakció egyensúlyban van. Az egyensúlyt a statisztikus termodinamikában megismert összefüggések alapján írjuk majd le, molekuláris adatok felhasználásával. Elevenítsük fel ehhez röviden, hogyan számíthatjuk ki az egyensúlyi állandót állandó hőmérsékleten és nyomáson. Ehhez a kanonikus sokaságon számítható partíciós függvényekre lesz szükségünk.

A kanonikus sokaságot a rendszer hőmérsékletével, térfogatával és összetételével (ez utóbbi szerepben a molekulák számát használjuk, nem az anyagmennyiséget) jellemezzük. Ennek

megfelelően a kanonikus sokaság egy olyan részecskerendszer, amelyben egy állandó térfogatú tartályban a hőmérséklet is, valamint az összetétel is állandó, ezért szokás azt N, V, T sokaságnak is nevezni. Ezen a sokaságon az

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Q(T, V, N) \quad (2.10)$$

szabadenergia-függvényt számíthatjuk ki egyszerűen. A kifejezésben szereplő $Q(T, V, N)$ függvény a kanonikus partíciós függvény, k_B pedig a Boltzmann állandó. A makroszkopikus rendszer partíciós függvényét a molekuláris partíciós függvényből a

$$Q = \prod_{k=1}^N q_k, \quad (2.11)$$

összefüggés alapján számíthatjuk ki, ahol N a molekulák száma, q_k pedig a (teljes) molekuláris partíciós függvény.

Feltételezve, hogy a különböző molekuláris módusok betöltöttsége egymástól független, a molekuláris partíciós függvény felírható a translációs, a forgási, a rezgési, valamint az elektronikus partíciós függvény szorzataként:

$$q_k = q^{\text{trans}} \cdot q^{\text{rot}} \cdot q^{\text{vib}} \cdot q^{\text{el}} \quad (2.12)$$

Ezért a partíciós függvény kiszámításához célszerűen úgy járunk el, hogy a sokaságot alkotó molekuláknak először kiszámítjuk a translációs, rotációs, vibrációs és elektronikus partíciósfüggvény-járulékait.

A translációs járulék háromdimenziós mozgás esetén:

$$q^{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V, \quad (2.13)$$

ahol V az edény térfogata, m a molekula tömege, h pedig a Planck állandó. Szokás bevezetni a Λ termikus hullámhosszat:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.14)$$

Ennek a jelölésnek az alkalmazásával a molekuláris translációs partíciós függvény

$$q^{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (2.15)$$

alakban írható fel röviden. A translációs partíciós függvény értéke meglehetősen nagy; 25 °C-on, 100 cm³ O₂ molekulát tartalmazó gázban pl. $\Lambda = 17,8$ pm, q^{trans} értéke pedig $1,773 \cdot 10^{30}$.

Egy általános többatomos molekula rotációs partíciós függvénye a három független forgás partíciós függvényeinek szorzata, azaz

$$q^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{h c} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \quad (2.16)$$

A három forgástengelyhez tartozó tehetetlenségi nyomatékot az A , B és C betűk jelölik. A kifejezésben megjelenő σ a molekula *forgási szimmetriafaktora*. Azért kell vele osztani, mert egy körülforduláson belül a σ -nak megfelelő számú esetben a molekula önmagával fedésbe kerül, és az így kialakult konfigurációk megkülönböztethetetlenek, azaz nem számíthatók különböző állapotoknak. Ez az energia-degenerációval szemben csökkenti, nem növeli az állapotok számát, ezen keresztül a partíciós függvényt is. Az ammónia-molekula esetén pl. σ értéke 3, míg metánmolekula esetén 12, mivel négy háromfogású szimmetriát mutató forgástengelye van. Fontos megjegyezni, hogy *homonukleáris* (azonos atomokból álló) lineáris rotor esetében is fellép 180 fokként a megkülönböztethetetlen forgási állapot, azaz σ értéke 2. Egy általános (heteronukleáris) lineáris rotornak csak két (ekvivalens) forgástengelye van, ezért annak forgási partíciós függvénye egyszerűbb:

$$q_{\text{lin}}^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{h c B} \quad (2.17)$$

Homonukleáris rotor esetén ezt kell osztani 2-vel. Szobahőmérséklet környékén nagyon sok forgási gerjesztett állapot betöltött. Ennek következtében a rotációs partíciós függvény értéke is elég nagy, tipikusan 1000-es nagyságrendbe esik.

Egy ν frekvenciájú molekularezgés molekuláris partíciós függvénye:

$$q^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (2.18)$$

A partíciós függvény a molekula minden (harmonikus) normálrezgésére ilyen alakú, így a teljes rezgési partíciós függvény:

$$q^{\text{vib}} = q^{\text{vib}}(1) \cdot q^{\text{vib}}(2) \cdot \dots \cdot q^{\text{vib}}(n) , \quad (2.19)$$

ahol az n tényező a molekula összes lehetséges normálrezgését magában foglalja. Mivel egy J -atomos molekulának (azt J tömegpontból állónak tekintve) $3J$ mechanikai szabadsági foka van, amiből 3 translációs és 2 (ha lineáris a molekula) vagy 3 (ha nemlineáris, többatomos a molekula) rotációs szabadsági foka, ezért lineáris molekuláknak $3J - 5$, nemlineáris többatomos molekuláknak pedig $3J - 6$ rezgési szabadsági foka, azaz ennyi lehetséges normálrezgése van. Az egyes normálrezgésekhez tartozó $q^{\text{vib}}(i)$ -k értéke szobahőmérsékleten tipikusan 1–3 körüli.

Az elektronikus partíciós függvény számításakor a következőket kell megfontolni. A legtöbb molekula esetén az elektrongerjesztett állapot energiája olyan nagy, hogy az szobahőmérsékleten és annál nem sokkal nagyobb hőmérsékleten elhanyagolhatóan kicsi járulékot jelent a partíciós függvényhez, ezért a q^{el} értéke általában 1. Kivételt képeznek ez alól az olyan molekulák, amelyeknek elektronikus alapállapota degenerált. Az ilyen molekulák elektronikus partíciós függvénye megegyezik a g^E elektronikus degenerációfokkal:

$$q^{\text{el}} = g^E \quad (2.20)$$

Érdekes kivételt jelentenek azok a molekulák, amelyeknek elektrongerjesztett állapota igen közel van az alapállapothoz. Ilyen pl. a NO molekula, amelynek két degenerált alapállapota mellett két degenerált gerjesztett állapota van. Alapállapotának energiáját zérusnak tekintve elektronikus partíciós függvénye így

$$q_{\text{NO}}^{\text{el}} = 2 + 2e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}} \quad (2.21)$$

alakú, ahol ε^* a gerjesztett állapot energiája az alapállapothoz képest.

Ha a fenti összefüggések alkalmazásával kiszámítjuk a molekulák partíciós függvény járulékait, a sokaság partíciós függvénye egy komponens esetén – alkalmazva a független betöltöttség feltételét – gázfázisban az alábbi alakban írható:

$$Q = \frac{1}{N!} (q^{\text{trans}} \cdot q^{\text{rot}} \cdot q^{\text{vib}} \cdot q^{\text{el}})^N \quad (2.22)$$

(Az $N!$ -sal történő osztásra azért van szükség, mert gázfázisban a molekulák nem megkülönböztethetők egymástól. Emiatt annyi azonos állapot van, ahányféleképpen felcserélhetjük egymás között a molekulákat. Ez pedig éppen $N!$, azaz N darab molekula permutációinak száma.) Amennyiben a gáz több komponensű, és az azt reprezentáló sokaságban a j -edik fajta molekulából N_j darab van, akkor a partíciós függvény értelemszerűen

$$Q = \prod_{j=1}^K \frac{1}{N_j!} (q_j^{\text{trans}} \cdot q_j^{\text{rot}} \cdot q_j^{\text{vib}} \cdot q_j^{\text{el}})^{N_j} \quad (2.23)$$

alakú lesz. (itt K a komponensek száma.) Megjegyezzük, hogy a szorzat alakra bontás szigorúan csak ideális gázokra érvényes. Amennyiben ez a közelítés nem tartható, akkor általában konkrét molekulásokaságokban kell numerikus szimulációt végezni a makroszkopikus Q partíciós függvény pontosabb számításához. A továbbiakban ebben a könyvben az ideális gáz közelítést használjuk.

A $\sum_{i=1}^R \nu_i A_i = 0$ általános reakcióra vonatkozó K egyensúlyi állandót a partíciós függvények felhasználásával a következőképpen számíthatjuk ki:

$$K = \prod_{i=1}^R \left(\frac{q_i^{\ominus}}{N_A} \right)^{\nu_i} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.24)$$

A q_i^{\ominus} standard molekuláris partíciós függvények a standard nyomásnak megfelelő moláris térfogatra vonatkoznak, ennek megfelelően a részecskeszám helyén az N_A Avogadro állandó szerepel. A képletben E_0 a reakció zérusponthi energiája. Fontos megjegyezni, hogy a (2.24) egyenlet szigorúan véve ideális gázokra alkalmazható csak. A kapott összefüggés azonban általánosan is érvényes, ha a q_i^{\ominus}/N_A hányados helyébe a korrekten kiszámolt Q_i^{\ominus} moláris partíciós függvényt helyettesítjük be:

$$K = \prod_{i=1}^R (Q_i^{\ominus})^{\nu_i} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.25)$$

E_0 ebben az esetben is a reakció zérusponthi energiáját jelenti. Kölcsönható, egymástól nem független molekulák Q_i^{\ominus} moláris partíciós függvényét a már említett módon, numerikus szimulációk eredményéből lehet meghatározni.

Kémiai szempontból a fenti két egyenletnek kiemelkedő jelentősége van. Nem túl nagy molekulák esetén kvantumkémiai módszerekkel az összes módusra kiszámítható a megfelelő energia, amiből a partíciós függvény előállítható. Nagyobb molekulák esetén spektroszkópiai adatokból nyerhetjük a módusok energiáit, amiknek felhasználásával ugyancsak kiszámíthatjuk az egyensúlyi állandót. A fenti egyenletek alapján ugyancsak kiszámítható ismert egyensúlyi állandóból hasonló szerkezetű reaktánsokra vonatkozó ismeretlen egyensúlyi állandó is. Ebben az esetben a partíciós függvényt fel kell bontani a változatlan és a megváltozott módusok partíciósfüggvény-jarulékaiknak szorzatára, és elegendő a megváltozott tényezők arányának ismerete az ismeretlen egyensúlyi állandó kiszámításához. A (2.24) egyenletnek a reakciókinetikában is nagy jelentősége van; ezen alapszik a reakciósebességet leíró átmenetiállapot-elmélet.

Az összefüggés fontosságára tekintettel felírjuk két konkrét reakció egyensúlyi állandójának statisztikus termodinamikai kifejezését is. Az egyik a *bimolekulás reakció* (egy termékkel):



amelynek egyensúlyi állandója

$$K = \frac{N_A q_C^{\ominus}}{q_A^{\ominus} q_B^{\ominus}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.27)$$

A másik az *unimolekulás reakció* (egy termékkel):



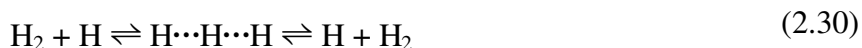
amelynek egyensúlyi állandója

$$K = \frac{q_B^{\ominus}}{q_A^{\ominus}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.29)$$

Amint látható, ha a számlálóban és a nevezőben a kitevők összege azonos, akkor az N_A Avogadro-állandó nem jelenik meg a képletekben.

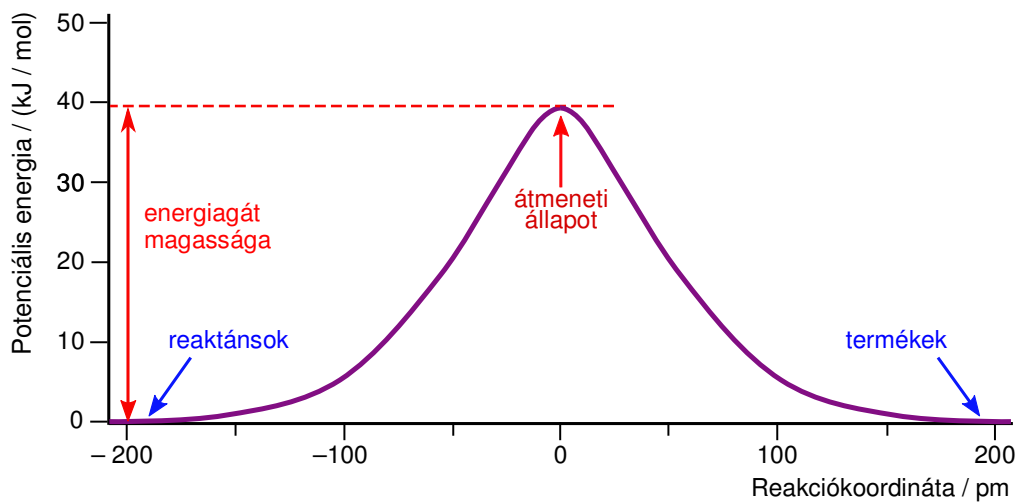
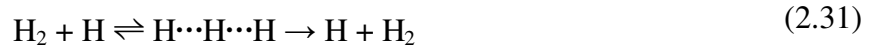
2.2.3. A kvázi-egyensúlyi átmenetiállapot-elmélet

Az elmélet alapfeltételezése a következő. Tegyük fel, hogy a reakció egyensúlyban van. Az egyensúly úgy alakul ki, hogy az egymással ütköző AB molekula és C atom – amennyiben elegendő kinetikus energiájuk van – a völgy alján haladva feljutnak a vetületi ábrán piros csillaggal jelölt nyeregpontra (ezt nevezzük átmeneti állapotnak), ami a völgyön áthaladás közben a legmagasabb energiájú pont. (Vegyük észre, hogy a PES-en a reakció előrehaladását nem a három atom valódi térben leírt nyomvonala jellemzi – ami a reakciót bemutató sematikus ábrán látszik –, hanem a három atom együttes konfigurációját leíró egyetlen pont nyomvonala.) A kvázi-egyensúlyi feltétel szerint ez az állapot egyensúlyban van a reaktánsokkal. Ha a teljes reakció egyensúlyban van, akkor egy másik egyensúly az átmeneti állapot és a termékek között alakul ki. Reakcióegyenletekkel felírva ez a következőképpen szemléltethető:



Az átmeneti állapotban a szélső hidrogénatomok a középsőtől azonos távolságra vannak, amely távolság (94,5 pm) jelentősen nagyobb az egyensúlyi 76,2 pm távolságnál. Ennek megfelelően a két kötés lazább, és könnyen felhasadhat. Ahhoz, hogy a reaktáns AB molekula és C atom eljusson ebbe az állapotba, energiájukból elegendő 38,8 kJ/mol-t a potenciálisenergia-gát legyőzésére fordítani. Ezt a gátat – az elterjedt szokásoknak megfelelően – a továbbiakban egyszerűen csak *energiagátnak* nevezzük. A gát megjeleníthető egy dimenzióban is, ha a völgy legalján végighúzódnó összefüggő vonal vetületét (ez a *reakciókoordináta*) „egyenesre kihajlítjuk”, és az ennek megfelelő konfigurációk függvényében ábrázoljuk a potenciális energiát.

A (2.30) reakció azt az állapotot jeleníti meg, amikor a kiindulási anyagok és a termékek egyensúlyban vannak. A kvázi-egyensúlyi elmélet azt feltételezi, hogy az első egyensúly (statisztikus termodinamikai értelemben) akkor is fennáll, ha a termékeket eltávolítjuk, így nem alakulhatnak vissza reaktánsokká. Egy másik feltételezés pedig az, hogy ha a kiindulási anyagok eljutottak az átmeneti állapot konfigurációjába, akkor belőlük mindig termékek keletkeznek. (Ez a PES-en úgy értelmezhető, hogy az átmeneti állapotba jutáskor meglévő impulzusuk „átviszi” őket a potenciálgáton.) Ennek megfelelően a balról jobbra irányuló reakció az alábbi sémával jellemezhető:



2.6. ábra. A potenciális energia változása a $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ kollineáris reakció során. A reakciókoordináta a völgy legalján megtett út hossza. A skálát úgy választottuk meg, hogy zérus értéke az átmeneti állapotnál van, a reaktánsok felé negatív, a termékek felé pedig pozitív az irány.

Az említett feltételeknek megfelelően tehát a reakció sebességét kiszámíthatjuk úgy, hogy először kiszámítjuk az első egyensúlynak megfelelő átmenetiállapot-koncentrációt, majd kiszámítjuk azt, hogy az ilyen állapotú molekulák milyen gyorsan bomlanak el termékekké.

Kezdjük az egyensúly leírásával. A megfelelő egyensúlyi állandó

$$K^\ddagger = \frac{[\text{ABC}^\ddagger]}{[\text{AB}][\text{C}]} \quad (2.32)$$

alakban írható, ahol a kiindulási H_2 molekulát AB, a H atomot C, az átmeneti állapotot pedig az ABC^\ddagger jelöli. (Az átmeneti állapot jelölésére a továbbiakban is az elterjedt „kettős kereszt” jelet alkalmazzuk felső indexként.) Ebből egyszerűen kifejezhető az átmeneti állapotban lévő molekulák koncentrációja:

$$[\text{ABC}^\ddagger] = K^\ddagger [\text{AB}][\text{C}] \quad (2.33)$$

Fejezzük ki a K^\ddagger egyensúlyi állandót a statisztikus termodinamikából ismert módon:

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{\text{ABC}^\ddagger}^\ominus}{q_{\text{AB}}^\ominus q_{\text{C}}^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.34)$$

Ezt behelyettesítve az előző összefüggésbe megkapjuk az átmeneti állapot koncentrációjának statisztikus termodinamikai kifejezését:

$$[\text{ABC}^\ddagger] = \frac{N_A q_{\text{ABC}^\ddagger}^\ominus}{q_{\text{AB}}^\ominus q_{\text{C}}^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} [\text{AB}][\text{C}] \quad (2.35)$$

Az átmeneti állapotú molekulák bomlása úgy történik, hogy az $A\cdots B\cdots C$ molekulában az A és B atomok közötti kötés felszakad. Ennek során az $A\cdots B$ nyújtási rezgés átmegy translációba, mivel az A és B atommagok többé nem közelednek egymáshoz (mint korábban, az AB molekula rezgése esetén), hanem állandóan távolodnak. Ezt a változást kétféle módon is leírhatjuk. Lehet úgy, hogy a $q_{ABC}^{\ominus\dagger}$ standard molekuláris partíciós függvényből kiemeljük az $A\cdots B$ nyújtási rezgés standard molekuláris partíciós függvényét, és helyébe az A és BC translációs standard molekuláris partíciós függvények szorzatát írjuk be. (Ezt azért tehetjük meg, mert feltételezzük, hogy a teljes partíciós függvények előállíthatók a független módusokhoz tartozó partíciós függvények szorzataként.) Egyszerűbben jutunk a kívánt leíráshoz akkor, ha kihasználjuk, hogy a laza $A\cdots B$ kötés nyújtási rezgésének frekvenciája az, amivel az átmeneti állapotú molekula bomlása megtörténhet. Mivel ez a kötés laza, disszociáció közben pedig még tovább lazul (ahogy az A atom és a BC molekula egyre távolodnak egymástól), ezért feltételezhetjük, hogy ha az ehhez tartozó rezgési standard molekuláris partíciós függvényt emeljük ki, akkor abban majd alkalmazhatjuk a $h\nu$ rezgési energia $k_B T$ hőmozgási energiához képest kis értékének megfelelő közelítést, ami az ekvipartíció elve miatt két molekuláris szabadsági fokra jutó átlagos energia. (A Boltzmann-állandót a világos megkülönböztethetőség miatt itt és a továbbiakban is mindig k_B -vel jelöljük.) Egy ν frekvenciájú rezgés molekuláris partíciós függvénye a következőképpen számítható:

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \quad (2.36)$$

Ha figyelembe vesszük a $h\nu \ll k_B T$ egyenlőtlenséget, akkor alkalmazhatjuk az exponenciális függvény közelítését 1-nél sokkal kisebb negatív kitevők esetére, ami az $1 - \frac{h\nu}{k_B T}$ eredményt adja. Helyettesítsük ezt be a partíciós függvény kifejezésébe:

$$q^V = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu} \quad (2.37)$$

Írjuk be az eredményt a kiemelt vibrációs partíciós függvény helyére:

$$q_{ABC}^{\ominus\dagger} = \frac{k_B T}{h\nu} q_{\ddagger}^{\ominus} \quad (2.38)$$

A q_{\ddagger}^{\ominus} a továbbiakban azt a *csontkított* standard molekuláris partíciós függvényt jelöli, amelyikből hiányzik az átmeneti állapot bomlásával kapcsolatos kiemelt rezgés járuléka. Helyettesítsük be ezt a szorzatot a teljes $q_{ABC}^{\ominus\dagger}$ partíciós függvény helyére:

$$[ABC^{\ddagger}] = \frac{k_B T}{h\nu} \frac{N_A q_{\ddagger}^{\ominus}}{q_{AB}^{\ominus} q_C^{\ominus}} e^{-\frac{E_0}{RT}} [AB][C] \quad (2.39)$$

A fenti egyenlet bal oldalán az átmeneti állapotú molekulák koncentrációja, a jobb oldal első tényezőjének nevezőjében pedig azok bomlásának ν frekvenciája szerepel. Ez a frekvencia azt

jelenti, hogy időegységenként (SI egység esetén másodpercenként) hány molekula bomolhat el. Ha a molekulák egységnyi térfogatban lévő $[ABC^\ddagger]$ darabszámát megszorozzuk a ν frekvenciával, akkor a térfogategységben lévő, egységnyi idő alatti átalakult molekulák számát kapjuk meg, ami éppen a reakció sebessége:

$$R = \nu[ABC^\ddagger] = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_\ddagger^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} [AB][C] \quad (2.40)$$

Vegyük észre, hogy most is hasonló összefüggéshez jutottunk, mint az ütközési elmélet esetén; a reakció sebessége $R = k N_A N_B$ alakban írható fel. A k sebességi együttható azonban ebben az esetben nagyon különbözik az ütközési elmélet alapján számítottól:

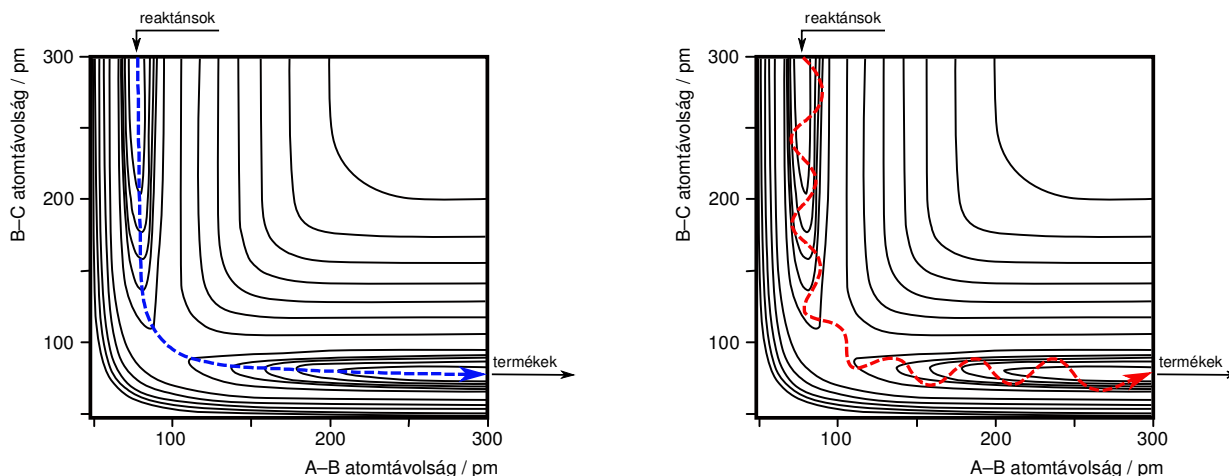
$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_\ddagger^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.41)$$

A fenti összefüggésből az is látható, mennyire jelennek meg a reakcióban résztvevő molekulák tulajdonságai a sebességi együttható kifejezésében; ezt az információt a rájuk jellemző standard molekuláris partíciós függvény hordozza. Ebben a függvényben benne rejlik a molekula összes módusának (mozgásformájának) a járuléka. Ennek megfelelően az átmenetiállapot-elmélet figyelembe veszi a molekulák translációján túlmenően azok forgását, rezgését és elektronállapotát is. Joggal várhatjuk el, hogy az így számított sebességi együttható jobb egyezést mutat a kísérletileg mérhető sebességi együtthatóval.

A kvázi-egyensúlyi elmélet hallgatólagosan feltételezi, hogy a reakció során az abban résztvevő atomok konfigurációja végig a PES völgyének legalján halad. Ebben az esetben okvetlenül át kell haladni az átmeneti állapotnak megfelelő konfiguráción, ami a PES *nyeregpontja*. Mind a háromdimenziós PES, mind a vetületi ábra alapján látszik, hogy ez valóban nyeregpont; a völgy alján haladó reakciókoordináta függvényében a PES-nek itt maximuma van, de minden más irány mentén minimuma. Ez alátámasztja a kvázi-egyensúlyi feltevést, amely szerint a reaktánsoknak a nyeregpontnak megfelelő konfigurációjú átmeneti állapottal kell egyensúlyt tartani, hiszen azon okvetlenül át kell haladni a reakció során.

Könnyen belátható azonban, hogy ez elvileg sem lehet így. Tudjuk, hogy a molekulák még 0 K hőmérsékleten is rezegnek – ekkor történetesen a rezgés alapállapotának megfelelő módon. Amíg a hőmérséklet nem túl nagy, általában csak a rezgési alapállapot van betöltve, de az mindig. Ennek megfelelően a 2.2. ábra potenciálgörbéje mentén az atommagok távolsága az egyensúlyi kötéstávolságot jelentő minimális energiájú állapotban mérhető távolság körül oszcillál. Ez az oszcilláció akkor is állandóan változtatja a magtávolságokat a H_2 molekulában, mikor az közeledik a másik reaktánshoz, a H atomhoz. Hasonlóképpen rezegni fog a keletkező H_2 termékmolekula is. A viszonyokat a 2.7. ábrán szemléltetjük. A baloldali PES vetületben a rezgésmentes folyamatnak

megfelelő hipotetikus reakciútut láthatjuk szaggatott vonallal, a jobboldaliban pedig a valóságnak jobban megfelelő folyamatot, amelynek során a H_2 molekulák rezegnek is. Az ábrából látható, hogy a különböző rezgési fázisokból a völgy alján indított reaktánsok általában nem pontosan a nyeregponton haladnak át, hanem annak kis környezetében, aminek a kiterjedését a rezgési amplitúdó nagysága határozza meg. Ennek megfelelően az „átmeneti állapot” – a valódi, rezgőmozgást is figyelembe vevő nyomvonal mentén – mindig máshol van, de mindig megfeleltethető az adott nyomvonal mentén maximális energiájú állapotoknak.



2.7. ábra. A $H_2 + H \rightarrow H + H_2$ kollineáris reakció nyomvonala a három atom konfigurációját megjelenítő síkon. A bal oldali PES-vetületen azt a hipotetikus nyomvonalat láthatjuk, ami a legkisebb energiájú útvonalon, a völgy alján halad. A jobb oldali vetületen a valóságnak jobban megfelelő, a H_2 molekulák rezgését is figyelembe vevő egyik lehetséges nyomvonalat láthatjuk.

Ezt a körülményt úgy lehet megfelelően leírni, hogy minden lehetséges rezgési fázist figyelembe véve kiszámítjuk annak a valószínűségét, hogy adott kezdeti energiájú reaktánsok átjutnak a PES átmeneti állapot körüli maximumán. A számítások (állandó hőmérsékletet és térfogatot feltételezve) arra az eredményre vezetnek, hogy amennyiben a szóba jöhető maximumokon elhelyezkedő konfigurációk valószínűsége megfelel a Boltzmann eloszlásnak, akkor pontosan a kvázi-egyensúlyi összefüggést kapjuk a reakció sebességére. Ehhez az kell, hogy a reakció maga lassúbb legyen, mint a részecskék közötti energiacsere, ami ütközések során játszódik le. Ebben az esetben nem „ürül ki” a Boltzmann eloszlásnak megfelelő nagyobb energiájú molekula-populáció.

A molekularezgések fenti módon történő figyelembe vételével még mindig csak a kollineáris reakció leírásához jutottunk közelebb. A reakcióban a valóságban rezgő és forgó H_2 molekula vesz részt reaktánsként, és a keletkező új molekula is rezeg és forog, így az aktuális konfiguráció leírásához szükség van a két távolságon kívül az azok iránya által bezárt szögére is. Az ennek megfelelő PES már három változó függvénye, így nem lehet egyszerűen szemléltetni. A számítások szerint a legkisebb energiagáttal éppen a 180 fokos irányú ütközések rendelkeznek, de a gázmolekulák között természetesen előfordul mindenféle orientáció. További komplikáció, hogy a

forgó-rezgő molekula reakció közbeni mozgása nem írható le klasszikus mechanikai összefüggésekkel, csak kvantummechanikai számításokkal. Amint ismeretes, a kvantummechanikai számítások hűen leírják az atomi-molekuláris történéseket, de nem eredményeznek a klasszikus mechanikához hasonló határozott nyomvonalat, hanem a valóságnak megfelelő állapotfüggvény-sorozatot az időben. Ha a reagáló molekulák az itt tárgyalt egyszerű reakcióban szereplőknél bonyolultabb szerkezetűek, akkor a számítások tovább bonyolódnak. Az átmeneti állapotot azonban ilyenkor is lehet úgy értelmezni, mint a többdimenziós PES felületet elmetező összefüggő (többdimenziós) felületet. Ha a részecskék mozgását megjelenítő állapotfüggvény (hullámcsomag) ezen áthalad, akkor termékek képződnek. Ha nem halad át (hanem „visszaverődik”), akkor nem történik reakció. A PES-en az azt metsző felület metszésvonala mentén mindig lehet találni olyan nyeregponthoz, amit átmeneti állapotként értelmezhetünk. A nyeregponthoz megtalálása után a (2.41) egyenletbe be kell helyettesíteni a megfelelő konfigurációjú molekulának a reakciókoordináta mentén történő rezgésen kívül megmaradó csonkított q_{\ddagger}^{\ominus} partíciós függvényét, valamint az ide vezető reakció E_0 nullaponti reakcióenergiáját, és így a kvázi-egyensúlyi közelítéssel megkapjuk a reakció sebességi együtthatóját. A valódi sebességi együttható természetesen nem feltétlenül azonos az így számítottal, mivel az tartalmazza a módszer közelítéseiből fakadó pontatlanságokat.

Mindezek ellenére a kvázi-egyensúlyi átmenetiállapot-elmélet a reakciók molekuláris leírásának máig használatos módja, ami a kvalitatív jellemzőket jól leírja, és segít a reaktivitás mögött meghúzódó molekuláris kép átlátásában. Amint a későbbiekben látni fogjuk, a reakciósebesség hőmérséklet- és nyomásfüggésének meghatározásához is jó kiindulási alap. Emiatt a továbbiakban általában erre hivatkozunk, ha a reakciók molekuláris részleteiről lesz szó.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az átmenetiállapot-elmélet kémiai reakciók molekuláris történéseit jól visszatükrözi, és mennyiségi következtetésekre (reakciósebességek számítására) is alkalmas. Érdekes ezért megfogalmazni azt általánosan is. Az



reakcióséma alapján általánosságban a következőképpen írható fel a sebességi együttható:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_{\ddagger}^{\ominus}}{q_A^{\ominus} q_B^{\ominus}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.43)$$

A képletben k_B a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet, N_A az Avogadro állandó, q_{\ddagger}^{\ominus} az AB^{\ddagger} átmeneti állapot csonkított standard molekuláris partíciós függvénye, amiben nincs benne a reakciókoordináta menti rezgés. q_A^{\ominus} és q_B^{\ominus} a kiindulási anyagok molekuláinak standard partíciós függvénye, E_0 pedig az aktiválási reakció (az AB^{\ddagger} keletkezése A-ból és B-ből) moláris energiája 0 K hőmérsékleten. Ennek megfelelően R a moláris gázállandó.

2.2.4. Az átmenetiállapot-elmélet dinamikai megfogalmazása.

Az előző alfejezetben láttuk, hogy a reakció során a konfiguráció a PES felületen általában nem halad át pontosan a nyeregponton, hanem annak környezetében, a molekularezgések fázisának megfelelően más és más helyen. Ebből az következik, hogy a korrekt számítást úgy lehet elvégezni, hogy az összes lehetséges nyomvonal mentén ki kell számítani a reaktánsokból a termékek irányába történő áthaladás valószínűségét, és ezt összegezni a kiindulási anyagok állapotával összeegyeztethető minden nyomvonalra. Ehhez természetesen az átmeneti állapot fogalmát is tágabban kell értelmezni.

A többdimenziós PES-en az átmeneti állapotok egy összefüggő hipersíkot alkotnak, amelynek dimenziója a PES dimenziójánál eggyel kisebb. Ez a hipersík olyan, hogy a rajta áthaladó reaktánsok mindig terméké alakulnak. (A kollineáris $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ reakciónak megfelelő vetületeken ez éppen a bal alsó és jobb felső sarkokat összekötő átló. Ez a háromdimenziós PES-en egy kétdimenziós síknak felel meg.) Ennek értelmében az átmeneti állapotok mindig maximális energiájúak az adott trajektória mentén; onnan „előrefelé” is, és „visszafelé” is csökkenő energiák irányában („lejtőn lefelé”) mozognak a molekulák a PES-en. A kvázi-egyensúlyi leírást általánosítva így azt mondhatjuk, hogy a reakciósebesség meghatározásához egyrészt ki kell számítani, mekkora a hipersíkon lévő állapotok össz-koncentrációja, valamint ki kell számítani, hogy ezek milyen sebességgel alakulnak át termékekké. A dinamikai leírásban azonban figyelembe kell venni a koncentráció helytől való függését, valamint az ott lévő molekulák aktuális impulzusát is.

A konkrét számításokhoz használjuk a következő jelöléseket. Az átmeneti állapotokat tartalmazó hipersíkra merőleges koordinátát (ez a reakciókoordináta) jelölje s . Az impulzust ennek a koordinátának az irányában jelölje p_s . Az s koordináta átmeneti állapotú (a hipersíkon lévő) értékét jelölje s^\ddagger . A konfigurációs pont mozgását írjuk le abban a koordinátarendszerben, amelyben a konfiguráció (helykoordináták) mellett az impulzuskoordináták is szerepelnek. (Ezt nevezzük *fázistérnek*.) Jelölje f^\ddagger az állapotok fázistérbeli valószínűségi sűrűségfüggvényét. Ennek értelmezése szerint a $ds dp_s$ infinitezimális fázistérelemben adott n kvantumszámú állapot betöltöttsége

$$f^\ddagger ds dp_s = \frac{ds dp_s}{h} \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{q} . \quad (2.44)$$

A képletben $\frac{ds dp_s}{h}$ a $ds dp_s$ infinitezimális fázistér-elemben elérhető translációs kvantumállapotok száma (az állapotsűrűség), az utána következő tényező pedig az ismert Boltzmann-eloszlásnak megfelelő faktor, amiben q az adott állapothoz tartozó partíciós függvény. A kitevőben szereplő E energia az s^\ddagger hely közelében a következőképpen írható fel:

$$E = E_n(s) + \frac{p_s^2}{2\mu} + V_1(s) \quad (2.45)$$

Ebben $E_n(s)$ az összes belső molekuláris szabadsági fokra jutó energia, $\frac{p_s^2}{2\mu}$ a translációs energia (a kinetikus energia az s reakciókoordináta mentén), $V_1(s)$ pedig a hiperfelület és a PES s koordináta-irány menti metszéspontjában érvényes minimális potenciális energia. (Ez éppen a PES energia-értéke az adott helyen.)

Az adott n kvantumállapothoz tartozó átalakulási sebességet úgy számítjuk, hogy az $f^\ddagger ds dp_s$ elemi valószínűséget elosztjuk ds -sel (így az egységnyi hosszúságra vonatkoztatott állapotsűrűséget kapjuk), majd azt megszorozzuk a reakciókoordináta menti $\frac{ds}{dt}$ sebességgel. Az így kapott eredményt kell integrálni minden lehetséges olyan impulzusra, amely a reaktánsok felől a határfelület irányába mutat (azaz a $0 < p_s < \infty$ intervallumon), végül ezt összegezni minden lehetséges n kvantumszámra. A teljes reakciósebesség ennek megfelelően:

$$k = \sum_{\forall n} \int_0^\infty \frac{1}{h q} \frac{ds}{dt} e^{-\frac{(E_n(s) + \frac{p_s^2}{2\mu} + V_1^\ddagger)}{k_B T}} dp_s \quad (2.46)$$

A számításokhoz használjuk ki a $\frac{ds}{dt}$ derivált (az s irányú sebesség) és a p_s impulzus közötti összefüggést:

$$\frac{d\left(\frac{p_s^2}{2\mu}\right)}{dp_s} = \frac{p_s}{\mu} = \frac{ds}{dt} \quad (2.47)$$

Ebből egyszerűen adódik, hogy a $\frac{ds}{dt} dp_s$ kifejezés helyébe írhatunk $x = d\left(\frac{p_s^2}{2\mu}\right)$ -t. Írjuk át a sebességi együttható (2.46) kifejezését ennek megfelelően, kiemelve a konstans tényezőket az integrálás elé:

$$k = \sum_{\forall n} \frac{1}{h q} e^{-\frac{E_n^\ddagger}{k_B T}} e^{-\frac{V_1^\ddagger}{k_B T}} \int_0^\infty e^{-\frac{x}{k_B T}} dx \quad (2.48)$$

Az integrálandó függvény primitív függvénye $-k_B T e^{-\frac{x}{k_B T}}$, így az integrálás eredménye $k_B T$. Írjuk be ezt a sebességi együttható kifejezésébe, és vegyük figyelembe, hogy az összegzés szempontjából az E_n^\ddagger -t tartalmazó exponenciális függvényen kívül minden tényező konstans (azaz független a kvantumszámok aktuális értékétől, beleértve a V_1^\ddagger potenciális energiát is, mivel az az alapállapotú reaktánsok energiája), ezért kiemelhető az összegzés elé:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{q} e^{-\frac{V_1^\ddagger}{k_B T}} \sum_{\forall n} e^{-\frac{E_n^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.49)$$

Vegyük észre, hogy $\sum_{\nu n} e^{-\frac{E_n^\ddagger}{k_B T}}$ éppen az átmeneti állapotokat jelentő hiperfelületen lévő reaktánsok – azaz az átmeneti állapotú reagáló részecskék – partíciós függvénye, amit jelölhetünk q^\ddagger -el, mivel nincsen benne a hiperfelületen át történő mozgás járuléka. Összegezve az eddigieket a sebességi együtthatóra a dinamikai számítás a következő eredményt adja:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q} e^{-\frac{V_1^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.50)$$

Figyelembe véve, hogy q^\ddagger az átmeneti állapot csonkított partíciós függvénye, q a reaktánsok partíciós függvénye, V_1^\ddagger pedig éppen az átmeneti állapot képződésének zérusponthoz tartó energiája, megállapíthatjuk, hogy ugyanazt az eredményt kaptuk, mint a kvázi-egyensúlyi leírás esetén. Nyilván valahol belekerült a számításokba egy olyan feltételezés, amely éppen az egyensúlyi leírásnak felel meg. Ha figyelmesen megnézzük a fenti gondolatmenetben felhasznált elemeket, felfedezhetjük, hogy az állapotok fázistérbeli f^\ddagger valószínűségi sűrűségfüggvényét a kiterjesztett átmeneti állapotban éppen a Boltzmann eloszlásnak megfelelően választottuk meg. Ez azt jelenti, hogy feltételeztük a termodinamikai egyensúly fennállását a reaktánsok és az éppen átmeneti állapotú molekulák között. Megállapíthatjuk tehát, hogy az átmeneti állapot kiterjesztése a PES nyeregponthoz az említett hipersíkra nem befolyásolja a számítások eredményét, ha mindig fennáll a Boltzmann eloszlás.

A dinamikai leírás azonban arra is lehetőséget kínál, hogy olyan esetben is kiszámítsuk a sebességi együtthatót, ha nem áll fenn a termodinamikai egyensúlynak megfelelő Boltzmann eloszlás. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy a reakció során „kiürülnek” a Boltzmann eloszlásnak megfelelő nagyobb energiájú állapotok, mert a molekulák ütközése nem győzi kipótolni az elreagált nagyobb energiájú molekulákat. Ha ismerjük azt a valószínűségi sűrűségfüggvényt, amely ezt az eloszlást jellemzi, akkor az f^\ddagger helyébe ezt beírva ilyenkor is ki tudjuk számítani a sebességi együtthatót.

Ennek a sűrűségfüggvénynek a meghatározása azonban általában nem egyszerű; pl. numerikus szimuláció segítségével lehet azt közelítőleg számítani, amely szimulációban a reakciót magát is figyelembe kell venni. Ennél viszont egyszerűbb magát a sebességi együtthatót meghatározni szimulációval. Ez utóbbi módszerekkel itt nem foglalkozunk, de fontosnak tartjuk felhívni a figyelmet arra, hogy – a 21. század elején – ezek a szimulációk általában egy előzetesen kiszámított PES-en mozgatják a reaktánskonfigurációnak megfelelő pontot.

A reakciósebesség dinamikai leírására fent bemutatott számítások során észrevehettük, hogy a reakciókoordináta mentén történő mozgást a klasszikus mechanika képletei alapján, a p_s impulzus pontos értékével vettük számításba. Az ennek alapján működő numerikus szimulációk is klasszikus dinamikát alkalmaznak a molekulák mozgatása során, ennek ellenére egészen megbízható

eredményeket adnak. Ennek oka az, hogy jól kidolgozott módszereket használnak arra, hogy a kvantummechanikai számításokkal összhangban lévő eredményeket kapjanak a szimulációkban.

Kisebb (3–4 atomos) molekulák reakciói szimulálhatók teljesen kvantummechanikai módszerekkel, sőt a Born-Oppenheimer közelítés alkalmazása nélkül is. (Ez azt jelenti, hogy az atommagok mozgását nem az elektronokétól függetlenül számítják. Ilyenkor természetesen nem is számítható PES, hiszen a potenciális energia sem csak a magok koordinátáitól függ.) Ebben az esetben a reagáló molekulákra felírt időfüggő Schrödinger-egyenletet kell megoldani, és kiszámítani az ennek során fellépő trajektóriákat, amik lehetnek reaktívak, vagy nemreaktívak. Minden lehetséges és a reakció szempontjából fontos reaktáns-állapotból kiindulva elvégzik ezeket a numerikus számításokat, és feljegyzik a kapott trajektóriákról, hogy azok reakcióhoz vezettek-e. A reaktív trajektóriák számát elosztva az összes trajektória számával éppen a reakció valószínűségének becslését kapják, amiből számítható a reakció sebessége.

Mivel az időfüggő Schrödinger egyenlet megoldása nagyon bonyolult, ezért a számítások rendkívül időigényesek. A 21. század elejének kvantummechanikai módszerei és számítógépes lehetőségei ezért csak 3–4 atomos molekulák gázfázisú reakcióinak sebességi számításait teszik lehetővé megbízható eredménnyel. Azonban nem túl nehéz atomok esetében ezek már a legpontosabb kísérleti eredményekkel is vetekszenek. Várható, hogy a számítógépek teljesítményének és a numerikus módszerek fejlődésének hatására ezek a korlátok lassan kitágulnak.

2.3. A reakciósebességi együttható hőmérséklet- és nyomásfüggése

A sebességi együttható hőmérsékletfüggésére még a reakciók molekuláris elméleteinek kifejlesztése előtt javasolta Arrhenius¹ a később róla elnevezett összefüggés használatát, amely a kísérletileg meghatározott hőmérsékletfüggést jól visszaadta:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.51)$$

Az *Arrhenius egyenlet* nem árult el sokat az *A* ún. *preexponenciális faktor* mibenlétéről, de az ütközési elmélet ezt később összefüggésbe hozta az ütközési frekvenciával, ami miatt szokás azt *frekvenciafaktornak* is nevezni. Miközben a kinetikai mérésekből (nem túl nagy hőmérséklet-tartomány esetén) elég pontosan meghatározható az E_a aktiválásienergia-paraméter, az *A* paraméter – legalábbis kisebb hőmérséklettartományban – hőmérsékletfüggetlennek adódik, és nem igazán mutat jó egyezést a számítható ütközési frekvenciával. Ez utóbbi az ütközési elmélet durva közelítéseinek tudható be.

¹ Svante August Arrhenius (1859–1927) svéd kémikus. Nevéhez fűződik az elektrolitikus disszociáció felfedezése, amiért gyenge minősítéssel kapta csak meg a doktori fokozatot Uppsalában 1884-ben, viszont 1903-ban ugyanezért Nobel-díjat kapott. A később róla elnevezett egyenletet a sebességi együttható hőmérsékletfüggésére 1889-ben javasolta, miután részletesen tanulmányozta néhány reakció hőmérsékletfüggő sebességi együtthatójának adatait.

Az Arrhenius-egyenlet alapján a hőmérsékletfüggést hosszú ideig grafikus formában értékelték ki, ezért az egyenes vonalzóhoz igazított

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2.52)$$

alakban volt használatos. Az ennek megfelelő $\ln k - \frac{1}{T}$ diagramot (amelyben az adatok egyenes mentén helyezkednek el) szokás *Arrhenius ábrázolásnak* is nevezni.

Ugyanezen összefüggés alapján használatos az E_a aktiválási energiára a következő definíció is:

$$\frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (2.53)$$

Az összefüggés közelítő volta miatt gyakran szokás az ennek alapján kapott E_a mennyiséget *látszólagos* aktiválási energiának is nevezni.

A sebességi együttható átmenetiállapot-elmélet (az angol *Transition State Theory* alapján TST) szerinti kifejezéséből megkaphatjuk annak pontosabb hőmérséklet- és nyomásfüggését is. A TST szerinti (2.41) kifejezésben felismerhetjük, hogy annak két utolsó tényezője az átmeneti állapot képződésének K^\ddagger egyensúlyi állandóját adja. Ennek megfelelően a kifejezést

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (2.54)$$

alakban is írhatjuk. A termodinamikából ismert

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2.55)$$

összefüggést K^\ddagger helyébe beírva így a

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2.56)$$

kifejezést kapjuk, aminek alapján a ΔG^\ddagger termodinamikai tulajdonságaiból több következtetést is levonhatunk. Egyrészt átírhatjuk ezt a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ összefüggés ismeretében

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (2.57)$$

alakba, amiből az látható, hogy az aktiválási entalpia szorzója – ami szoros kapcsolatban áll a (2.51) Arrhenius egyenletben szereplő A preexponenciális tényezővel – az *aktiválási entrópiával* kapcsolatos mennyiség. Másrészt felírva mindkét oldal logaritmusát, eljuthatunk a sebességi együttható hőmérsékletfüggésének szokásos megfogalmazásához.

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (2.58)$$

Feltételezve, hogy sem ΔS^\ddagger , sem ΔH^\ddagger nem függ a hőmérséklettől, $\ln k$ hőmérsékletfüggésére a

$$\left(\frac{d \ln k}{dT}\right)_P = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (2.59)$$

összefüggést kapjuk.¹ A T hőmérséklet helyett áttérve az $1/T$ változóra, ezt a termodinamikából is ismert van't Hoff egyenlethez hasonló alakba írhatjuk:

$$\frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^\ddagger + RT}{R} \quad (2.60)$$

Észrevehetjük, hogy az egyensúlyi állandóra érvényes van't Hoff egyenlethez képest itt megjelenik a ΔH^\ddagger aktiválási entalpia mellett még egy RT tag is. Ez azonban a legtöbb esetben alig észrevehető a ΔH^\ddagger mellett, mivel annak értéke tipikusan 50 és 200 kJ/mol között van, miközben szoba-hőmérsékleten RT értéke kb. 2,5 kJ/mol. A (2.60) egyenlet azt is jelenti, hogy ha kísérleti adatokból az $\ln k$ -t az $1/T$ függvényében ábrázoljuk egy diagramban, akkor – legalábbis elemi reakciók esetén – egy $-\frac{\Delta H^\ddagger + RT}{R}$ meredekségű egyenest kell kapnunk. Ezt összevethetjük a (2.52) alakú Arrhenius egyenlettel, amiből arra a következtetésre juthatunk, hogy az E_a aktiválási energia RT -vel nagyobb az aktiválási entalpiánál. Az energia és az entalpia között (állandó nyomáson) a $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ összefüggés teremt kapcsolatot, így az aktiválási energiára felírhatjuk az

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT - P\Delta V^\ddagger \quad (2.61)$$

összefüggést.² Ha az átmeneti állapot unimolekulás gázreakció során alakul ki, akkor közben a térfogat nem változik, így ebben az esetben $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$. Hasonló a helyzet folyadékreakciók esetén is, amennyiben a ΔV^\ddagger aktiválási térfogat elhanyagolhatóan kicsi. Bimolekulás gázreakciók esetén – legalábbis az $RT = nPV$ ideális gáz közelítés érvényességét feltételezve – $E_a = \Delta H^\ddagger$ lesz az eredmény. Látható tehát, hogy az Arrhenius ábrázolásból (vagy a (2.51) Arrhenius egyenlet paramétereinek becsléséből) kapott E_a aktiválási energia az átmenetiállapot-elmélet alapján jó közelítéssel megegyezik a ΔH^\ddagger aktiválási entalpiával. Mivel az aktiválási entalpia mindig pozitív (a PES nyeregpontja a reakciókoordináta mentén maximum), ezért a hőmérséklet növekedésével a reakció sebessége mindig növekszik, általában – az aktiválási energiától függően – elég jelentős mértékben.

Ne felejtsük el azonban, hogy ezt az eredményt azzal a feltételezéssel kaptuk, hogy sem ΔS^\ddagger , sem ΔH^\ddagger nem függ a hőmérséklettől. Ha igazán pontosan akarjuk tudni a sebességi együttható hőmérsékletfüggését, akkor az egyensúlyi állandó TST szerinti (2.41) kifejezéséből indulhatunk ki. Az ott szereplő $\frac{k_B T}{h}$ hányadosban a hőmérséklet az első hatványon szerepel, de ezt még meg kell

¹ A $\frac{k_B T}{h}$ hányados logaritmusát felírhatjuk a T -től független $\frac{k_B}{h}$ logaritmusának és a T logaritmusának összegeként. Az első tag deriváltja zérus, így csak az $\ln T$ deriváltja jelenik meg az eredményben.

² Vegyük észre, hogy az E_a aktiválási energia azonos az átmeneti állapot keletkezéséhez szükséges ΔE^\ddagger energiával.

szorozni a partíciós függvények $\frac{N_A q_{\ddagger}^{\ominus}}{q_{AB}^{\ominus} q_C^{\ominus}}$ kifejezésével, amiben ugyancsak szerepel a hőmérséklet valamilyen hatványon, majd ezt követi az exponenciális függvénnyel történő szorzás. A pontos hőmérsékletfüggést ebből csak akkor tudjuk kiszámítani, ha az adott hőmérsékleten és nyomáson pontosan ismerjük a partíciós függvényeket, azaz ha ki tudjuk számítani a sebességi együtthatót. Ebben az esetben viszont nincs szükségünk a hőmérsékletfüggés kísérleti adatokból történő becslésére sem. Ha nem ez a helyzet, akkor az előbb leírt hatványfüggvény és exponenciális függvény szorzata megfogalmazható három paraméterrel a következő formában:

$$k = a T^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.62)$$

Ezt a kifejezést nevezzük *módosított Arrhenius egyenletnek*. Az egyenletben szereplő a , n és E paraméterek a kísérleti adatok alapján számított mennyiségek, de sem a nem azonos az A frekvenciafaktorral, sem E nem azonos a korábban definiált E_a aktiválási energiával. (Kivéve azt a ritka esetet, amikor n értéke éppen 1-nek adódik.) A három paraméter azonban kellően nagy rugalmasságot biztosít a kísérletek alapján történő elegendően pontos hőmérsékletfüggés leírására. Ezt a formát akkor kell használni, ha az egyszerű Arrhenius ábrázolásban a kísérleti adatok transzformáltjai nem egy egyenes mentén helyezkednek el, hanem görbülő tendenciát mutatnak. Az a paraméter értéke gázreakciók esetén 10^{11} nagyságrendű, míg folyadékreakciók esetén ennél általában nagyobb. Az n paraméter értéke általában a 0,5 – 1,5 tartományba, míg az E paraméter a szokásos aktiválási energiák 50 – 200 kJ tartományába esik.

A sebességi együttható nyomásfüggésének számításához ugyancsak a (2.54) egyenletből indulhatunk ki. Felhasználva a termodinamikából ismert $\ln K^{\ddagger} = -\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}$ valamint a $\left(\frac{d\Delta G}{dP}\right)_T = \Delta V$ összefüggést, a nyomásfüggésre a

$$\left(\frac{d \ln k}{dP}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT} \quad (2.63)$$

eredményt kapjuk. Unimolekulás gázreakciók esetén az elhanyagolhatóan kicsi térfogatváltozás miatt ennek alapján nem várhatunk nyomásfüggést, viszont ha termikus aktiválással játszódik le a reakció, akkor az nem elemi reakció, ezért a később tárgyalandó Lindemann mechanizmus következményeként mégis nyomásfüggő lesz a sebességi együttható. Bimolekulás asszociációs gázreakciók esetén a ΔV^{\ddagger} aktiválási térfogat negatív, így a nyomás emelkedésével a sebességi együttható jelentős exponenciális növekedésére számíthatunk. Folyadékreakciókban a változás az aktiválási térfogat előjelétől függően lehet csökkenés vagy növekedés is, de kisebb nyomástartományban általában nem jelentős.

3. Egyszerű reakciók sebességének formális kinetikai leírása

Az előző fejezetben megvizsgáltunk több elméleti módszert is, amelyeknek segítségével kiszámíthatjuk kémiai reakciók sebességét molekuláris történések modellezésével. Azt tapasztalhattuk, hogy mindegyik módszer arra az általános eredményre vezetett, hogy az $A + B \rightarrow$ termékek reakcióegyenlettel jellemezhető elemi reakció sebessége felírható $R = k N_A N_B$ alakban. Az átmenetiállapot-elmélet alapján az is könnyen belátható, hogy ha csak egyetlen anyagfajta bomlásáról van szó egy reakcióban – azaz a reakció az $A \rightarrow$ termékek sztöchiometriai egyenlettel jellemezhető, akkor a reakciósebesség $R = k N_A$ alakú lesz. Hasonlóképpen, ha három molekula (A, B és C) reagál egyetlen ütközés (illetve átmenetiállapot-képződés) során, akkor a megfelelő sebességi egyenlet $R = k N_A N_B N_C$ alakú lenne. Mindezek alapján a reakció sebességét valamely kiindulási anyag moláris koncentrációjának idő szerinti deriváltjával, a molekulák számsűrűségét pedig moláris koncentrációval helyettesítve egy általános sebességi egyenletet írhatunk fel a következő alakban:

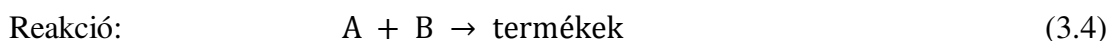
$$-\frac{dc_i}{dt} = k \prod_{i=1}^n c_i \quad (3.1)$$

Ebben az egyenletben szereplő k sebességi együttható természetesen nem azonos azzal, amelyik a molekula/cm³ egységben kifejezett N (számsűrűség) koncentrációt tartalmazó egyenletekben szerepel, de tekintsünk most el attól, hogy más jelölést alkalmazzunk; innentől fogva a k sebességi együttható vonatkozzon mindig a mol/dm³ egységben kifejezett koncentrációkra. Az idő szerinti derivált előtt álló negatív előjel azt fejezi ki, hogy a reaktánsok koncentrációja a reakció során csökken. Értelemszerűen az n mennyiség a reakcióban résztvevő reaktánsmolekulák száma.

Az ilyen alakú sebességi egyenletet *tömeghatás-egyenletnek* is szokás nevezni. A sztöchiometria figyelembevételével rájöhettünk arra is, hogy az n különböző reaktáns koncentrációja nem egymástól függetlenül változik, ami – amint látni fogjuk – sokat segít a sebességi egyenlet megoldásában. Ehhez az összefüggéshez kapcsolódva szokás a sebességi egyenleteket csoportosítani. Írjuk fel konkrétan a (3.1) sebességi egyenletet külön-külön egy, kettő és három molekula reakciójára.

$$\text{Reakció:} \quad A \rightarrow \text{termékek} \quad (3.2)$$

$$\text{Sebességi egyenlet:} \quad -\frac{dc}{dt} = kc \quad (3.3)$$



$$\text{Sebességi egyenlet:} \quad -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B \quad (3.5)$$



$$\text{Sebességi egyenlet:} \quad -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_Bc_C \quad (3.7)$$

A sebességi egyenletekből egyrészt látszik, hogy a sztöchiometria valóban összekapcsolja a különböző reaktánsok koncentrációváltozását, másrészt az is látszik, hogy a megfelelő differenciálegyenletekben a bal oldalon szereplő deriváltat egyetlen szorzatfüggvénnyel írhatjuk le, amelyben a koncentrációk nem függetlenek egymástól. Az ilyen differenciálegyenletet a matematikusok *elsőrendű, homogén n -ed fokú, közönséges* differenciálegyenletnek nevezik. Közönséges, mert egyváltozós $c(t)$ függvény deriváltja szerepel benne, és elsőrendű, mert csak első derivált van benne. Homogén, mert egyetlen hatványfüggvény írja le a deriváltat, amely n -ed fokú, mert n változó szorzata szerepel benne, azaz egy tiszta n -ed fokú kifejezés. A kémikusok viszont arra a reakcióra, amelynek ilyen alakú a sebességi egyenlete, azt mondják, hogy *n -ed rendű reakció*. (Az elnevezés abból az időből származik, amikor a polinomok fokszámát még rendnek is hívták. Azóta a matematikusok ezt az elnevezést a fokszámra már nem használják.) Ennek megfelelően az első reakció *elsőrendű*, a következő *másodrendű*, az utolsó *harmadrendű*.

A fenti példákban olyan reakciókat vizsgáltunk, amelyek egyetlen átmeneti állapoton keresztül lezajló, egyszerű molekuláris folyamatok. Ezeket nevezzük *elemi reakcióknak*. Elemi reakciók sebességi egyenlete mindig tömeghatás-egyenlet, és a reakció *molekularitása* (az átmeneti állapot kialakításában szereplő molekulák száma) egyúttal a reakció *rendje* is. Ebből a szempontból az első reakciót *unimolekulás*, a következőt *bimolekulás*, az utolsót pedig *termolekulás* reakciónak nevezzük. (A termolekulás mellett használatos még a trimolekulás elnevezés is, de ezt a továbbiakban nem használjuk.) Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a rend és a molekularitás nem okvetlenül azonosak. A későbbiekben foglalkozunk majd összetett reakciókkal, amelyek sebességi egyenlete néha ugyancsak valamilyen rendű alakban írható, viszont összetett reakciókban a molekularitás nem is értelmezhető. Összetett reakciók esetén előfordul az is, hogy a reakció rendje nem egész szám, miközben a molekularitás mindig egész.

Érdeemes még megjegyezni, hogy három molekula ütközésének lényegesen kisebb a valószínűsége, mint két molekuláé. Ez az oka annak, hogy az elemi reakciók között meglehetősen ritka a termolekulás reakció; az olyan lassú, hogy általában létezik olyan összetett reakció, amely ugyanazt a terméket eredményezi egy alternatív, gyorsabb folyamatban. Termolekulás reakció a reakciósebességhez érdemben főleg folyadékfázisban járulhat hozzá, ahol a reaktánsok – ha egyszer találkoztak – a nagy sűrűség miatt hosszabb ideig együtt maradhatnak.

3.1. Egész rendű reakciók sebességi egyenleteinek megoldása

Amint láttuk, elemi reakciók sebességi egyenlete mindig egész rendű, így a cím lehetett volna „elemi reakciók sebességi egyenleteinek megoldása” is – ez azonban kizárná azt a lehetőséget, hogy összetett reakciók is lehessenek egész rendűek, pedig van erre is sok példa. Egész rendű reakciók sebességi egyenletének egyik általános alakja az lehet, amelyikben a reaktánsok kiindulási koncentrációi megegyeznek. (Ha pl. két azonos molekula reagál egymással, akkor mindig ez az eset áll fenn.) A megfelelő sebességi egyenlet ilyenkor

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (3.8)$$

alakban írható, amennyiben a c -vel jelölt koncentráció a reakcióegyenletben 1-es sztöchiometriai együtthatójú anyagra vonatkozik. Az ilyen típusú differenciálegyenleteket a matematikusok *szeparálhatónak* nevezik, mivel azokban a függő c és a független t változók szeparálhatók, azaz szétválaszthatók. A differenciálegyenlet szétválasztás utáni alakja:

$$-\frac{1}{c^n} dc = k dt \quad (3.9)$$

Az egyenlet mindkét oldalát integrálva juthatunk az általános megoldáshoz:

$$-\int \frac{1}{c^n} dc = \int k dt \quad (3.10)$$

Az integrálást elvégezve a primitív függvényeket egy additív állandó erejéig határozhatjuk meg. A két oldalon szereplő állandókat összevonva egyetlen additív állandó is elegendő a megoldásban. A primitív függvény megtalálásához vegyük figyelembe, hogy mindkét oldalon hatványfüggvényt kell integrálni; a jobb oldalon – a k konstans kiemelése után – az $1 = t^0$, a bal oldalon pedig $\frac{1}{c^n} = c^{-n}$ az integrandusz. Ezek primitív függvényét behelyettesítve az általános megoldás

$$-\frac{c^{1-n}}{1-n} = kt + I, \quad (3.11)$$

amiben a bal oldalt átírhatjuk egyszerűbben kezelhető alakba:

$$\frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = kt + I \quad (3.12)$$

Az általánosból a partikuláris megoldást úgy kaphatjuk, ha figyelembe vesszük a *kezdeti feltételeket*. Elsőrendű közönséges differenciálegyenlet megoldásához elegendő egy kezdeti feltétel, ami ebben az esetben önmagától adódik; a $t = 0$ időpillanatban (a reakció kezdetén) jelöljük c_0 -val a koncentrációt. (Ezt nevezzük a továbbiakban *kiindulási koncentrációnak*.) A $t = 0$ és a $c = c_0$ behelyettesítésével rögtön megkapjuk az I integrációs állandó értékét:

$$I = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} \quad (3.13)$$

Írjuk be ezt az általános megoldásba:

$$\frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} + kt \quad (3.14)$$

$n - 1$ -el történő szorzás után kapunk ebből egy egyszerűbb egyenletet:

$$\frac{1}{c^{n-1}} = \frac{1}{c_0^{n-1}} + (n-1)kt, \quad (3.15)$$

amiből már könnyen kifejezhetjük a $c(t)$ megoldásfüggvényt:

$$c = \sqrt[n-1]{\frac{1}{\frac{1}{c_0^{n-1}} + (n-1)kt}}, \quad (3.16)$$

illetve az $(n - 1)$ -ik gyököt hatványfüggvény alakban felírva:

$$c = \left(\frac{1}{\frac{1}{c_0^{n-1}} + (n-1)kt} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (3.17)$$

A megoldásfüggvényt megvizsgálva látható, hogy az nem minden n -re értelmezhető; $n = 1$ esetén a megoldásból eltűnik az időfüggés, valamint az $1/0$ alakú kitevő is értelmezhetetlen. (Ez elég gyakran előfordul a természettudományos gyakorlatban; egy adott matematikai modell megoldásfüggvénye nem okvetlenül ad fizikailag értelmes eredményt minden körülmények között.) Van még egy érdekes tulajdonsága a megoldásfüggvénynek: a függvény maga ugyan értelmezhető ($n \neq 1$ esetén) $t < 0$ időkre is, azonban ennek sincs fizikai értelme, mivel a reakció kezdete előtt nem történik reakció, így a megoldásfüggvény ott sem alkalmazható. Az $n = 1$ esetre hamarosan visszatérünk, előbb azonban vizsgáljuk meg a (3.16) függvény tulajdonságait.

A kiindulási anyagok koncentrációcsökkenését szokás hagyományosan az ún. *felezési idővel* jellemezni. Ez azt az időt jelenti, amelynek elteltével az aktuális reaktánskoncentráció éppen a felére csökken. Ezt könnyen kiszámíthatjuk, ha a (3.15) megoldásba a c koncentráció helyébe $c_0/2$ -t helyettesítünk:

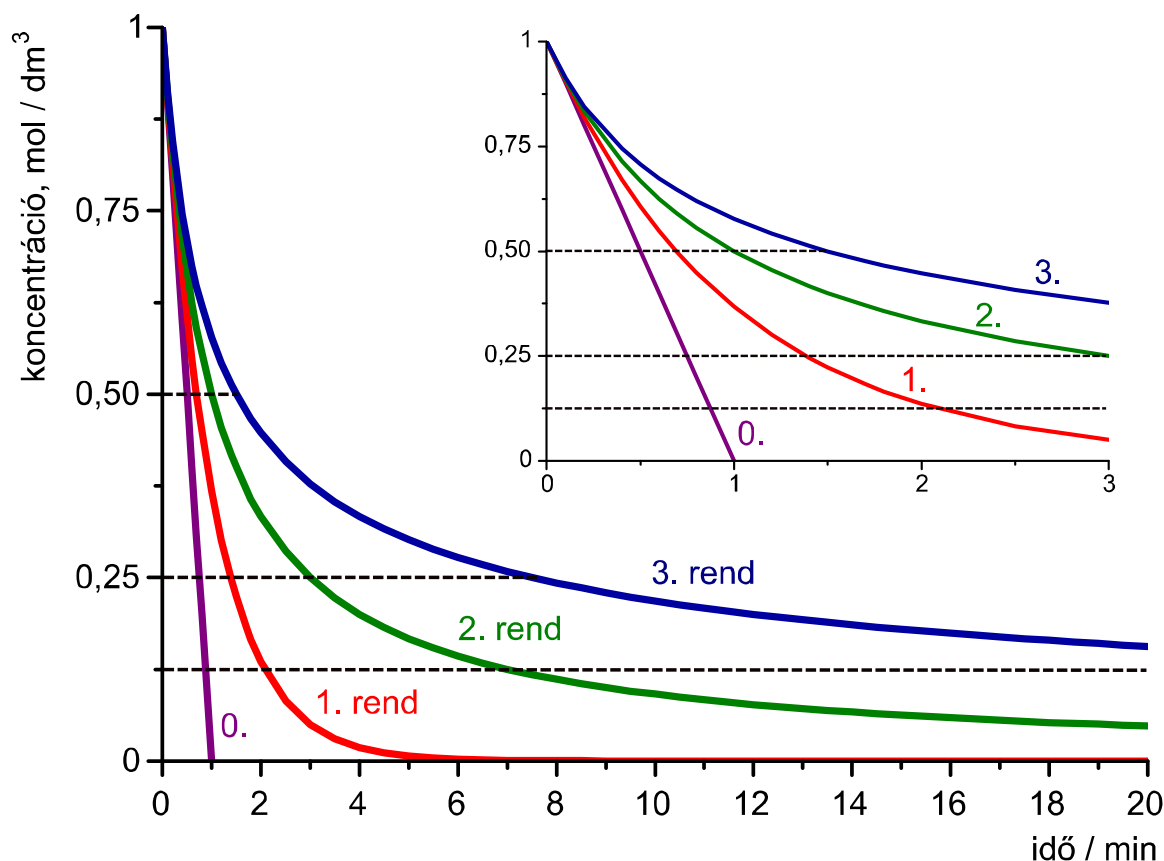
$$\frac{2}{c_0^{n-1}} = \frac{1}{c_0^{n-1}} + (n-1)kt_{1/2}, \quad (3.18)$$

Az egyenlet átrendezésével kifejezhetjük a $t_{1/2}$ felezési időt:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} \frac{1}{c_0^{n-1}} \quad (3.19)$$

A fenti képletből látható, hogy – nem meglepő módon – $n = 1$ esetben ismét nem kapunk értelmezhető eredményt. Az is látható viszont, hogy $n \neq 1$ esetén az első tényező számlálójának és nevezőjének előjele mindig azonos, a második tényező pedig a kiindulási koncentráció változásával együtt változik. Ez utóbbi azt jelenti, hogy az 1-nél nagyobb rendű reakciók a reakció előrehaladása

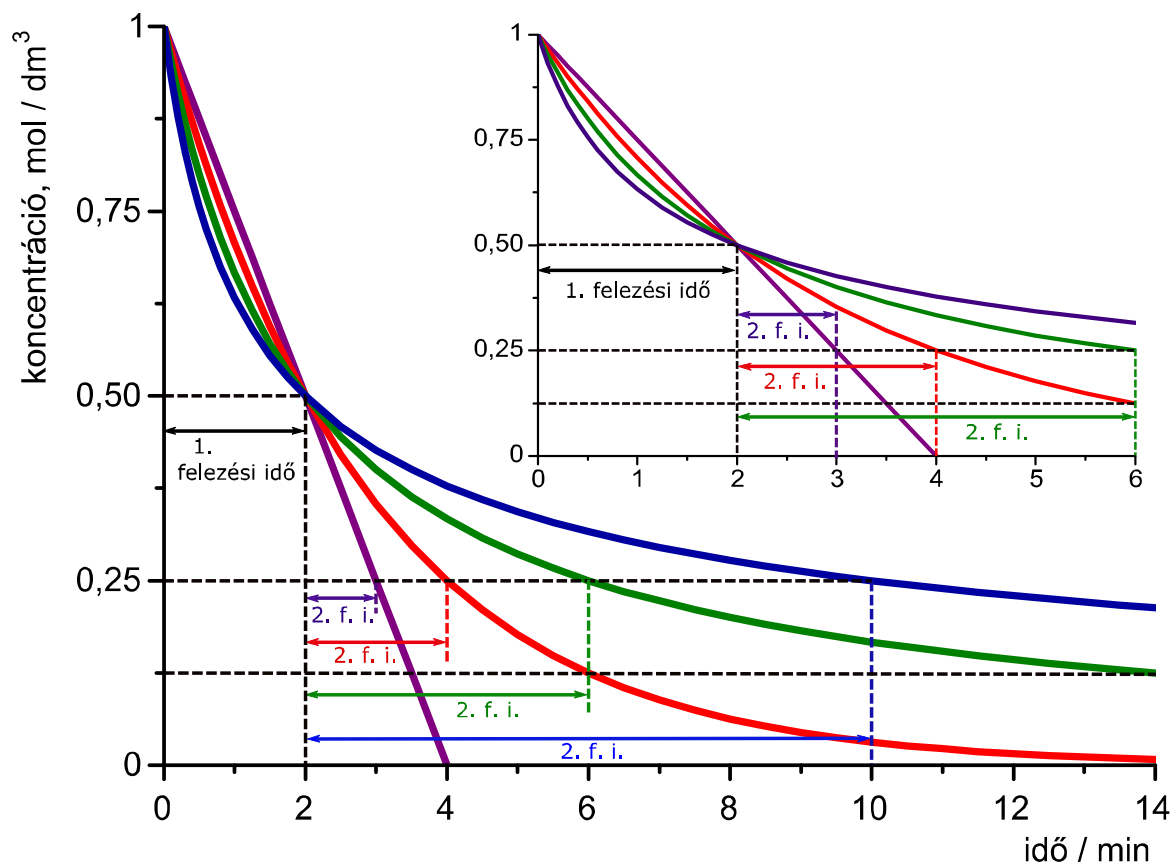
(a reaktáns fogyása) közben „lassulnak”, azaz az első koncentráció-feleződés után a koncentráció ismételt feleződéséhez már hosszabb időre van szükség, és így tovább. Ezzel ellentétben az 1-nél kisebb rendű reakciók felezési ideje a kiindulási koncentráció csökkenésével csökken, azaz ezek a reakciók ebben az értelemben előrehaladásuk közben „gyorsulnak”.



3.1. ábra. Egész rendű reakciók lefutása azonos kezdeti sebességek esetén. Jól látható az 1. 2. és 3. felezési idő rövidülése nulladrendű, és hosszabbodása másod- és harmadrendű reakció során. Elsőrendű reakció során a felezési idő nem változik.

Érdeemes még felhívni a figyelmet arra, ami a régebbi tankönyvekben általában mindig szerepel a megoldásfüggvényekkel kapcsolatban. Mivel a számítógépek elterjedése előtt a függvények paramétereit könnyebb volt grafikus módszerrel, vonalzóval meghatározni (a skálázást nem igénylő vonalzó pedig egyenesek voltak), ezért a modellfüggvény paramétereinek (ez az n -ed rendű reakció megoldásfüggvényében c_0 , n és k) meghatározásához a függvényt „linearizálni” kellett. Az n -ed rendű reakció megoldásfüggvényének linearizált alakja maga a (3.15) alak:

$$\frac{1}{c^{n-1}} = \frac{1}{c_0^{n-1}} + (n-1)kt \quad (3.20)$$



3.2. ábra. Egész rendű reakciók lefutása azonos első felezési idő esetén. Jól látható a 2. (és további) felezési idő rövidülése nulladrendű, valamint hosszabbodása másod- és harmadrendű reakció során. Az is látható, hogy az elsőrendű reakció egymást követő felezési idői azonosak.

Észrevehetjük, hogy ha az $\frac{1}{c^{n-1}}$ transzformáltakat a t idő függvényében ábrázoljuk, akkor egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete (értéke $t = 0$ -nál) éppen $\frac{1}{c_0^{n-1}}$, meredeksége pedig $(n - 1)k$. Az ábrázolt $\frac{1}{c^{n-1}} - t$ adatokra a diagramban vonalzóval egyenest „illesztve” az egyenes metszéspontja a függőleges tengelyen elvileg $\frac{1}{c_0^{n-1}}$, meredeksége pedig $(n - 1)k$. Ha n -t ismerjük, akkor a meredekségből k értéke is meghatározható.

Az n reakciórend értékét szintén meghatározhatjuk egy „vonalzós” illesztés segítségével. Visszatérve az eredeti (3.8) sebességi egyenlethez, írjuk a bal oldalon szereplő mennyiség helyett annak abszolút értékét az egyenletbe:

$$\left| \frac{dc}{dt} \right| = kc^n \quad (3.21)$$

Az így kapott egyenlet mindkét oldalát logaritmálva:

$$\log \left| \frac{dc}{dt} \right| = \log k + n \log c \quad (3.22)$$

Észrevehetjük, hogy ha itt a $\log \left| \frac{dc}{dt} \right|$ transzformáltakat a $\log c$ transzformáltak függvényében ábrázoljuk, akkor egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete (értéke $\log c = 0$ -nál) éppen $\log k$,

meredeksége pedig n . (Így elvileg nem csak n , hanem egyúttal $\log k$ értéke is meghatározható, amiből k is kiszámítható. Szokás ezért ezt a sebességi együttható meghatározása *differenciális módszerének* is nevezni.¹) Amennyiben egyszerű, gyors képet akarunk kapni arról, hogy a reakció n rendje mekkora, használhatjuk mostanában is ezt a módszert. Ehhez azonban egyrészt numerikusan deriválni kell a kísérletekben csak diszkrét időpontokban meghatározható $c(t)$ függvényt, másrészt a függvényt is, és a deriváltját is logaritmálni kell. Problémát okozhat még az is, hogy a diszkrét időpontokban mért koncentrációk alapján számított sebességet milyen (közbülső) időponthoz rendeljük hozzá. Mindezek a körülmények egyrészt némi önkényességet visznek be a számításokba, másrészt a transzformációk eltorzítják a mért adatok hibáit. A numerikus deriválás pedig egyúttal mindig növeli is a hibákat, így a kinetikai paraméterek meghatározását indokolatlanul pontatlanná teszi.

A fenti problémák megszűnnek akkor, ha nem ragaszkodunk az egyenes vonalzó használatához, hanem az aktuális megoldásfüggvény alapján (nemlineáris) paraméterbecslést végzünk, és úgy határozzuk meg a kinetikai paramétereket. Erről a módszerről a Függelékben található részletesebb ismertetést. A továbbiakban egyszerűen csak megemlítjük, hogyan alakíthatjuk át kinetikai függvényeinket egyenessé, hogy akár diagram rajzolásával és egyenes vonalzó alkalmazásával is eljuthassunk a kinetikai paraméterek valamilyen (általában pontatlan és kevésbé megbízható) eredményeihez. Ennek a tudásnak annyi hasznát mindenképpen vehetjük, hogy a régebbi kinetikai közleményekben szereplő, általában a linearizált adatok alapján meghatározott sebességi együtthatókat értelmezni tudjuk; megérthetjük, hogyan származtatták azokat a kísérleti adatokból. Számítógépeink és a nagy számban elérhető statisztikai programcsomagok azonban lehetővé teszik, hogy a transzformálatlan megoldásfüggvények paramétereit és azok hibáit becsüljük meg közvetlen, nemlineáris becslési módszerekkel, amelyek nem torzítanak, és megbízhatóbb eredményeket szolgáltatnak.

Miután van egy megoldásfüggvényünk az n -ed rendű reakció koncentrációjának időfüggésére azonos kiindulási reaktánskoncentrációk esetén, vizsgáljuk meg közelebbről a különböző rendű reakciók sebességi egyenletének megoldásait különböző körülmények között. A későbbiekben szó lesz majd olyan speciális reakciókról is, amelyek nulladrendűek. (Ld. heterogén katalitikus reakciók.) Ezek megoldásfüggvénye is származtatható az általános, n -ed rendű megoldásfüggvényből $n = 0$ behelyettesítésével, ezért a vizsgálatot ezekkel kezdjük.

3.1.1. Nulladrendű reakciók

Nulladrendű reakciók sebességi egyenlete

¹ Ezen kívül szokás még *van't Hoff módszernek* is nevezni, a módszer első leírójáról. Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1911) holland kémikus volt; ő kapta az első kémiai Nobel-díjat, reakciókinetikával és kémiai egyensúlyokkal kapcsolatos úttörő eredményeiért.

$$-\frac{dc}{dt} = k \quad (3.23)$$

alakban írható fel, mivel c^0 értéke a c aktuális értékétől függetlenül mindig 1. A differenciálegyenlet megoldását közvetlenül kaphatjuk az n -ed rendű megoldásfüggvénybe $n = 0$ -t helyettesítve:

$$c = c_0 - kt \quad (3.24)$$

A reakció molekuláris részleteiről a 6.1. alfejezetben, a heterogén reakciók tárgyalásánál lesz szó.

A megoldásfüggvényből látható, hogy az nem alkalmazható megszorítás nélkül; a reakció kezdetét jelentő zérus idő után $t = c_0/k$ idő elteltével a reaktáns elfogy, így ezt követően már nem értelmezhető a negatív koncentrációkat eredményező megoldásfüggvény. A megoldásfüggvényt tehát úgy célszerű megadni, hogy az $c = c_0 - kt$, ha $0 < t < c_0/k$, és zérus, ha $t > c_0/k$. A sebességi egyenlet elemzéséből azt is megállapíthatjuk, hogy a nulladrendű reakció sebességi együtthatója abban az esetben, ha az idő egysége másodperc, a koncentrációé pedig mol dm^{-3} , $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ egységben adható meg – összhangban azzal is, hogy a c_0/k hányados egysége másodperc. A nulladrendű reakció felezési ideje az n -ed rendű képletbe helyettesítés mellett abból is egyszerűen számítható, hogy a kiindulási koncentráció az idővel arányosan csökken zérusra c_0/k idő elteltével, tehát a felezési idő $t = c_0/2k$. Ebből az is látható, hogy az egymást követő koncentrációfeleződésekhez szükséges idő mindig feleződik. A reakcióra jellemző koncentráció-idő függvény pedig egy egyenes, amely $t = 0$ időpontban c_0 -nál kezdődik és $t = c_0/k$ idő elteltével zérus értéken végződik.

A reakció termékeire vonatkozó koncentráció-idő függvényt ebből a sztöchiometria alapján számíthatjuk. Ha a kiindulási anyag \rightarrow termékek reakcióban a kiindulási anyag sztöchiometriai együtthatója 1, a terméké pedig ν_P , akkor a termék koncentrációja az idő függvényében

$$c_P = \begin{cases} \nu_P kt, & \text{ha } 0 < t < c_0/k \\ 0, & \text{ha } t > c_0/k \end{cases} \quad (3.25)$$

A sztöchiometria alapján ugyanis 1 mól kiindulási anyag átalakulása során a termék ν_P mólja keletkezik. Ennek alapján $c_P = \nu_P [c_0 - (c_0 - kt)] = \nu_P kt$.

3.1.2. Elsőrendű reakciók

Elsőrendű reakciók sebességi egyenlete

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (3.26)$$

alakban írható fel. Ezt megvizsgálva megállapíthatjuk, hogy elsőrendű reakció sebességi együtthatójának mértékegysége (a szokásos egységek alkalmazásával) s^{-1} . Az egyenlet megoldása az n -ed rendű megoldásfüggvénybe $n = 1$ -et helyettesítve nem számítható, mivel az ebben az esetben nincs

értelmezve. Ilyenkor meg kell oldani a konkrét sebességi egyenletet. Mivel ez is szeparálható, átrendezés és az azt követő integrálás kijelölésével az alábbi összefüggést kapjuk:

$$-\int \frac{1}{c} dc = \int k dt \quad (3.27)$$

A megfelelő primitív függvényeket és az I integrációs állandót is beírva:

$$-\ln c = kt + I \quad (3.28)$$

A kézenfekvő kezdeti feltételt ($t = 0$ esetén $c = c_0$) behelyettesítve az integrációs állandó értékére $I = -\ln c_0$ adódik, amit beírva, és az egyenletet -1 -el megszorozva az

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (3.29)$$

egyenletet kapjuk. Ebből egyszerűen adódik a megoldásfüggvény:

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (3.30)$$

A reakció termékeire vonatkozó koncentráció-idő függvényt ebből a sztöchiometria alapján számíthatjuk. Ha 1 mól kiindulási anyag átalakulása során a termék ν_P mólja keletkezik, az ezt kifejező $c_P = \nu_P(c_0 - c)$ összefüggés alapján felírhatjuk a

$$c_P = \nu_P c_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3.31)$$

függvényt, amely megadja a ν_P sztöchiometriai együtthatójú termék koncentrációját a reakcióidő függvényében.

A fenti megoldásfüggvények érvényessége elvben nem korlátozott a 0-nál nagyobb reakció-idők esetén. Azt azonban érdemes meggondolni, hogy ha a reaktáns koncentrációja a térfogattal megszorozva már kisebb értéket eredményez, mint az Avogadro állandó reciproka értéke, akkor a reakcióedényben egynél kevesebb molekulának kellene lennie. Ez nyilván lehetetlen, azaz ebben az értelemben a reakció időtartama elsőrendű reakció esetén is korlátozott. (Az utolsó molekula elfogyását követő időben azonban nem lesz sohasem negatív a koncentráció, csak fokozatosan csökken, azaz a megoldásfüggvényből egyetlen molekula egyre kisebb töredékét kapjuk, ha az edényben lévő teljes anyagmennyiséget elosztjuk az Avogadro állandóval.)

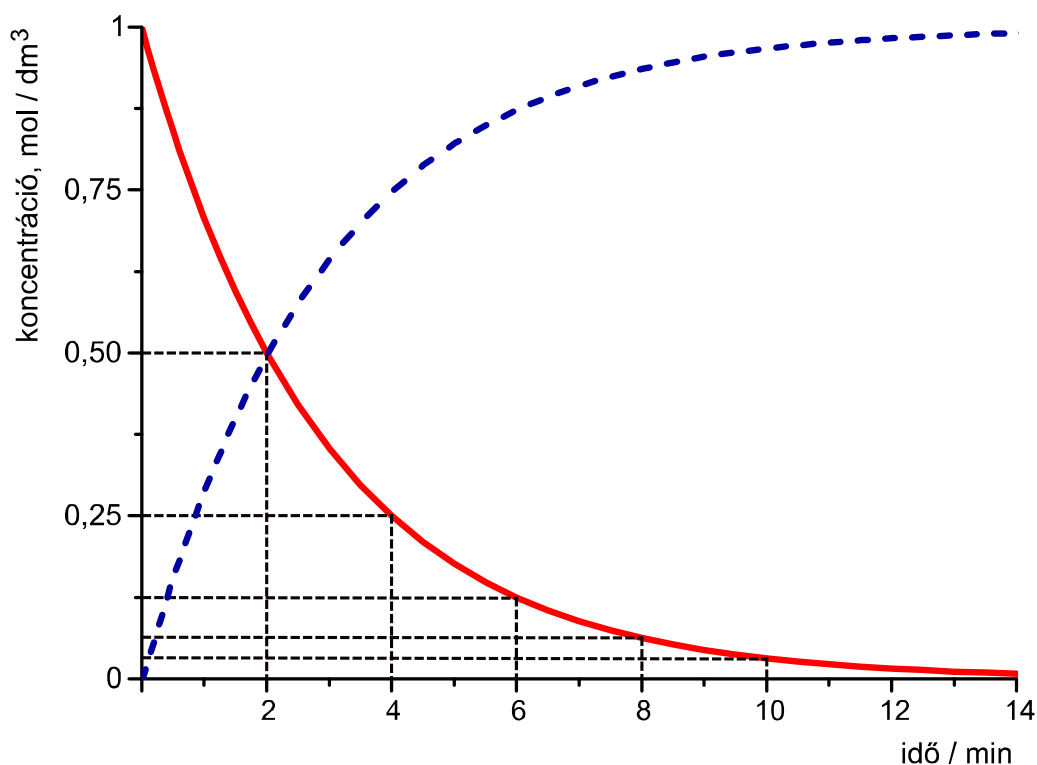
Érdekes tulajdonsága van az elsőrendű reakció felezési idejének. Ezt is úgy számíthatjuk ki, hogy a c koncentráció helyébe a feleződés utáni $c_0/2$ -t helyettesítjük:

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-kt_{1/2}} \quad (3.32)$$

Az egyenlet mindkét oldalát c_0 -val elosztva, majd logaritmálva és átrendezve kapjuk a megoldást:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.33)$$

Az eredmény érdekessége az, hogy a felezési idő nem függ a reaktáns c_0 kiindulási koncentrációjától. Ez azt jelenti, hogy egy elsőrendű reakció során a kiindulási koncentráció mindig ugyanakkora időközönként feleződik, azaz az egymást követő koncentráció-feleződések ideje a reakció során nem változik. Másképpen azt is mondhatjuk, hogy a reakció során a reaktáns mindig azonos ütemben fogy; ilyen értelemben a reakció sem nem lassul, sem nem gyorsul menet közben. (Ezt annak alapján is elvárhattuk, hogy az n -ed rendű reakció felezési idejének vizsgálatakor kiderítettük: az 1-nél kisebb rendű reakciók felezési ideje a koncentráció csökkenésével csökken, míg az egynél nagyobb rendűeké növekszik. Ha határértékben n akár alulról, akár felülről 1-hez tart, így ugyancsak koncentrációfüggetlen felezési időhöz juthatunk.)



3.3. ábra. $A \rightarrow B$ elsőrendű reakció lefutása. Jól látható, hogy az A reaktáns (folytonos görbe) egymást követő felezési idői azonosak. Ennek alapján a görbe is könnyen felrajzolható: az aktuális koncentráció mindig ugyanannyi idő alatt feleződik meg. A szaggatott görbe a B termék koncentrációját mutatja. A sztöchiometria miatt a két koncentráció összege mindig azonos a kiindulási koncentrációk összegével.

A fenti értelemben azonos ütemben történő átalakulás molekuláris szinten is egyszerűen értelmezhető. Elsőrendű elemi reakcióban a reaktánsmolekulák bomlásának valószínűsége csak az adott molekula belső tulajdonságaitól függ, ezért időben állandó. Ennek eredményeképpen az elbomlott molekulák száma arányos az aktuálisan jelen lévő reaktánsmolekulák számával – amint ez a (3.26) sebességi egyenletből is látható. Amilyen ütemben csökken a reaktánsmolekulák száma, ugyanolyan ütemben csökken az adott idő alatt átalakuló molekulák száma is.

Észrevehetjük azt is, hogy a vonalzó segítségével történő paraméterbecsléshez a (3.29) alak éppen megfelelő volt; a koncentráció logaritmusát az idő függvényében ábrázolva egyenes mentén

helyezkednek el a diszkrét $\log c - t$ adatok. Az ezekre illesztett egyenes meredeksége k , tengelymetszete pedig $\ln c_0$.

3.1.3. Másodrendű reakciók

Másodrendű reakciók sebességi egyenlete a *reaktánsok azonos kiindulási koncentrációja esetén*

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (3.34)$$

alakban írható fel. Ezt megvizsgálva megállapíthatjuk, hogy másodrendű reakció sebességi egyenletének mértékegysége (a szokásos egységek alkalmazásával) $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ennek a sebességi egyenletnek a megoldását közvetlenül megkaphatjuk az n -ed rendű megoldásfüggvénybe $n = 2$ -t helyettesítve:

$$c = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt} \quad (3.35)$$

A reakció termékeire vonatkozó koncentráció-idő függvényt ezúttal is a sztöchiometria alapján számíthatjuk. Ha 1 mól kiindulási anyagból a termék ν_P mólja keletkezik, azaz $c_P = \nu_P(c_0 - c)$, akkor ennek alapján a termék koncentrációját a reakcióidő függvényében a

$$c_P = \nu_P c_0 \left(1 - \frac{1}{1 + c_0 kt}\right) \quad (3.36)$$

egyenlet adja meg.

A fenti megoldásfüggvények esetén is érdemes meggondolni, hogy ha a reaktáns koncentrációja a térfogattal megszorozva már kisebb értéket eredményez, mint az Avogadro állandó reciproka értéke, akkor a reakcióedényben egynél kevesebb reaktánsmolekulának kellene lennie, ezért ebben az értelemben a reakció időtartama másodrendű reakció esetén is korlátozott. Negatív koncentrációt ugyan sohasem kapunk, de bizonyos idő után kisebbet, mint ami egyetlen molekula jelenlétéből adódna.

A másodrendű reakció felezési ideje – amint azt az előzőekben már megállapítottuk – függ a kiindulási koncentrációtól. Ezt is kiszámíthatjuk úgy, hogy a c koncentráció helyébe a feleződés utáni $c_0/2$ -t helyettesítjük:

$$\frac{c_0}{2} = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt_{1/2}} \quad (3.37)$$

Az egyenlet megoldása megadja a felezési időt:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k c_0} \quad (3.38)$$

Az eredményből látható, hogy másodrendű reakciók felezési ideje fordítottan arányos a reaktáns c_0 kiindulási koncentrációjával. Ez azt jelenti, hogy a kiindulási koncentráció minden egyes feleződését követően a következő feleződéshez kétszer annyi időre van szükség, mint a megelőző feleződéshez. Másképpen azt is mondhatjuk, hogy a reakció során a reaktáns fogyásával a feleződéséhez szükséges idő növekszik; ilyen értelemben a reakció menet közben lassul. Jól látható ez a 3.1. és 3.2. ábrán is: a koncentrációváltozás mértéke a reakció előrehaladásával jelentősen csökken. Ez a viselkedés molekuláris szinten is egyszerűen értelmezhető. Másodrendű elemi reakcióban a reaktánsmolekulák bomlásának valószínűsége nem csak azok belső tulajdonságaitól függ a két molekula találkozása esetén (ami a reakció előfeltétele), hanem a találkozásuk valószínűségétől is. Az egymással találkozó molekula-párok száma – a két reaktáns azonos c koncentrációját feltételezve – így arányos az aktuálisan jelen lévő reaktánsmolekulák számának négyzetével – amint ez a (3.34) sebességi egyenletből is látható. Emiatt a reaktánsmolekulák számának csökkenésével a számuk feleződéséhez szükséges idő is ennek megfelelően, azaz a kiindulási koncentráció reciprokával arányosan növekszik. (Ez a következtetés vezetett a bimolekulás reakciók ütközési elméletének eredményéhez is, ld. 2.1. alfejezet.)

A vonalzó segítségével történő paraméterbecsléshez a (3.35) alakból indulhatunk ki. Az egyenlet mindkét oldalának reciprok értékét számítva a következő egyenletet kaphatjuk:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt \quad (3.39)$$

Látható ebből, hogy koncentráció reciprokát az idő függvényében ábrázolva egyenes mentén helyezkednek el a diszkrét $\frac{1}{c} - t$ adatok. Az ezekre illesztett egyenes meredeksége k , tengelymetszete pedig $\frac{1}{c_0}$.

A figyelmes olvasó észrevehette, hogy másodrendű reakciók sebességi egyenletének megoldását a fentiekben csak arra az esetre számítottuk ki, amikor a két reaktáns koncentrációja megegyezik, de *a reaktánsok nem azonosak*. Amennyiben a két reaktánsmolekula azonos, akkor ez kissé megváltoztatja a (3.34) sebességi egyenletet, így a megoldásfüggvényt is. Írjuk fel először a megfelelő reakcióegyenletet:



A sebességi egyenlet ebben az esetben a következő:

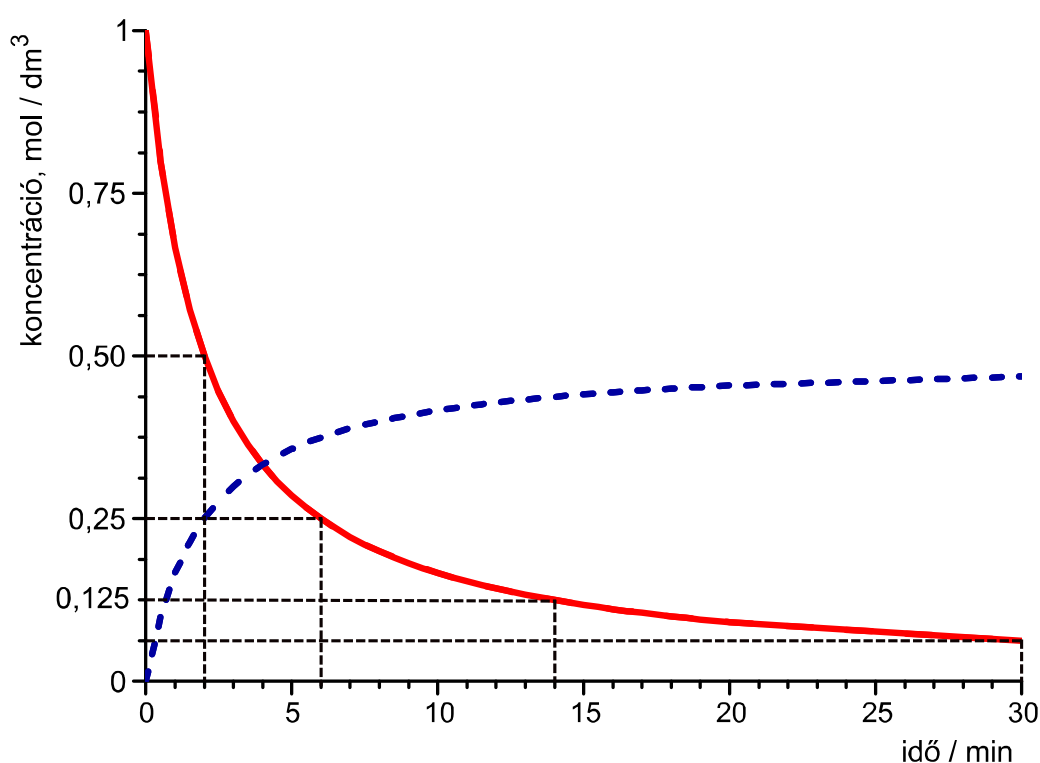
$$-\frac{dc_A}{dt} = 2kc_A^2 \quad (3.41)$$

Az egyszerűség kedvéért hagyjuk el az A indexet, és a továbbiakban ennek megfelelően járjunk el:

$$-\frac{dc}{dt} = 2kc^2 \quad (3.42)$$

Fontos tudni, hogy a 2-es szorzó azért kerül be a sebességi egyenletbe, mert a reakciósebességi együtthatót mindig *a reakcióegyenletre vonatkoztatjuk*. Miközben a fenti sztöchiometriai egyenlettel kifejezett módon az „egy mól *egyenletre*” vonatkoztatott reakciósebesség kc^2 -tel arányos, addig az egy mól *reaktánsra* vonatkoztatott sebesség ennek éppen kétszerese: $2kc^2$. (Ugyanerre az eredményre jutnánk akkor is, ha az egy-egy reaktánsmolekulára kapott (3.34) egyenletből kettőt összeadnánk.)

Általános szabályként megfogalmazhatjuk, hogy az adott komponens fogyási vagy keletkezési sebességének számításakor a sebességi együttható és a reaktáns(ok) koncentrációjának szorzatát még *megszorozzuk az adott komponensnek a reakcióegyenletben szereplő sztöchiometriai együtthatójával*. (Ezt 1-es együttható esetén természetesen nem írjuk ki.)



3.4. ábra. $2A \rightarrow B$ másodrendű reakció lefutása. A reaktáns (folytonos görbe) egymást követő felezési idői mindig kétszeresei az előzőnek. Ennek alapján a görbe is könnyen felrajzolható: az aktuális koncentráció mindig kétszer annyi idő alatt feleződik meg, mint az előző feleződéskor. A szaggatott görbe a B termék koncentrációját mutatja.

Könnyen belátható, hogy ennek a differenciálegyenletnek a megoldása csak annyiban különbözik a korábban megoldott esetétől, hogy a k sebességi együttható helyébe $2k$ kerül. Ennek megfelelően a megoldásfüggvény

$$c = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + 2kt} \quad (3.43)$$

alakú lesz, és a felezési idő is eszerint változik:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2kc_0} \quad (3.44)$$

A felezési időből láthatjuk, hogy ha 2 azonos reaktánsmolekula alakul át egy másodrendű reakcióban, akkor annak koncentrációja feleannyi idő múlva feleződik, mintha két különböző molekula reagálna. Természetesen ez nem meglepő, és éppen annak a következménye, hogy a reakció sebessége az előbbi esetben kétszeres, mint az utóbbiban.

A termék koncentrációját megadó összefüggés ebben az esetben úgy alkalmazható, hogy a (3.36) egyenletben a termék ν_P sztöchiometriai együtthatója helyébe $\nu_P/2$ -t írunk.

A figyelmes olvasó azt is észrevehette, hogy másodrendű reakciók sebességi egyenletének megoldását a fentiekben csak azokra az esetekre számítottuk ki, amikor a két reaktáns koncentrációja megegyezik, illetve a két reagáló molekula azonos. Amennyiben a két reaktánsmolekula különböző, de azok kiindulási koncentrációja nem azonos, akkor meg kell oldani a (3.34) sebességi egyenletet az A és B reaktánsok különböző koncentrációira is. Idézzük fel először a sztöchiometriai egyenletet:



A megfelelő sebességi egyenletet is írjuk fel még egyszer:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B \quad (3.46)$$

A differenciálegyenletben látszólag két változó van, de tudjuk, hogy azokat a reakció sztöchiometriája egyértelműen összeköti; amennyi az A anyagból fogy, ugyanannyinak kell fogynia a B anyagból is. Térfogatváltozás nélkül zajló reakció esetén ez nemcsak az anyagmennyiségre, hanem a koncentrációra is igaz. Jelöljük a reaktánsok koncentrációcsökkenését x -szel, kiindulási koncentrációjukat pedig $c_{A,0}$ -val, illetve $c_{B,0}$ -val; ekkor a sebességi egyenlet a következő alakban írható fel:

$$-\frac{d(c_{A,0}-x)}{dt} = -\frac{d(c_{B,0}-x)}{dt} = k(c_{A,0}-x)(c_{B,0}-x) \quad (3.47)$$

Láthatóan célszerű a differenciálhányadosok egyszerűsítése (felhasználva, hogy a $c_{A,0}$ és $c_{B,0}$ kiindulási koncentrációk nem függenek az időtől):

$$-\frac{d(c_{A,0}-x)}{dt} = -\frac{dc_{A,0}}{dt} + \frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (3.48)$$

Hasonló eredményt kapunk, ha a B anyag koncentrációváltozását írjuk fel. A megoldandó differenciálegyenlet tehát

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A,0}-x)(c_{B,0}-x) \quad (3.49)$$

Ez az egyenlet is szeparálható a változókra nézve. Elvégezve a szeparálást és kijelölve az integrálást, a következő egyenlethez jutunk:

$$\int \frac{1}{(c_{A,0}-x)(c_{B,0}-x)} dx = \int k dt \quad (3.50)$$

A jobb oldal a már korábban is előfordult nulladfokú hatvány integráljaként számítható, a bal oldalon pedig egy *racionális törtfüggvény* integrálása szerepel. Matematikai ismereteink alapján tudjuk, hogy ezt a függvényt először célszerű *parciális törtfüggvények összegévé* alakítani, amit ezt követően integrálhatunk:

$$\int \frac{1}{(c_{A,0}-x)(c_{B,0}-x)} dx = \int \left(\frac{1}{(c_{B,0}-c_{A,0})(c_{A,0}-x)} + \frac{1}{(c_{A,0}-c_{B,0})(c_{B,0}-x)} \right) dx \quad (3.51)$$

A kapott kifejezés tagonként integrálható, és az integrálás eredményeként a következő primitív függvényt kapjuk:

$$-\ln \frac{(c_{A,0}-x)}{(c_{B,0}-c_{A,0})} - \ln \frac{(c_{B,0}-x)}{(c_{A,0}-c_{B,0})} \quad (3.52)$$

Az eredeti differenciálegyenlet megoldása az I integrációs állandó beírása és némi átrendezés után:

$$\frac{1}{(c_{A,0}-c_{B,0})} \ln \frac{(c_{A,0}-x)}{(c_{B,0}-x)} = kt + I \quad (3.53)$$

Ha ebbe behelyettesítjük a kezdeti feltételt, amely szerint $x = 0$, ha $t = 0$, akkor az integrációs állandó értékére

$$I = \frac{1}{(c_{A,0}-c_{B,0})} \ln \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}}$$

adódik. Ezt a megoldásba beírva és a logaritmus azonosságait kihasználva a következő eredményre jutunk:

$$\frac{1}{(c_{A,0}-c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0}-x)}{c_{A,0}(c_{B,0}-x)} = kt \quad (3.54)$$

Írjuk vissza a $c_{A,0} - x$ és $c_{B,0} - x$ helyére az eredeti c_A és c_B koncentrációkat:

$$\frac{1}{(c_{A,0}-c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0} c_A}{c_{A,0} c_B} = kt \quad (3.55)$$

A vonalzó segítségével történő paraméterbecsléshez a fenti eredmény már jól használható volt; az A és B reaktáns t időpontban mért koncentrációját a bal oldalon látható transzformációnak alávetve és azt az idő függvényében ábrázolva egy zérustól induló egyenest kapunk, aminek a meredeksége éppen a k sebességi együtthatót adja.

Az explicit megoldáshoz ebből még ki kell fejezni a c_A és c_B koncentrációkat. Ehhez a következőképpen járhatunk el. Használjuk fel a $c_A = c_{A,0} - x$ összefüggést, és annak alapján a $c_B = c_{B,0} - x$ összefüggést a $c_{A,0} - c_{A,0}$ különbséggel bővítve c_B helyére $c_B = c_{B,0} - x = c_{B,0} - c_{A,0} + (c_{A,0} - x)$ -et írunk, és felismerjük, hogy ez nem más, mint $c_{B,0} - c_{A,0} + c_A$. Így a

(3.55) megoldásban már csak c_A marad változóként. Némi algebrai átrendezés, valamint inverz logaritmus (azaz exponenciális) függvény alkalmazásával a következő alakra juthatunk:

$$c_A = \frac{c_{B,0} - c_{A,0}}{c_{A,0}} \frac{c_{B,0} - c_{A,0}}{e^{(c_{B,0} - c_{A,0})kt} - 1} \quad (3.56)$$

Könnyen belátható, hogy szimmetriaokokból (az A és a B szerepe felcserélhető) a B anyag koncentrációjának időfüggése is teljesen hasonló:

$$c_B = \frac{c_{A,0} - c_{B,0}}{c_{B,0}} \frac{c_{A,0} - c_{B,0}}{e^{(c_{A,0} - c_{B,0})kt} - 1} \quad (3.57)$$

A fenti két egyenlet tehát megadja másodrendű reakciók koncentráció-idő függvényének általános alakját.

Vegyük észre, hogy ez a megoldás sem alkalmazható minden körülmények között. Ha az A és B anyagok kiindulási koncentrációja megegyezik, a koncentrációra 0/0 alakú eredményt kapunk, ami nem értelmezhető. Szerencsére ilyenkor segít rajtunk az azonos kiindulási koncentrációk esetére korábban kapott (3.35), illetve (3.43) megoldásfüggvény.

Érdemes még megjegyezni, hogy a reakció felezési ideje ebben az esetben nem egyértelmű, sőt néha nem is értelmezhető. Mindig értelmezhetjük azonban a kisebb kiindulási koncentrációjú reaktáns felezési idejét, mivel az a reakció során teljesen át tud alakulni. A feleslegben lévő reaktáns koncentrációja azonban csak akkor tud véges idő alatt megfeleződni, ha kiindulási koncentrációja kisebb, mint a másik reaktáns koncentrációjának kétszerese.

3.1.4. Harmadrendű reakciók

Harmadrendű reakciók sebességi egyenlete *három különböző reaktáns azonos kiindulási koncentrációja esetén*

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (3.58)$$

alakban írható fel. Ebből megállapíthatjuk, hogy harmadrendű reakció sebességi együtthatójának mértékegysége (a szokásos egységek alkalmazásával) $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$. Ennek a sebességi egyenletnek a megoldását is közvetlenül kaphatjuk az n -ed rendű megoldásfüggvénybe $n = 3$ -at helyettesítve, a kézenfekvő kezdeti feltétel ($t = 0$ esetén $c = c_0$) alkalmazásával:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{c_0^2} + 2kt}} \quad (3.59)$$

A reakció termékeire vonatkozó koncentráció-idő függvényt ezúttal is a sztöchiometria alapján számíthatjuk. Ha 1 mól kiindulási anyagból a termék ν_P mólja keletkezik, azaz $c_P = \nu_P(c_0 - c)$, akkor ennek alapján a termék koncentrációját a reakcióidő függvényében a

$$c_P = \nu_P c_0 \left(1 - \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{2kt}{c_0^2}}} \right) \quad (3.60)$$

egyenlet adja meg.

A reakció felezési idejét a

$$\frac{c_0}{2} = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{c_0^2} + 2kt_{1/2}}} \quad (3.61)$$

egyenlet megoldásaként kapjuk. Mindkét oldal négyzetre emelése, majd reciprok értékének beírása után egyszerűen adódik az eredmény:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2} \quad (3.62)$$

Látható ebből, hogy adott kiindulási koncentráció esetén annak első feleződését követően a következő feleződés négyszer annyi ideig tart, és így tovább. Harmadrendű reakciók koncentráció-csökkenésének üteme ezért a reakció előrehaladásával jelentősen csökken.

A vonalzó segítségével történő paraméterbecsléshez a (3.59) alakból indulhatunk ki. Az egyenlet mindkét oldalának négyzetét, majd reciprok értékét számítva a következő egyenletet kaphatjuk:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + kt \quad (3.63)$$

Látható ebből, hogy a koncentráció reciprok-négyzetét az idő függvényében ábrázolva egyenes mentén helyezkednek el a diszkrét $\frac{1}{c^2} - t$ adatok. Az ezekre illesztett egyenes meredeksége k , tengelymetszete pedig $\frac{1}{c_0^2}$.

Természetesen harmadrendű reakciók esetén sem csak az fordulhat elő, amikor három különböző reaktáns kiindulási koncentrációja azonos, és elképzelhető az a speciális eset is, hogy *három azonos anyag koncentrációjának a szorzatával arányos a reakciósebesség*. Ez utóbbi esetben a másodrendű reakcióknál már megismert módon járunk el. Kiindulva a megfelelő reakció-egyenletről:



a sebességi egyenletben szerepeltetni kell a 3-as szorzót is:

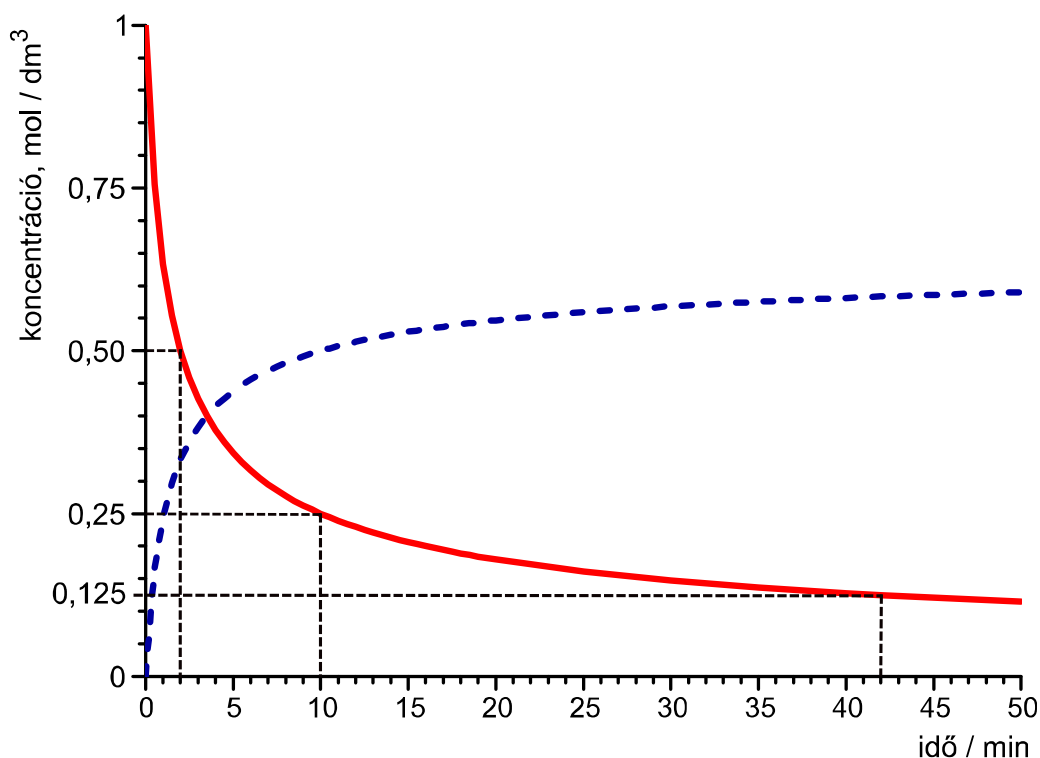
$$-\frac{dc_A}{dt} = 3kc_A^3 \quad (3.65)$$

A másodrendű esethez hasonlóan ennek a differenciálegyenletnek a megoldása is csak annyiban különbözik a korábban megoldott esetétől, hogy a k sebességi együttható helyébe $3k$ kerül. Elhagyva a koncentráció A indexét, a megoldásfüggvény így a következő alakú lesz:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{c_0^2} + 6kt}} \quad (3.66)$$

A felezési időt is hasonlóképpen származtathatjuk:

$$t_{1/2} = \frac{3}{6kc_0^2} \quad (3.67)$$



3.5. ábra. Az $A + B + C \rightarrow D + E$ harmadrendű reakció lefutása azonos kiindulási reaktánskoncentrációk esetén. A reaktánsok (folytonos görbe) egymást követő felezési idői mindig négyszeresei az előzőnek. Ennek alapján a görbe is könnyen felrajzolható: az aktuális koncentráció mindig négyszer annyi idő alatt feleződik meg, mint az előző feleződéskor. A szaggatott görbe a D és E termék koncentrációját mutatja.

Ha a kiindulási anyagok koncentrációja nem azonos, akkor is két eset különböztethető meg. Az egyik az, amikor három különböző reaktáns szerepel a reakcióban, a másik pedig az, amikor két reaktáns azonos, de a harmadik ettől különböző. Kezdjük a leírást ezzel az utóbbival, amelynek reakcióegyenlete:



A megfelelő sebességi egyenletet is írjuk fel:

$$-\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A^2c_B \quad (3.69)$$

A differenciálegyenletben látszólag szereplő két változót a reakció sztöchiometriája ebben az esetben is egyértelműen összeköti; amennyi az A anyagból fogy, feleannyinak kell fogynia a B anyagból. Térfogatváltozás nélkül zajló reakció esetén ez nemcsak az anyagmennyiségre, hanem a koncentrációra is igaz. Jelöljük a reaktánsok koncentrációcsökkenését x -szel, kiindulási koncentrációjukat pedig $c_{A,0}$ -val, illetve $c_{B,0}$ -val; ekkor a sebességi egyenlet a következő alakban írható fel:

$$-\frac{1}{2} \frac{d(c_{A,0}-x)}{dt} = -\frac{d(c_{B,0}-x)}{dt} = k(c_{A,0}-x)^2(c_{B,0}-x) \quad (3.70)$$

A differenciálhányadosok egyszerűsítésével (felhasználva, hogy $c_{A,0}$ és $c_{B,0}$, a kiindulási koncentrációk nem függenek az időtől) eljuthatunk a megoldandó differenciálegyenletekig. Az egyik az alábbi alakú lesz:

$$\frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = k(c_{A,0}-x)^2(c_{B,0}-x) \quad (3.71)$$

A másik ettől csak annyiban különbözik, hogy a bal oldalon $\frac{1}{2}$ helyett 1-es szorzó szerepel. A differenciálegyenlet megoldható a másodrendű reakciók esetében már megismert parciális törtekre bontás segítségével. Ezt alkalmazva, behelyettesítve az $x = 0$, amikor $t = 0$ kezdeti feltételt, valamint visszahelyettesítve a megfelelő helyekre az időfüggő c_A és c_B koncentrációt, a következő megoldáshoz juthatunk:

$$\frac{1}{(c_{A,0}-2c_{B,0})} \left(\frac{1}{c_{A,0}} - \frac{1}{c_A} \right) + \frac{1}{(c_{A,0}-2c_{B,0})^2} \ln \frac{c_{B,0} c_A}{c_{A,0} c_B} = kt. \quad (3.72)$$

Egyenes vonalzóval történő paraméterbecsléshez ez az eredmény már jól használható volt; az A és B reaktáns t időpontban mért koncentrációját a bal oldalon látható transzformációnak alávetve és azt az idő függvényében ábrázolva a diszkrét kísérleti adatok egy zérustól induló egyenes mentén helyezkednek el, aminek a meredeksége éppen a k sebességi együtthatót adja. Az explicit megoldást azonban ebben az esetben már nem tudjuk előállítani. Ha a (3.72) egyenlet alapján akarunk kinetikai paramétereket ($c_{A,0}$, $c_{B,0}$, k) meghatározni, akkor az implicit függvényt kell numerikusan invertálni, vagy a későbbiekben tárgyalt numerikus integrálást kell használnunk paraméterbecslésre.

Végezetül megmutatjuk az eddig nem tárgyalt, legáltalánosabb harmadrendű reakciót, amelyben mind a három reaktáns kiindulási koncentrációja különböző: $c_{A,0}$, $c_{B,0}$, és $c_{C,0}$. Induljunk ki az ennek megfelelő sztöchiometriai egyenletből:



Az ennek megfelelő sebességi egyenlet a következő alakú:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = kc_Ac_Bc_C \quad (3.74)$$

Ha a reakció során a térfogat nem változik, a korábbiaknak megfelelően az időfüggő koncentrációkat ezúttal is kifejezhetjük a reakció előrehaladást jellemző egyetlen x változóval. Az ennek megfelelően átírt kinetikai egyenlet a következő alakú:

$$-\frac{d(c_{A,o}-x)}{dt} = -\frac{d(c_{B,o}-x)}{dt} = -\frac{d(c_{C,o}-x)}{dt} = k(c_{A,o}-x)(c_{B,o}-x)(c_{C,o}-x) \quad (3.75)$$

Ezúttal is egyszerűsíthetjük az időszerinti deriváltat a kezdeti koncentrációk időfüggetlenségének felhasználásával, így megkapjuk a megoldandó differenciálegyenletet:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A,o}-x)(c_{B,o}-x)(c_{C,o}-x) \quad (3.76)$$

Az olvasó nyilván már kitalálta, hogy a megoldást ezúttal is a parciális törtekre bontás segítségével kaphatjuk meg. Ezt alkalmazva, behelyettesítve az $x=0$, amikor $t=0$ kezdeti feltételt, valamint visszahelyettesítve a megfelelő helyekre az időfüggő c_A , c_B és c_C koncentrációt, a következő implicit megoldáshoz jutunk:

$$\frac{\ln \frac{c_A}{c_{A,o}}}{(c_{B,o}-c_{A,o})(c_{A,o}-c_{C,o})} + \frac{\ln \frac{c_B}{c_{B,o}}}{(c_{A,o}-c_{B,o})(c_{B,o}-c_{C,o})} + \frac{\ln \frac{c_C}{c_{C,o}}}{(c_{A,o}-c_{C,o})(c_{C,o}-c_{B,o})} = kt. \quad (3.77)$$

Grafikus módszerrel, egyenes vonalzóval történő paraméterbecsléshez ez az eredmény már jól használható volt; a reaktánsok t időpontban mért koncentrációját a bal oldalon látható transzformációnak alávetve és azt az idő függvényében ábrázolva a diszkrét kísérleti adatok egy zérustól induló egyenes mentén helyezkednek el, aminek a meredeksége éppen a k sebességi együtthatót adja. Az explicit megoldást azonban ebben az esetben sem tudjuk előállítani. Ha a (3.77) egyenlet alapján akarunk kinetikai paramétereket ($c_{A,o}$, $c_{B,o}$, $c_{C,o}$, k) meghatározni, akkor az implicit függvényt kell numerikusan invertálni, vagy a későbbiekben tárgyalt numerikus integrálást kell használnunk paraméterbecslésre.

3.2. A reakciórend általánosítása és kiterjesztése; részrend és pszeudo-rend

Amint a fejezet bevezetőjében is említésre került, összetett reakciók esetén előfordul az is, hogy a reakció rendje nem egész szám, miközben a molekularitás (azaz elemi reakciók rendje) mindig egész. Ennek megfelelően szokás a reakciórend fogalmát a következőképpen általánosítani. Ha egy reakció sebességi egyenlete

$$-\frac{dc_j}{dt} = \nu_j k \prod_{i=1}^r c_i^{\alpha_i}, \quad (3.78)$$

akkor a benne szereplő r a reaktánsok számát, ν_j a sztöchiometriai együtthatót, c_j és c_i a moláris koncentrációkat, α_i pedig az i -edik reaktáns *részrendjét* jelenti. Az egyenletben a j index az aktuális komponensre (amelynek koncentrációváltozási sebességét az egyenlet kifejezi), az i index pedig a reakcióban résztvevő többi komponensre vonatkozik. A $\sum_{i=1}^r \alpha_i = n$ szám a reakció *bruttó rendje*.

Általános esetben (összetett reakciókra) a komponensek részrendje, de akár a bruttó rend is lehet nem csak pozitív egész, hanem negatív vagy törtszám is. Fontos azonban tudni, hogy ha valamely részrend nem **pozitív** egész szám, akkor az adott reakció biztosan nem elemi, hanem összetett.

Amint a továbbiakban (összetett reakciók tárgyalása során) olvasható, nem általános az, hogy a sebességi egyenlet a (3.78) alakban lenne felírható. Felmerülhet a kérdés, hogy mi értelme van akkor a reakciórend ilyen általánosított alakjának. Erre ugyancsak az összetett reakciók tárgyalása során kaphatunk választ, ahol ismeretlen (összetett) reakciók sebességének tanulmányozásáról van szó. Ezeket a kinetikusok gyakran úgy kezdik el vizsgálni, hogy olyan speciális körülményeket teremtenek, amikor az adott reakciót arra „kényszerítik”, hogy sebességi egyenlete az adott körülmények között leírható legyen a (3.78) szerint, és legalább egy komponensének valamilyen meghatározott – általában **pozitív** egész – rendje legyen. Ennek a „kényszernek” a legegyszerűbb módja az adott reaktánstól különböző másik (vagy többi) reaktáns nagy feleslegének alkalmazása a kiindulási reakcióelegyben. Egyik legegyszerűbb példa erre az, amikor két reaktáns van, és az egyik kiindulási koncentrációja a másikénak sokszorososa.

Ha pl. az A_1 és A_2 anyag reakcióját leíró sebességi egyenlet másodrendű a következők szerint:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2, \quad (3.79)$$

akkor könnyen belátható, hogy $c_2 = 100c_1$ esetben a reakció teljes végbemenetele esetén is csak 1 százaléknnyit változik az A_2 anyag koncentrációja. Mivel az időfüggő koncentrációmérések hibája kb. ebbe a nagyságrendbe esik, nem követünk el nagy hibát, ha c_2 -t állandónak tekintjük a reakció során. Ebből viszont az is következik, hogy akkor a $k' = kc_2$ szorzat is állandó. Írjuk ezt be a reakció sebességi egyenletébe:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k'c_1 \quad (3.80)$$

Látható, hogy ez már formailag azonos egy elsőrendű sebességi egyenlettel. A valódi elsőrendű reakcióktól azért mégis megkülönböztetjük, és *pszeudo-elsőrendű*¹ reakciónak nevezzük.

A pszeudo-elsőrendű sebességi együttható érdekes tulajdonsága, hogy annak mértékegysége nem s^{-1} , hanem a (3.79) sebességi egyenletnek és a kc_2 szorzatnak megfelelően $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$. Az egyenes vonalzóval végzett grafikus paraméterbecslések időszakában másodrendű reakciók sebességi együtthatójának meghatározására is fel szokták használni a pszeudo-elsőrendű körülmények között végzett kísérletek eredményeit. Ilyenkor a különböző c_2 koncentrációk estén mért kísérleti adatsorokból számított linearizált $(\ln c_1 - t)$ transzformáltakat rajzolták be egy-egy diagramba. Az elsőrendű reakciónál említett módon ezekből meghatározták a különböző adatsorokra illesztett egyenes meredekségét. Az így kapott pszeudo-elsőrendű sebességi

¹ A *ψευδο*- görög előtag, a jelentése: hamis, nem igazi.

együtthatókat a megfelelő c_2 koncentrációk függvényében ábrázolva egy újabb egyenes vonalzó illesztéssel egy origón átmenő egyenest rajzoltak ebbe a második diagramba. A $k' = kc_2$ összefüggésnek megfelelő illesztett egyenes meredeksége adta ki a k másodrendű sebességi együttható (grafikus) becslését.

Grafikus illesztések esetén természetesen nem igazán lehetett a sebességi együtthatók hibáját megbecsülni. Ha ugyanezeket az illesztéseket alkalmas statisztikai módszerrel, számítógéppel végeznénk, akkor kiszámíthatnánk a pszeudo-elsőrendű becslések hibáit is, majd azokat felhasználva a másodrendű sebességi együttható hibáját is. Ennek azonban két okból sem lenne értelme. Egyrészt a hibák torzulása miatt nem kapnánk megbízható eredményt, másrészt a kettős eljárás végén kapott eredmények statisztikai tulajdonságai (a becsült sebességi együtthatót leíró eloszlásfüggvény szabadsági fokainak száma) előnytelenek lennének. Ehelyett egyszerűbb, pontosabb és statisztikailag is előnyösebb mindkét koncentrációt mérni az idő függvényében, majd az összes mérési eredményre a másodrendű reakció (3.56) megoldásfüggvényét illeszteni, és annak paramétereként becsülni a másodrendű sebességi együtthatót és annak hibáját.

A pszeudo-rendű reakciók módszerét (elterjedt angol neve: *flooding* vagy *isolation*¹⁾ mindazonáltal szokás használni előzetes tájékozódásra ismeretlen kinetikájú reakciók tanulmányozásakor. Ha pl. két reaktáns esetén néhány ilyen kísérletből kiderül, hogy mindegyiknek a pszeudo-rendje 1, akkor méltán élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy a reakció másodrendű, és ennek megfelelően tervezett kísérletekkel meghatározhatjuk a másodrendű sebességi együtthatót is.

Feladatok

1. Egy analitikai módszerhez a B anyagot kvantitatíve le kell választani csapadék alakban. Az A anyag hozzáadásakor az $A + B \rightarrow$ csapadék reakció sebességi együtthatója $0,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ha megelégszünk 1% pontossággal (azaz elegendő a B anyag 99%-ának kiválása), mennyi ideig tart a csapadékkiválás az A anyag éppen sztöchiometrikus mennyiségének, illetve különböző mértékű feleslegének a B anyag oldatához keverését követően? (A számításokhoz feltételezzük, hogy a meghatározandó B anyag koncentrációja $0,05 \text{ mol/dm}^3$.)

Megoldás: A sztöchiometrikus elegy számításához induljunk ki a (3.35) megoldásfüggvényből, és írjuk be a koncentráció helyébe a c_0 századrészét:

$$\frac{c_0}{100} = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt}$$

Mindkét oldal reciprokát számítva egyszerű átrendezéssel kapjuk a megoldást a sztöchiometrikus mennyiség esetére:

¹ A *flooding* arra utal képszerűen, hogy a feleslegben lévő komponens „elárasztja” a reakcióelegyet, míg az *isolation* arra utal, hogy a kis koncentrációban lévő komponens a feleslegben lévőből „elszigetelve” viselkedik.

$$t = \frac{99}{c_0 k}.$$

Ha az A reagenst feleslegben adjuk, akkor a különböző kiindulási koncentrációkra kapott (3.54) egyenletből indulhatunk ki:

$$\frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}{c_{A,0}(c_{B,0} - x)} = kt$$

Helyettesítsük be a B koncentrációjába a $c_{B,0} - x = 0,01c_{B,0}$ kifejezést. Ennek az egyenletnek a megoldása $x = 0,99c_{B,0}$. A logaritmus alatti tört nevezőjében a $(c_{B,0} - x)$ helyére írjuk be a $0,01c_{B,0}$, a számlálójában pedig az x helyébe a $0,99c_{B,0}$ kifejezést:

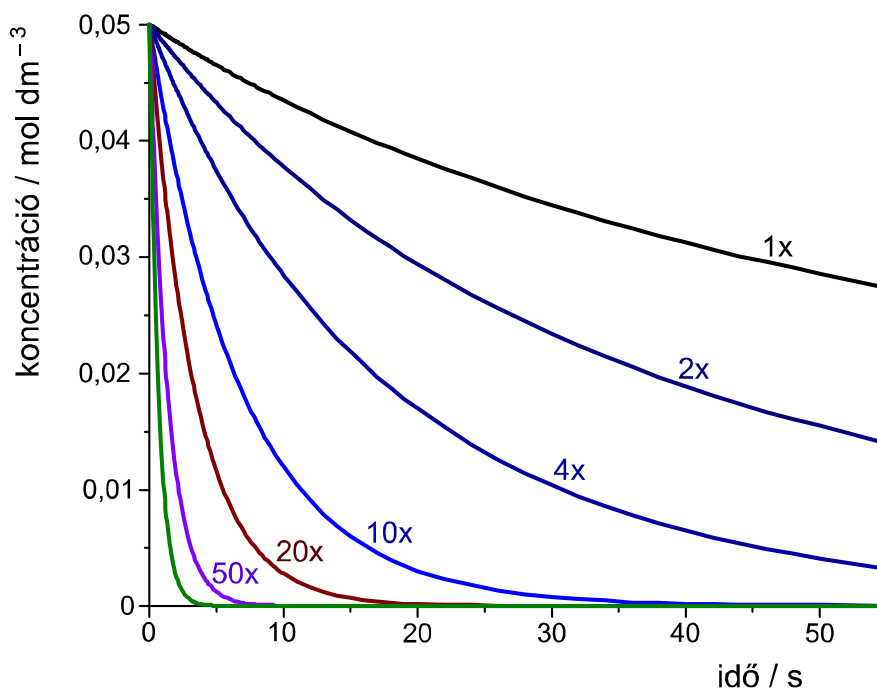
$$\frac{1}{(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \frac{c_{B,0}(c_{A,0} - 0,99c_{B,0})}{0,01c_{A,0}c_{B,0}} = kt$$

Átrendezés és egyszerűsítés után könnyen megkaphatjuk az alábbi eredményt:

$$t = \frac{1}{k(c_{A,0} - c_{B,0})} \ln \left(100 - 99 \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} \right)$$

A megfelelő arányok behelyettesítésével a következő táblázat adatait számíthatjuk ki:

A:B molarány	1	2	4	10	20	30	50	100
$c_{A,0}$ koncentráció	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2,5	5
$c_{B,0}$ 1%-ra csökkenéséig eltelt idő/s	6600	261,5	96,0	33,3	16,0	10,5	6,2	3,1



A (3.35), illetve a (3.57) megoldásfüggvényből könnyen számíthatjuk a B anyag koncentrációjának időbeli alakulását különböző kiindulási A felesleg esetén. A számításokat elvégezve a fenti ábrán látható koncentráció-idő függvényeket kapjuk.

Az A reagens mennyiségének arányát a B-hez képest a görbéken olvashatjuk, kivéve a bal szélső, zölddel jelölt, nem feliratozott görbén, amely 100-szoros feleslegnek felel meg. A táblázat adataiból azt is kiolvashatjuk, hogy amíg a sztöchiometrikus elegy reakciója 110 percig tart, addig az A reagenst 100-szoros feleslegben adagolva már 3,1 másodperc alatt lejátszódik a csapadékképződés.

Érdemes megjegyezni azt is, hogy kvantitatív csapadékleválasztás esetén a reagens feleslege nemcsak gyorsabb reakciót eredményez, hanem egyúttal az egyensúlyt is eltolja a csapadékkiválás irányába. Emiatt akkor is érdemes a reagenst feleslegben alkalmazni, ha a reakció ugyan elég gyors, de az oldhatósági szorzat nem elegendően kicsi.

4. Összetett reakciók kinetikája

A valóságban – természetben, ipari reaktorokban, laboratóriumi edényekben vagy a háztartásban – zajló kémiai folyamatok a legritkább esetben egyetlen elemi reakció, azaz egyetlen ütközés, illetve egyetlen átmeneti állapotú molekula létrejöttével játszódódnak le. A kémiai reakciók termékeit általában több elemi reakció eredményezi, amelyek valamilyen módon kapcsolódnak egymáshoz. Az adott folyamatban szereplő elemi reakciók összességét (valamint azok kapcsolódási módját) nevezzük az *összetett reakció mechanizmusának*.

A reakció mechanizmusát többféle módon is szemléltethetjük, de a reakciókinetikában leginkább az terjedt el, hogy az összetett reakció minden egyes elemi reakcióját sztöchiometriai egyenlet alakjában külön-külön felírjuk. A konkrét példák alapján könnyen belátható, hogy ez egyúttal tartalmazza a reakciók kapcsolódási módját is. Emellett használatosak még olyan „gráfszerű” szemléltető leírások is, amelyben nyilakkal kötünk össze reaktáncsoportokat, illetve termékcsoportokat, valamint olyanok is, amelyekben az egyes reaktánsokat a reakciót jelentő nyilakhoz kapcsolódó bemenő vonalak, illetve a termékeket kimenő vonalak végpontjain tüntetjük fel. Ez utóbbiakra is mutatunk példát a továbbiakban.

Fontos még megjegyezni, hogy nem mindig sikerül, illetve nem is mindig érdemes az összetett reakciókban szereplő minden elemi reakciót felderíteni. Ilyen esetben elemi reakciókra emlékeztető sztöchiometriai egyenleteket szokás felírni olyan módon, hogy azok sebességi egyenlete ugyanúgy tömeghatás-kinetika szerint legyen felírható, mintha elemi reakciók lennének. Az ilyen reakcióegyenletekkel megfogalmazott reakciólépést nem *elemi lépésnek*, hanem *mechanisztikus lépésnek* szokás nevezni. Az ilyen mechanisztikus lépésben nem csak első-, másod- és harmadrendű reakciók fordulhatnak elő (amik az uni-, bi- és termolekulás elemi lépéseket írják le), hanem tetszőleges részrendűek, beleértve a tört rendet és a negatív rendet is. Az is előfordul, hogy nyitott reaktorban lejátszódó reakciók esetén a reaktorba belépő, illetve onnan kilépő komponensáram is egy reakcióegyenletre emlékeztető folyamatként kerül leírásra. Ezeket az egyenleteket (nem kémiai) forrás, illetve nyelő néven szokás említeni. (Kémiai forrás egy anyag keletkezése, kémiai nyelő pedig egy anyag átalakulása.)

4.1. Elemi reakciók kapcsolódási lehetőségei

A mechanizmust alkotó elemi reakciók szerencsére csak kevés különböző kapcsolódási lehetőség szerint csatolódnak. A reakciók lejátszódhatnak *párhuzamosan*, azaz ugyanabból a reaktánsból kiindulva különböző termék képződésével; *sorozatosan*, azaz egymást követően, illetve

olyan módon, hogy ugyanaz a reakció mindkét irányban lejátszódhat, amely kapcsolódási módot *megfordítható* vagy *reverzibilis reakció* néven szokás említeni.

A *párhuzamos reakciókat* szokás még *elágazó* reakciónak, illetve *versengő* (vagy latin eredetű kifejezéssel *kompetitív*) reakcióknak is nevezni. Ez utóbbi elnevezés arra utal, hogy a két (vagy több) reakcióút „verseng” egymás közt a kiindulási anyag átalakításáért, eredete pedig az élettani folyamatokban előforduló reakciótípusok képszerű elnevezésére vezethető vissza. Legegyszerűbb példa erre egyazon reaktánsból két különböző termék keletkezése unimolekulás folyamatokban. Ha a kapcsolódás módját (az elágazást) kívánjuk szemléltetni, akkor ezt a következőképpen írhatjuk:



Ha csak a mechanizmus elemi lépéseit akarjuk szemléltetni, akkor felírhatjuk a (tipográfiai szempontból mindenképpen egyszerűbb) két külön reakcióegyenletet is:



Amint láthatjuk, ez is egyértelműen meghatározza a kapcsolódás módját; az A reaktánstól „ágazik el” a reakció a B és a C termék irányába.

Természetesen nem csak unimolekulás folyamatok lehetnek elágazók. Az alábbi példa egy bonyolultabb elágazó mechanizmust mutat be:



A *sorozatos reakciókat* szokás még *soros*, *egymást követő*, valamint *kaszkádk reakciónak*¹ is nevezni. Erre is a legegyszerűbb példa két unimolekulás folyamat „sorbakapcsolása”:



Ez egy olyan összetett reakciót jelent, amelyben az A reaktánsból egy B *átmeneti termék* vagy *tranziciens* keletkezik, majd abból keletkezik a C *végtermék*.

Ez a kapcsolódási mód is lehet természetesen bonyolultabb. Ha a legelső lépést követő további lépések nem unimolekulásak, akkor az adott reakcióban szereplő másik reaktáns(oka)t a reakciót jelölő nyílra szokás írni. Egy kissé bonyolultabb sorozatos reakció ezzel az írásmóddal lehet pl. a következő:

¹ A *kaszkádk* latin-olasz-francia eredetű szó, alapvetően vízesést jelent. Több további jelentése – így a reakciókinetikában használatos is – az *egymást követő*, többszörös vízesésből alakult ki.



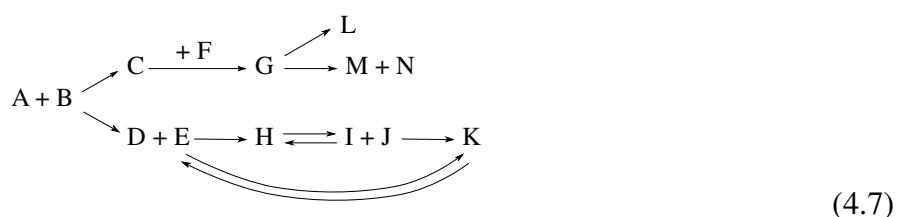
Ha valamely elemi lépésben két (vagy több) termék is van, azt ezzel a kapcsolódási szemléltetésmóddal már viszonylag bonyolult lenne leírni, ezért azt a kinetikai gyakorlatban általában az egyes reakciók külön sztöchiometriai egyenletként történő felírása helyettesíti. (A biokémiában gyakran egész reakcióhálózatok szemléltetése a cél, ezért ott valamilyen alkalmas gráfszerkesztéssel az ilyen eseteket is lerajzolják.)

A *reverzibilis reakció* néven emlegetett kapcsolódást szokás még *megfordíthatónak*, vagy *egyensúlyi* reakciónak is nevezni. Ez utóbbi elnevezés kissé félrevezető lehet, mert nem csak valódi egyensúlyra vezető reakciókra vonatkozhat, hanem minden olyanra, amely visszafelé is lejátszódhat, de nem feltétlenül vezet egyensúlyra, miközben az összetett reakció zajlik. A legegyszerűbb példa erre is az, amikor egy unimolekulás reakció mindkét irányban lejátszódhat:



Megjegyezzük, hogy a \rightleftharpoons jel használata az egyensúlyi reakciónál megszokott \rightleftharpoons helyett éppen arra utal, hogy a reakció nem szükségképpen vezet egyensúlyra az adott összetett reakció során, csak lejátszódhat mindkét irányban. Ebben az egyszerű esetben természetesen – ha elég hosszú ideig hagyjuk folyni a reakciót – előbb-utóbb eljut az egyensúlyig. A reverzibilis reakció is lehet ennél sokkal bonyolultabb, amire nyilván az olvasó is tud kiváló példákat írni.

A reakciómechanizmusok érdekessége még az, hogy bennük az elemi (vagy mechanisztikus) lépések elvileg tetszőleges módon kapcsolódhatnak egymáshoz. Erre példa lehet az alábbi lehetséges kapcsolódási hálózat:



4.2. Párhuzamos reakciók kinetikája

Első példaként tekintsük a legegyszerűbb esetet; amelyben egy kiindulási anyagból két unimolekulás reakcióban két különböző termék keletkezik:



Összetett reakciók sebességi egyenlete nem egyetlen közönséges differenciálegyenlet, hanem egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer. Minden komponensre felírjuk annak időbeli megváltozását, és minden olyan reakció, amelyben az adott komponens szerepel, az adott differenciálegyenlet egy tagjaként jelenik meg. Szokás továbbá – a termodinamikai jelölésmódhoz hasonlóan – a koncentrációkat az anyagok nevének szögletes zárójelbe tevésével jelölni. Ezt a jelölésmódot használva a fenti reakciómechanizmusra a következő három sebességi egyenletet írhatjuk fel:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] - k_2[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[A]\end{aligned}\tag{4.9}$$

Azt is észrevehetjük, hogy itt a bal oldalon minden időszerinti derivált előjele pozitív, ezért a jobb oldalon minden egyes tag előjele negatív, ha a megfelelő reakcióban fogy, illetve pozitív, ha keletkezik a szóban forgó komponens. Ezzel összhangban az első egyenlet azt fejezi ki, hogy az A komponens a k_1 sebességi együtthatóval jellemezhető reakciólépésben a saját koncentrációjával arányosan fogy, és a k_2 -vel jellemezhető lépésben is a saját koncentrációjával arányosan fogy. A B komponens a k_1 -gyel jellemezhető lépésben az A reaktáns koncentrációjával arányosan keletkezik, míg a C komponens a k_2 -vel jellemezhető lépésben ugyancsak az A reaktáns koncentrációjával arányosan keletkezik.

Észrevehetjük, hogy a három egyenletből álló közönséges differenciálegyenlet-rendszer megoldása igen egyszerű; azok egymástól függetlenül megoldhatók, a megoldásuk pedig visszavezethető az előzőekben leírt elsőrendű reakció sebességi egyenletének megoldására. Miután az első egyenletet átalakítjuk az egyszerűbb

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]\tag{4.10}$$

alakba, annak megoldását rögtön felírhatjuk az elsőrendű reakciók megoldásfüggvényének megfelelően. Ha a kezdeti feltételek szerint a $t = 0$ időpillanatban termék nem volt a reakcióelegyenben, csak az A komponens $[A]_0$ koncentrációban (azaz $[B]_0 = 0$ és $[C]_0 = 0$), akkor a megoldás [A]-ra:

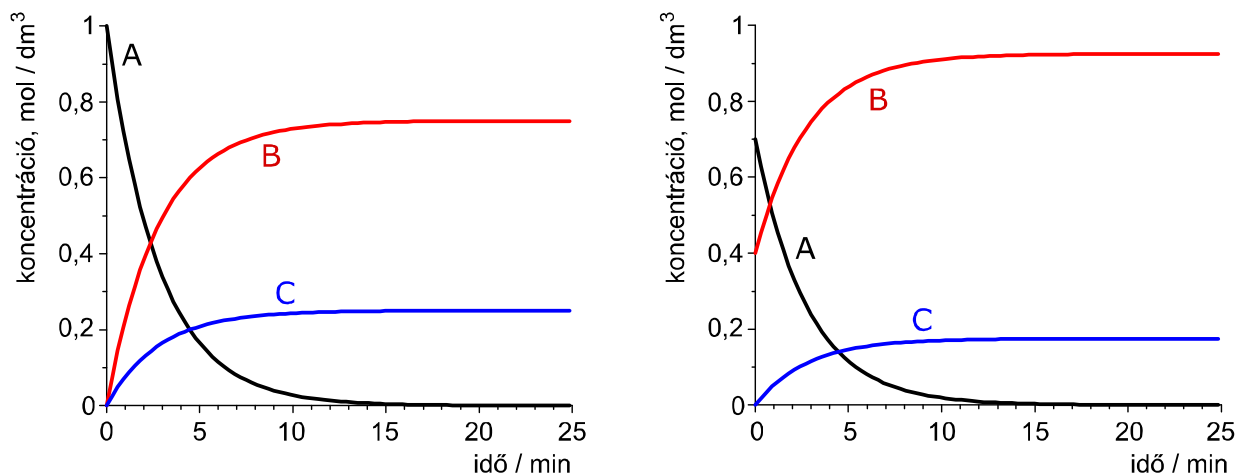
$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}\tag{4.11}$$

Ebből az ismert módon a sztöchiometria alapján egyszerűen kapjuk a termékek koncentrációját is. Ha meggondoljuk, hogy az A reaktánsból a sebességi egyenlet szerint mindig $k_1:k_2$ arányban keletkezik a B és a C termék, valamint azt, hogy minden mól A-ból egy mól termék keletkezik, akkor a másik két megoldásfüggvény csak a következő lehet:

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (4.12)$$

$$[C] = [A]_0 \frac{k_2}{(k_1+k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (4.13)$$

A $\frac{k_1}{(k_1+k_2)}$, illetve $\frac{k_2}{(k_1+k_2)}$ hányadosokat *elágazási aránynak* nevezzük. Az első azt mutatja meg, hogy milyen arányban keletkezik a termékek között a B, a második pedig azt, hogy milyen arányban keletkezik a C komponens.



4.1. ábra. Az $A \xrightarrow{k_1} B$ és $A \xrightarrow{k_2} C$ párhuzamos (elágazó) elemi lépésekből álló mechanizmus szerint lejátszódó reakció koncentráció–idő görbéi. A bal oldali diagramban a reakció elején a B és C termékek nincsenek jelen, a jobboldalin már kezdetben is van az A mellett B anyag is. Vegyük észre, hogy általában nem a $[B]/[C]$ koncentrációarány egyenlő a k_1/k_2 hányadossal, hanem az A és B komponens *reakció során keletkező* növekményeinek aránya.

A fenti eredményeket könnyen kiterjeszthetjük akárhány elágazást tartalmazó mechanizmusra, ha annak minden „ága” elsőrendű reakciólépés. Jelöljük az egyetlen reaktánst A-val, a termékeket pedig P_1, P_2, \dots, P_n -nel. Az n elágazást tartalmazó elágazó mechanizmus sebességi egyenletei:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2 + \dots + k_n)[A] \\ \frac{d[P_1]}{dt} &= k_1[A] \\ \frac{d[P_2]}{dt} &= k_2[A] \\ &\dots \\ \frac{d[P_n]}{dt} &= k_n[A] \end{aligned} \quad (4.14)$$

A megoldásfüggvények pedig az alábbiak:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 e^{-(k_1+k_2+\dots+k_n)t} \\ [P_1] &= [A]_0 \frac{k_1}{(k_1+k_2+\dots+k_n)} (1 - e^{-(k_1+k_2+\dots+k_n)t}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [P_2] &= [A]_0 \frac{k_2}{(k_1+k_2+\dots+k_n)} (1 - e^{-(k_1+k_2+\dots+k_n)t}) \\
 &\dots \\
 [P_n] &= [A]_0 \frac{k_n}{(k_1+k_2+\dots+k_n)} (1 - e^{-(k_1+k_2+\dots+k_n)t})
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

Az elágazási arányok ennek megfelelően az i -edik reakcióra vonatkoztatva $\frac{k_i}{(k_1+k_2+\dots+k_n)}$ alakban adhatók meg.

Az itt részletesen tárgyalt elsőrendű elágazó reakcióknál bonyolultabb mechanizmusok megoldása is hasonlóképpen történhet. Érdekes azonban megjegyezni, hogy nem minden reakció-mechanizmusnak létezik megoldása zárt alakban, vagy ahogy a reakciókinetikában szokás nevezni, nem mindegyiknek létezik *analitikus megoldása*. Ilyen esetben a kísérleti eredmények kiértékelése *numerikus integrálással* oldható meg, amiről a továbbiakban majd részletesen is szó lesz.

4.3. Sorozatos reakciók kinetikája

Sorozatos reakciók mechanizmusát is a fejezet elején már bemutatott egyszerű reakciók példáján vizsgáljuk. Idézzük fel a két egymást követő unimolekulás lépésből álló összetett reakció mechanizmusát:



Írjuk fel a sebességi egyenleteket mindhárom komponensre:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\
 \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] \\
 \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B]
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Látható, hogy ebben az esetben is anyagfajtánként egy-egy sebességi egyenletet írunk, és minden egyenlet jobb oldalán annyi tag van, ahány reakcióban az adott anyagfajta szerepel. A fogyást az adott reakcióban negatív, a keletkezést pozitív előjel jelöli. Az átalakulási sebesség mindig a megfelelő sebességi együtthatóval és a *kiindulási* anyagok koncentrációjával arányos.

Ennek a differenciálegyenlet-rendszernek a megoldása már nem annyira egyszerű, mint a hasonló lépésekből álló **elágazó reakció esetén volt – de nem is nagyon bonyolult. Látható, hogy az első** differenciálegyenlet itt is egyszerű; az elsőrendű reakció mintájára rögtön felírhatjuk annak partikuláris megoldását, kihasználva, hogy a $t = 0$ időpillanatban $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$ és $[C] = 0$:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \tag{4.18}$$

A második egyenlet megoldásához felhasználhatjuk ezt az eredményt a következőképpen. Írjuk be ezt a megoldásfüggvényt a B komponens sebességi egyenletébe:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \quad (4.19)$$

Ezt az egyenletet a matematikusok *elsőrendű inhomogén differenciálegyenletnek* hívják, aminek egyik megoldási lehetősége az ebből származtatható homogén differenciálegyenlet megoldása, majd az abban szereplő *konstans variálása*.

A megoldás menete a következő: először megoldjuk a megfelelő homogén differenciálegyenletet, amit a t -től függő jobboldali tag zérussal helyettesítésével kaphatunk:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[B] \quad (4.20)$$

Ennek általános megoldása ugyancsak ismerős az elsőrendű sebességi egyenlet megoldásából:

$$[B] = I e^{-k_2 t} \quad (4.21)$$

A következő lépés az I „konstans variálása”; feltételezzük, hogy I a t függvénye, és visszahelyettesítve azt az eredeti (inhomogén) egyenletbe, kifejezzük abból az I -től függő $[B]$ deriváltját. A behelyettesítés után a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{d(Ie^{-k_2 t})}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 I e^{-k_2 t} \quad (4.22)$$

A deriválást elvégezve ilyenkor el kell tűnnie az I függvénynek, csak a deriváltjának szabad megmaradni az egyenletben, amint ezt a deriválást elvégezve láthatjuk:

$$\frac{dI}{dt} e^{-k_2 t} - I k_2 e^{-k_2 t} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 I e^{-k_2 t} \quad (4.23)$$

A mindkét oldalon azonos tagok elhagyása, valamint rendezés után az I függvényre a következő differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{dI}{dt} = k_1[A]_0 e^{-(k_1 - k_2)t}, \quad (4.24)$$

aminek megoldása éppen az inhomogén egyenletben szereplő „konstans”:

$$I = \frac{k_1[A]_0}{-(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} \quad (4.25)$$

Helyettesítsük ezt vissza az inhomogén egyenlet (4.21) általános megoldásába, ekkor megkapjuk annak partikuláris megoldását:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{-(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} e^{-k_2 t} = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} \quad (4.26)$$

Végezetül ez utóbbinak és a homogén egyenlet általános megoldásának összege adja az eredeti (4.19) inhomogén differenciálegyenlet általános megoldását:

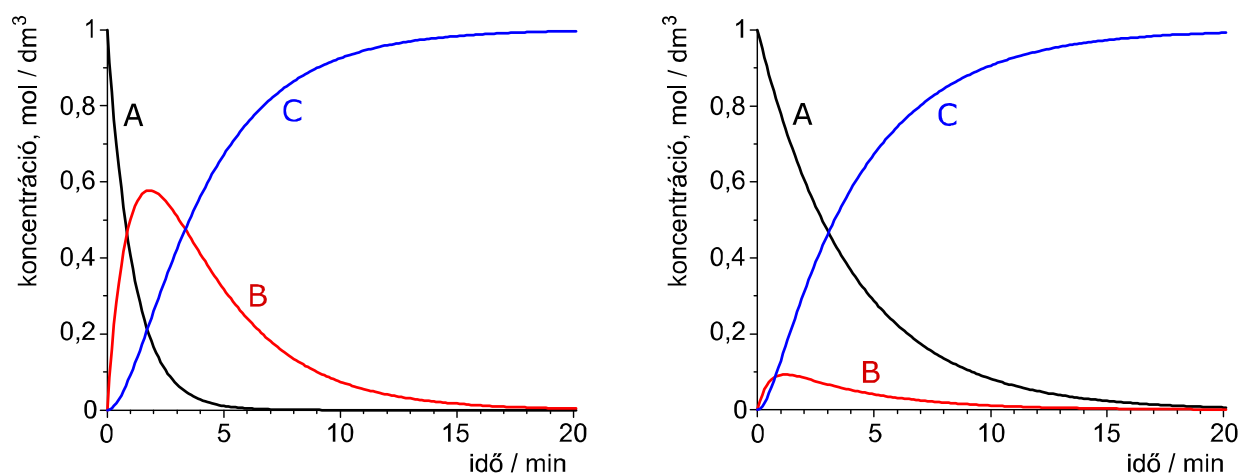
$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + I e^{-k_2 t} \quad (4.27)$$

Ebben a megoldásfüggvényben az I már konstans, amit meghatározva a kezdeti feltételekből megkaphatjuk a (4.19) partikuláris megoldását. Ehhez ugyancsak felhasználjuk azt a kezdeti feltételt, amely szerint $t = 0$ -nál $[B] = 0$, amiből adódik I ennek megfelelő értéke:

$$I = -\frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \quad (4.28)$$

Ezt a (4.27) egyenletbe visszahelyettesítve kapjuk a B köztitermék kezdeti feltételeinknek megfelelő időfüggő koncentrációját:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.29)$$



4.2. ábra. Az $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ sorozatos reakció koncentráció-idő görbéi, ha a reakció elején csak az A komponens van jelen. A bal oldali ábrán $k_1/k_2 = 3$, ezért a B köztitermék lassabban bomlik mint keletkezik, így jelentősen felhalmozódhat a reakció közben. A jobboldali ábrán $k_1/k_2 = 1/8$, így a B köztitermék csak kis mértékben halmozódik fel. A reakció közben mindig fennáll a sztöchiometriából fakadó $[A] + [B] + [C] = [A]_0$ egyenlőség.

A C végtermék időfüggő koncentrációját ebből a (4.16) sztöchiometriai egyenlet alapján már könnyen kifejezhetjük. Eszerint egy mól reaktáns átalakulásával csak egy mól köztitermék keletkezhet, amelynek egy mólja átalakulásával ugyancsak egy mól végtermék keletkezhet. Az anyagmennyiség megmaradása alapján a három komponens koncentrációjának összege – ha közben a térfogat nem változik – mindig azonos marad a kiindulási $[A]_0$ koncentrációval:

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (4.30)$$

Ebből következően tehát a végtermék koncentrációjának időfüggő alakja:

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} e^{-k_2 t} \right) \quad (4.31)$$

Érdemes megjegyezni, hogy tetszőleges számú elsőrendű reakció sorozatos kapcsolódása esetén is létezik zárt alakú (analitikus) megoldás, de ha a sorozatos reakciók között másodrendű is van, akkor általános esetben már nem létezik zárt alakú megoldás. Több elsőrendű reakcióból álló sorozatos mechanizmus megoldási módjára még visszatérünk a 4.5. alfejezetben.

4.4. Megfordítható reakciók kinetikája

Megfordítható reakciók mechanizmusát is elsőrendű elemi lépések példáján vizsgáljuk meg. A megfelelő sztöchiometriai séma a következő egyszerű alakban írható:



Írjuk fel a sebességi egyenleteket mindkét komponensre:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}[B] \end{aligned} \quad (4.33)$$

Oldjuk meg először a sebességi egyenleteket arra az esetre, amikor csak az egyik komponens (legyen ez az A) van jelen a reakcióelegyben a reakció indításakor; azaz amikor $t = 0$, $[A] = [A]_0$ és $[B] = 0$. A megoldáshoz ezúttal rögtön használjuk fel a kezdeti feltételeket. Mivel a reakció kezdetén a reakcióelegyben lévő $[A]_0$ anyagmennyiség vagy A anyagként marad, vagy átalakul B anyaggá, ezért a reakció során az anyagmennyiség megmaradása következtében a B anyag koncentrációja mindig kifejezhető $[B] = [A]_0 - [A]$ alakban. Írjuk be ezt az A komponens sebességi egyenletébe:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A]) \quad (4.34)$$

Erről az alakról könnyen beláthatjuk, hogy ez is egy elsőrendű inhomogén differenciálegyenlet, ezért megoldhatnánk a sorozatos reakciónál megismert konstansvariálás módszerével. Van azonban egy közvetlenebb megoldási módszer is. Rendezzük át az egyenletet:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0, \quad (4.35)$$

majd az így kapott alak jobb oldalának második tagját szorozzuk meg és osszuk is el $(k_1 + k_{-1})$ -el, és emeljük ki ezt a tényezőt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) \left([A] - \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \right) \quad (4.36)$$

Látható, hogy ez a differenciálegyenlet már szeparálható, és a szeparáció után egyszerű integrálokat kapunk mindkét oldalon:

$$\int \frac{1}{[A] - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0} d[A] = -\int (k_1 + k_{-1}) dt \quad (4.37)$$

A bal oldalon egyszerű törtfüggvény, a jobb oldalon pedig t nulladik hatványának primitív függvénye adja az általános megoldást:

$$\ln \left([A] - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0 \right) = -(k_1 + k_{-1})t + I \quad (4.38)$$

Az I integrációs állandó értéke egyszerűen adódik a $t = 0$ és $[A] = [A]_0$ kezdeti feltételek behelyettesítésével:

$$I = \ln \left([A]_0 - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0 \right) \quad (4.39)$$

Ezt visszahelyettesítve kapjuk a partikuláris megoldást (a logaritmusok különbségének helyébe egyből az argumentumok hányadosának logaritmusát írva):

$$\ln \frac{[A] - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0}{[A]_0 - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}[A]_0} = -(k_1 + k_{-1})t \quad (4.40)$$

Mindkét oldal inverz logaritmusát (azaz exponenciális függvényét) véve, kis átrendezéssel egy explicit alakhoz juthatunk:

$$[A] = [A]_0 \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} + [A]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t} - [A]_0 \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.41)$$

A jobb oldal második és harmadik tagjából kiemelhetünk $[A]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t}$ -t. A kiemelés után maradó $1 - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}$ kifejezést pedig $\frac{k_1+k_{-1}}{k_1+k_{-1}} - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}}$ átalakítás után visszaírva az egyszerűbb

$$[A] = [A]_0 \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} + [A]_0 \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.42)$$

formát kapjuk. Ez kiemelés után írható az alábbi kompakt alakba is:

$$[A] = \frac{[A]_0}{k_1+k_{-1}} (k_{-1} + k_1 e^{-(k_1+k_{-1})t}) \quad (4.43)$$

A B komponens időfüggését ezúttal is egyszerűen számíthatjuk a sztöchiometriából a korábban már felhasznált $[B] = [A]_0 - [A]$ összefüggés alapján. Behelyettesítés és kiemelések után egyszerűen adódik a

$$[B] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} - \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} \right) \quad (4.44)$$

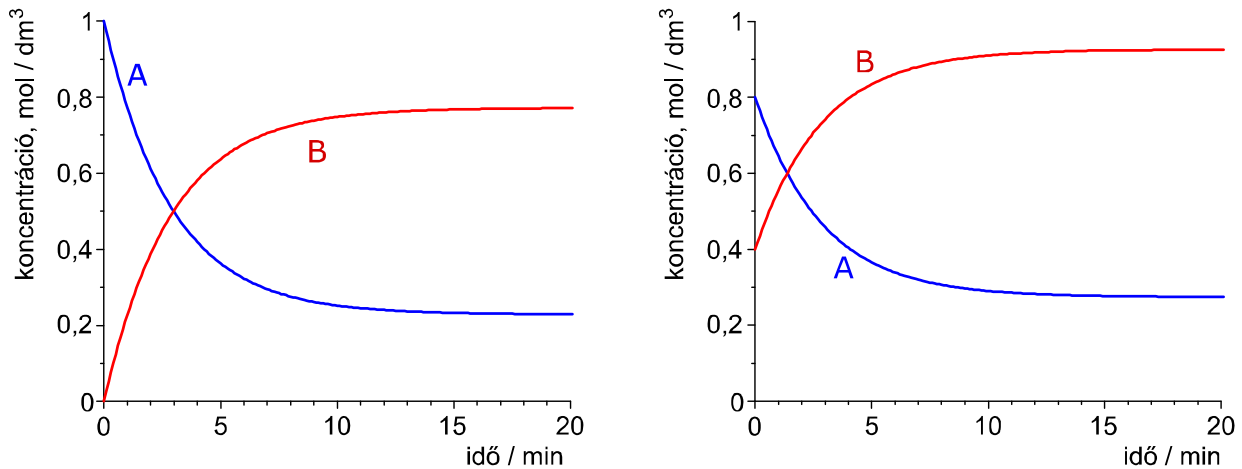
alak. Felismerve ismét, hogy az $1 - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}}$ helyébe $\frac{k_1+k_{-1}}{k_1+k_{-1}} - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}}$ -et írhatunk, a B komponens időfüggését is kompakt alakban írhatjuk fel:

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} (1 - e^{-(k_1+k_{-1})t}) \quad (4.45)$$

Ha az átrendezést kissé máshogy végezzük, akkor az alábbi alakra is juthatunk:

$$[B] = [A]_0 \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} - [A]_0 \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.46)$$

Ez a forma azért érdekes, mert a (4.42) függvénnyel – az A komponens időfüggő koncentrációjával – összehasonlítva azt láthatjuk, hogy amennyivel növekszik az A komponens koncentrációja, ugyanannyival csökken a B komponensé, és megfordítva. Ezt természetesen el is várjuk a megoldásfüggvényektől, de megnyugtató látni, hogy valóban tudják is.



4.3. ábra. Az $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ megfordítható reakció koncentráció-idő görbéi. A bal oldali ábrán a reakció elején csak az A komponens van jelen, míg a jobboldali ábrán mindkét komponens jelen van. A reakció közben mindig fennáll a sztöchiometriából fakadó $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$ egyenlőség, az egyensúly beállta után pedig a $K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ koncentrációarány.

A (4.32) összetett reakció egyensúlyra vezet, ezért a gyakorlatban ritkán fordul elő, hogy a reakció elején csak az egyik (a fenti számításokban az A) komponens lenne jelen a reakcióelegyenben. Sokkal életszerűbb ennél az a kezdeti feltétel, amely szerint $t = 0$ időpontban az A komponens koncentrációja $[A]_0$, a B komponensé pedig $[B]_0$, és egyik sem zérus. Amint látni fogjuk, ekkor sem bonyolultabb a megoldás menete. A sztöchiometria értelmében ugyanis mindig fennáll az $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$ egyenlőség, amiből a B komponens koncentrációja egyszerűen adódik: $[B] = [A]_0 + [B]_0 - [A]$. Ez csak annyiban bonyolítja a fenti megoldást, hogy az abban szereplő $[A]_0$ konstans helyére mindenhol $[A]_0 + [B]_0$ -t kell írni. Ennek megfelelően az új kezdeti feltételeknek eleget tevő sebességi egyenlet

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 + [B]_0 - [A]) \quad (4.47)$$

alakú, partikuláris megoldása pedig az analógia figyelembevételével

$$[A] = ([A]_0 + [B]_0) \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} + [A]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t} - ([A]_0 + [B]_0) \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t}. \quad (4.48)$$

Az előző megoldásnál alkalmazott átalakításokhoz hasonlókkal ezt is kompaktabb alakra hozhatjuk:

$$[A] = \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0) + \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.49)$$

Egyrészt látható, hogy ha ebben az általánosabb megoldásban a $[B]_0$ helyébe zérust írunk, visszakapjuk az ennek megfelelő előző megoldást. Másrészt ebből is hasonló alapon, a sztöchiometria felhasználásával lehet származtatni a B komponens koncentrációjának időfüggését:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0) - \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (4.50)$$

Érdeemes a megoldásoknak egy érdekes tulajdonságát is felderíteni. Egyensúlyi reakcióról lévén szó, kellően hosszú idő elteltével valóban kialakul az egyensúly, amikor a jobbról balra irányuló folyamat sebessége megegyezik a balról jobbra irányuló folyamatéval. Elsőrendű reakciók esetén ekkor felírható a $k_1[A]_\infty = k_{-1}[B]_\infty$ egyenlőség, amiből következik $[B]_\infty = [A]_\infty \frac{k_1}{k_{-1}}$. Írjuk be ezt az $[A]_0 + [B]_0 = [A]_\infty + [B]_\infty$ összefüggésbe. Látható, hogy a megoldásfüggvényekben szereplő konstans ezáltal egyszerűsödik:

$$\frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0) = \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} [A]_\infty \left(1 + \frac{k_1}{k_{-1}}\right) = \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} [A]_\infty \left(\frac{k_1+k_{-1}}{k_{-1}}\right) = [A]_\infty \quad (4.51)$$

Az A komponens koncentrációját megadó megoldásfüggvénybe beírva így az alábbi összefüggést kapjuk:

$$[A] = \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} + [A]_\infty \quad (4.52)$$

Hasonló eljárással kaphatjuk a B komponens megoldásfüggvényének azt az alakját, amiben a konstans $[B]_\infty$ -re cseréljük:

$$[B] = \frac{k_{-1}[B]_0 - k_1[A]_0}{k_1+k_{-1}} e^{-(k_1+k_{-1})t} + [B]_\infty \quad (4.53)$$

Mivel az egyensúlyi koncentráció megbízhatóbban és pontosabban mérhető, mint a reakció kiindulási koncentrációja, ezért ez az összefüggés gyakorlati szempontból nagyon hasznos.

4.5. Elsőrendű reakciólépésekből álló reakciómechanizmusok megoldása

Ha egy mechanizmusban csupa elsőrendű elemi (vagy mechanisztikus) lépés szerepel, akkor annak mindig létezik zárt alakú (analitikus) megoldása, amely mindig exponenciális függvények lineáris kombinációja. Az analitikus megoldás számítását általában két elterjedt módszerrel szokás végezni.

Az egyik módszer az operátorszámítást használja ki. Eszerint egy állandó együtthatós lineáris differenciálegyenlet az ún. *Laplace-transzformációval* átalakítható egy lineáris algebrai egyenletté.

Az operátorszámítást nem részletezve itt csak a módszer alapelvét írjuk le. A differenciálegyenlet mindkét oldalát Laplace-transzformációnak vetjük alá. A Laplace-transzformáció egy integrál-transzformáció, amely az időfüggő $c(t)$ függvényből a következő képlet alapján állítja elő annak az s változótól függő $C(s)$ Laplace-transzformáltját:

$$C(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} c(t) dt \quad (4.54)$$

Ezzel a transzformációval a lineáris differenciálegyenletből egy lineáris algebrai egyenletet kapunk, amely a $C(s)$ Laplace-transzformáltakat tartalmazza. A mechanizmusban szereplő összes komponensre felírt differenciálegyenlettel elvégezve a transzformációkat lineáris egyenletrendszert kapunk, amelynek megoldásai a $C(s)$ függvényeket adják. Ezek inverz Laplace-transzformációjával és a kezdeti értékek beírásával kapjuk az időfüggő $c(t)$ megoldásfüggvényeket. (Az inverz Laplace-transzformáció némileg bonyolultabb, komplex mennyiségeket is tartalmazó kifejezés.)

A Laplace- és inverz Laplace-transzformáció elvégzése meglehetősen összetett művelet, amelyek helyett korábban a transzformáltakat tartalmazó táblázatokat volt szokás használni. A 21. század elején azonban vannak olyan, szimbolikus számításokat elvégző programcsomagok, amelyek ezeket a transzformációkat, valamint a lineáris egyenletrendszer megoldását is egyszerű parancsok hatására elvégzik. Ilyenek pl. a Mathematica, a MathCad, vagy a Maple programcsomagok. Ezek segítségével egyszerűen kaphatunk analitikus megoldásokat nem túl bonyolult mechanizmusok esetén.

A másik módszer mátrixok és vektorok tulajdonságait használja ki. Ennek alapja ugyancsak az, hogy az elsőrendű lépésekből álló reakciómechanizmusok megoldása mindig exponenciális függvények lineárkombinációja. A módszer leírását a korábban tárgyalt két elsőrendű lépésből álló sorozatos reakció példáján mutatjuk be:



Írjuk fel a sebességi egyenleteket mindhárom komponensre az alábbi alakban:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + 0[B] + 0[C] \\ \frac{d[B]}{dt} &= +k_1[A] - k_2[B] + 0[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= +0[A] + k_2[B] + 0[C] \end{aligned} \quad (4.56)$$

Az egyenletekből látható, hogy azok felírhatók mátrix-vektor alakban:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}, \frac{d[B]}{dt}, \frac{d[C]}{dt} \right) = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ +k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & -k_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix} \quad (4.57)$$

A bal oldalon a koncentrációk időszerinti deriváltjának sorvektora szerepel (ami azonos a koncentrációvektor deriváltjával). A jobb oldal első tényezője az ún. *kinetikai mátrix*, amely a differenciálegyenlet-rendszer együtthatóit tartalmazza, amit meg kell szorozni a koncentráció oszlopvektorával. Ismét csak a számítási módszer részleteinek ismertetése nélkül írjuk le itt a megoldás elvét. Az általános egyenletet írjuk fel az n elemű \underline{c} koncentrációvektor és az $n \times n$ -es \mathbf{K} kinetikai mátrix segítségével a következőképpen:

$$\frac{d}{dt} \underline{c} = \mathbf{K} \underline{c} \quad (4.58)$$

Első lépésben megoldjuk a \mathbf{K} mátrix alábbi sajátérték-sajátvektor-egyenletét:

$$(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{I}) \underline{r} = 0 \quad (4.59)$$

(A képletben λ a sajátérték, \underline{r} a sajátvektor, \mathbf{I} pedig egy egységmátrix, aminek minden eleme zérus, kivéve a főátlójában lévő 1-eseket.) Az n darab sajátértékből mindegyik λ_i -hez tartozik egy \underline{r}_i sajátvektor. A sajátvektorok konstansszorosai is sajátvektorok, ezért a differenciálegyenlet általános megoldásait

$$\underline{x}_i = \underline{r}_i e^{\lambda_i t} \quad (4.60)$$

alakban keressük – mivel tudjuk, hogy a megoldások exponenciális függvények lineárkombinációi. A sajátvektorok bármely lineárkombinációja is kielégíti a sajátérték-sajátvektor egyenletet. Az adott $c(t=0)$ kezdeti feltételeknek megfelelő $c(t)$ koncentrációfüggvényeket, a differenciálegyenlet-rendszer partikuláris megoldásait ennek megfelelően akkor kapjuk meg, ha a lineárkombinációk éppen kielégítik a kezdeti feltételeket. Ezen feltételeket tartalmazó egyenletrendszer megoldásából számíthatók a keresett lineárkombinációs együtthatók.

Az itt vázolt számítások elvégzése ugyan meglehetősen összetett művelet, de az előbb említett szimbolikus számításokat elvégző programcsomagok a kívánt számításokat egyszerű parancsok hatására elvégzik. Ehhez elegendő megadni a \mathbf{K} mátrixot, valamint a kezdeti feltételeket tartalmazó koncentrációvektort.

A fenti két módszer ugyan nagyon hatékony, de kellően bonyolult mechanizmusok esetén egyrészt nem mindig adnak közvetlenül eredményt a szimbolikus számításokat végző programcsomagok sem, másrészt bonyolult mechanizmusok explicit megoldásfüggvénye gyakran már átláthatatlanul bonyolult lehet. Ha a mechanizmus nem csak elsőrendű lépéseket tartalmaz, akkor már viszonylag kis bonyolultság esetén sem létezik analitikus megoldása. Mindezek miatt gyakran indokolt az analitikus megoldás helyett közelítő megoldások keresése numerikus módszerekkel. Ennek két módszerét ismertetjük a továbbiakban.

4.6. Kvázistacionárius komponensek feltételezése

Minél bonyolultabb egy differenciálegyenlet-rendszer, annál nehezebb a megoldása is. Ha valamiképpen egyszerűsíteni tudunk a kinetikai egyenletrendszeren, annak könnyebb lesz a megoldása. Ezen a felismerésen alapult a történetileg legelőször kialakult, de napjainkban is hatékonyan használható *kvázistacionárius közelítés* módszere, aminek angol neve *quasi-steady-state approximation*, vagy szokásos rövidítéssel QSSA¹. A módszer alkalmazása során azt feltételezzük, hogy egyes – kis mennyiségben előforduló, erősen reaktív – köztitermékek koncentrációja a reakció során közel állandónak tekinthető. (Ilyen pl. a legtöbb gyök.)

A közelítést az egyszerűség kedvéért egy konkrét reakciómechanizmuson mutatjuk be, amelyik a kémiai gyakorlatban sokszor előfordul. A reakció bruttó egyenlete a következő:



A C komponens kihagyását az egyenletből az indokolja, hogy a reakció mechanizmusában szerepel egy köztitermék is, amely az A és B komponensekből képződik megfordítható reakcióban, és a D komponenssel reagálva vezet el az E végtermékhez. A reakció mechanizmusa tehát a következőképpen írható:



A mechanizmushoz tartozó kinetikai egyenleteket a korábban megismert szabályok alapján írhatjuk fel:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A][B] + k_1[C] \\ \frac{d[B]}{dt} &= -k_1[A][B] + k_1[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C][D] \\ \frac{d[D]}{dt} &= -k_1[C][D] \\ \frac{d[E]}{dt} &= k_2[C][D] \end{aligned} \quad (4.64)$$

Amennyiben a C köztiterméről azt feltételezzük, hogy a koncentrációja nem változik az időben, akkor egyrészt tudnunk kell, hogy ez a reakció elején – amíg a reakcióelegyben csak az A, B és D reaktánsok voltak jelen – nyilván nem lehet igaz, csak valamely t' idő eltelte után. Ez az állapot pl.

¹ A módszert – különösen Európában – szokás még Bodenstein-elvnek is nevezni. Max Ernst August Bodenstein német kémikus (1871–1942) volt az első, aki 1913-ban javasolta a kinetikai egyenletek egyszerűsítését, feltételezve egyes köztitermékek koncentrációjának állandóságát a reakció során.

úgy alakulhat ki, hogy a C komponens viszonylag lassan képződik, de igen gyorsan elreagál, így a t' idő eltelte után annak *képződési és bomlási sebessége közelítőleg megegyezik*, azaz felírhatjuk rá a

$$k_1[A][B] \cong k_{-1}[C] + k_2[C][D] \quad (4.65)$$

egyenlőséget. Ezt az egyenletet nevezzük kvázistacionárius feltételezésnek.

A feltételezés egyúttal azt is jelenti, hogy a (4.64) mechanizmusban a $\frac{d[C]}{dt}$ -re felírt differenciálegyenletet lecserélhetjük a (4.65) algebrai egyenletre, mivel az a kvázistacionárius feltétel érvényessége esetén minden információt tartalmaz, amit a differenciálegyenlet. Ezzel az eredeti mechanizmus differenciálegyenlet-rendszere helyett egy egyszerűbb, könnyebben megoldható ún. *csatolt differenciál-algebrai egyenletrendszert* kapunk. Jelen példánkban pl. a (4.65) algebrai egyenletből kifejezhetjük a C komponens koncentrációját az A, B és D koncentrációk függvényében:

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[D]} \quad (4.66)$$

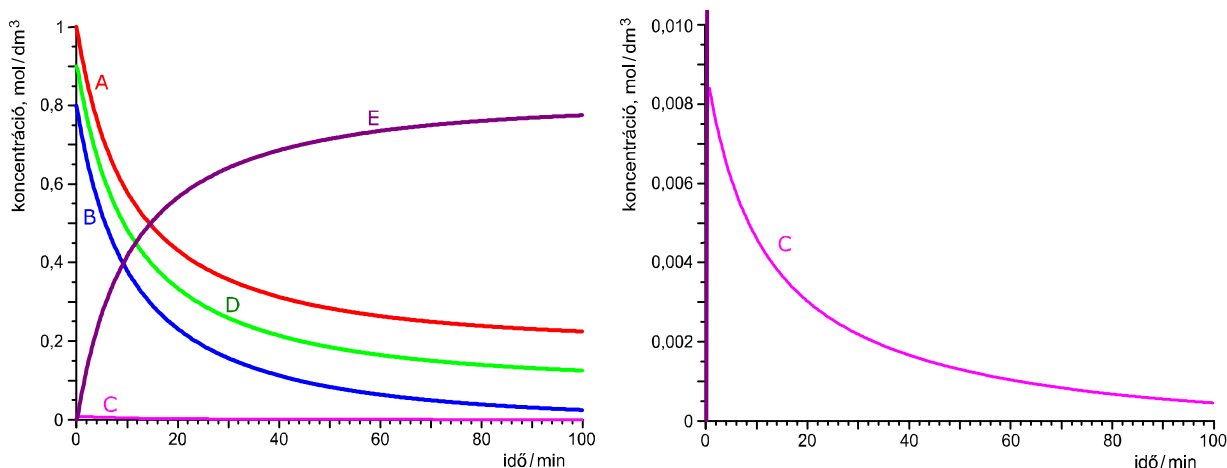
Ezt behelyettesítve a többi differenciálegyenletbe, azokban már nem szerepel a C komponens koncentrációja, így a megoldásuk is egyszerűbb lesz. Azt is észrevehetjük, hogy ha csak az E termék képződési sebessége érdekel minket, akkor azt könnyen megkaphatjuk [C] fenti kifejezését behelyettesítve a (4.64) mechanizmus utolsó differenciálegyenletébe:

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2 \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[D]} [D] = \frac{k_1[A][B]}{1 + k_{-1}/k_2[D]} \quad (4.67)$$

A kvázistacionárius közelítés alkalmazásának ez utóbbi kifejezés tanúsága szerint van egy érdekes következménye: az E komponens keletkezési sebességét mérve az A, B és D kiindulási anyagok koncentrációjának függvényében meghatározhatjuk a k_1 sebességi együtthatót, de a k_2 -t és a k_{-1} -et külön-külön nem, csak azok hányadosát. Azokat külön-külön csak akkor kaphatnánk meg, ha a közelítést nem alkalmaznánk, és mérnénk a C komponens aktuális koncentrációját is.

Van még egy érdekessége is a kvázistacionárius közelítésnek – amiből ugyancsak kitűnik, hogy az legfeljebb közelítés lehet. A (4.66) kifejezés alapján ki tudjuk számítani a C komponens koncentrációjának változását az idő szerint:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{k_1[A][B]}{1 + k_{-1}/k_2[D]} \right) \quad (4.68)$$



4.4. ábra. Kvázistacionárius közelítés alkalmazhatósága az $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ és $C + D \xrightarrow{k_2} E$ lépéseket tartalmazó összetett reakcióra. A bal oldali diagram az összes komponens koncentrációjának időbeli alakulását mutatja. Látható, hogy a reaktánsok és a végtermék koncentrációi a C intermedierhez képest nagy mértékben változnak. A jobb oldali diagram ugyanezt mutatja 100-szorosra megnövelt koncentrációszállán. Ezen jól látható, hogy a kvázistacionáriusként kezelhető C intermedier koncentrációja egyáltalán nem állandó az idő függvényében. Ahhoz viszont, hogy az A és B reaktánsokból keletkező intermedier az E végtermék nagy sebességű képződéséhez hozzájáruljon, arra van szükség, hogy mind képződési, mind átalakulási sebessége nagy (a többi komponensével összemérhető) legyen. Kis koncentrációjának éppen az az oka, hogy a keletkezési és átalakulási sebessége között kicsi a különbség, ezért alkalmazható rá a (4.65) kvázistacionárius közelítés. Az ábrán látható reakció esetén $k_1 = 0,1 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$, $k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$ és $k_2 = 10 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$. Úgy is fogalmazhatunk, hogy a C intermedier koncentrációja erősen csatolódik a reaktánsok és a termék (nem kvázistacionárius) koncentrációjához.

Összefoglalva: egy kvázistacionárius komponens feltételezésének alapja az adott komponens reakcióinak nagy mértékben különböző sebessége. Minden kvázistacionárius komponens a kinetikai differenciálegyenletek közül egyik helyett algebrai egyenletet eredményez, egyszerűsítve az így kapott csatolt differenciál-algebrai egyenletrendszer megoldását. Több kvázistacionárius komponens is lehetséges egy reakciómechanizmusban. Ilyenkor szerencsés esetben a kvázistacionárius komponensek állandónak feltételezett koncentrációját az algebrai egyenletrendszer megoldásaként megkaphatjuk. Ezeket behelyettesítve a megmaradó differenciálegyenletekbe azok megoldása egyszerűbb lesz. Általában egyszerűsödik a végtermék keletkezési sebességét leíró kifejezés is.

4.7. Gyors előegyensúly feltételezése

A (4.62)–(4.63) egyenletek szerinti mechanizmus másképpen is egyszerűsíthető. Ha az első két lépés sebessége lényegesen nagyobb, mint a harmadik lépésé, akkor azt feltételezhetjük, hogy a (4.62) egyenlet szerint gyorsan kialakul egy egyensúly, amely a reakció során mindvégig fennáll. Ha az $A + B \rightleftharpoons C$ egyensúly mindig fennáll, akkor a

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} \quad (4.69)$$

egyensúlyi állandóból bármely időpillanatban kiszámíthatjuk a $[C] = K[A][B]$ koncentrációt. Ezt behelyettesíthetjük a (4.64) mechanizmus utolsó differenciálegyenletébe, amiből megkapjuk a termékképződés sebességét:

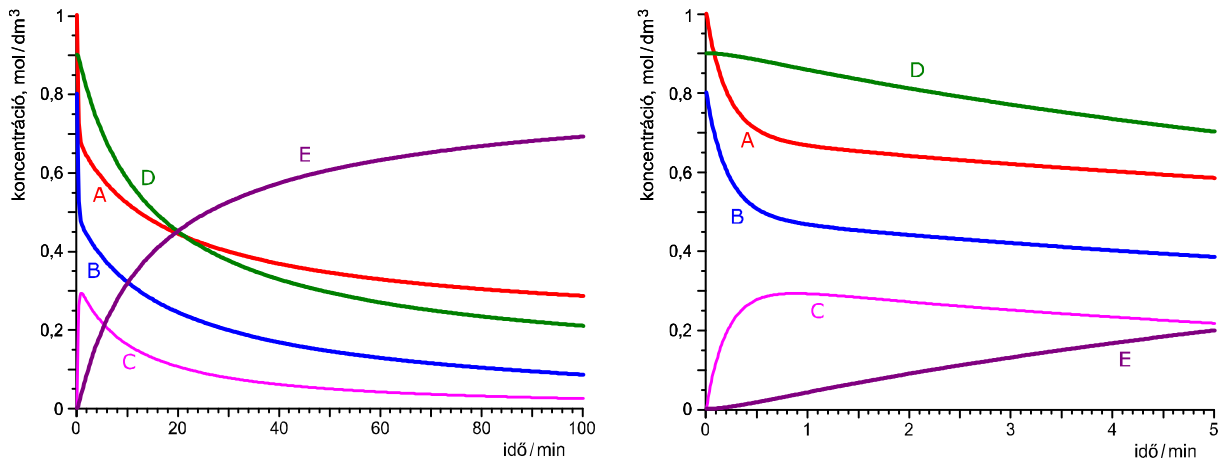
$$\frac{d[E]}{dt} = k_2[C][D] = k_2K[A][B][D] \quad (4.70)$$

Amint látható, ez a kifejezés egy harmadrendű kinetikai egyenlethez vezet, amelynek sebességi együtthatója a k_2K szorzat. A k_2 sebességi együtthatót ebben az esetben csak akkor tudjuk meghatározni, ha a (4.62) egyenlet szerinti reakció K egyensúlyi állandóját független mérésből ismerjük, egyébként – a kinetikai adatok ismeretében – csak a k_2K szorzat meghatározható.

Fontos megjegyezni, hogy a kvázistacionárius feltételezés nem azonos az előegyensúly feltételezésével. Példánkban a kvázistacionaritás feltételezése a C komponensre akkor érvényes, ha teljesül a (4.65) közelítés (a megengedett hibahatáron belül), ez azonban nem garantálja azt, hogy egyúttal mindig fennáll a (4.62) egyenlet által megfogalmazott megfordítható reakció egyensúlya is. Mivel az $[A]$, $[B]$ és $[D]$ koncentrációk időfüggők, könnyen belátható, hogy a C komponens belőlük számítható koncentrációváltozása nem lesz zérus – ami ellentmondani látszik a kvázistacionárius feltételezésnek. Ez az egyik oka annak is, hogy a kvázistacionaritást megfogalmazó (4.65) egyenletet éppen az ott szereplő alakban írtuk fel. Van annak azonban egy másik oka is; nevezetesen az, ami a közelítés pontosságára vonatkozik. Sok helyen olvasható ugyanis a (4.65) kvázistacionárius feltétel helyett a formailag azzal (majdnem) egyenértékű következő alak:

$$k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C][D] \cong 0 \quad (4.71)$$

Könnyen beláthatjuk azonban, hogy ez a forma félrevezető. Míg a közelítés a (4.65) alakban úgy értelmezhető, hogy a bal oldalán szereplő képződési sebesség és a jobb oldalán szereplő bomlási sebesség különbsége magukhoz a sebességekhez képest elhanyagolható, addig a (4.71) alakban a bal oldal eltérését a zérustól nem tudjuk mihez viszonyítani, így a közelítés jogosultságát nehezen fogalmazhatjuk meg. Ennek megfelelően ebben a könyvben a kvázistacionaritást a továbbiakban mindig a keletkezési és bomlási sebességek közelítő egyenlőségével fogalmazzuk meg. A kvázistacionárius feltételezés hasznosságára a láncreakciók tárgyalásánál bemutatott HBr képződés példáján még visszatérünk.



4.5. ábra. Gyors előegyensúly az $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ és $C + D \xrightarrow{k_2} E$ lépéseket tartalmazó összetett reakció esetén. A bal oldali diagramban azt láthatjuk, hogy az A, B és C komponensek között nagyon gyorsan kialakul az egyensúly, és ezt követően koncentrációik a (4.69) feltétel szerint alakulnak. A jobb oldali diagram 20-szorosra nagyított időskáláján az látható, hogy az egyensúly 1 percnél kialakul, miközben a teljes reakció lejátszódása 100 percnél is jóval tovább tart. Az ábrán látható reakció sebességi együtthatói: $k_1 = 2 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$, $k_{-1} = 2 \text{ min}^{-1}$ és $k_2 = 0,2 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$.

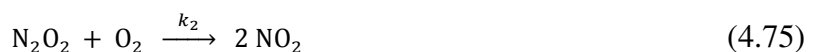
Egyik legelső felderített példa a gyors előegyensúlyra, mint a termolekulás elemi reakció alternatívájára a nitrogén-monoxid oxidációja nitrogén-dioxiddá. A bruttó reakció egyenlete a következő:



Kinetikai kísérleti adatok tanúsága szerint a reakció harmadrendű, azaz a termék keletkezésének sebessége az alábbi alakban írható:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (4.73)$$

A kísérletek tanúsága szerint azonban a reakció sebessége *csökken* a hőmérséklet emelkedésével, pedig a reakció amúgy sem gyors. A sebességi együttható hőmérsékletfüggése alapján – akár az Arrhenius, akár a kiterjesztett Arrhenius kifejezést tekintjük – azt várhatnánk, hogy az abban szereplő aktiválási energia negatív. A negatív aktiválási energia egyrészt elemi reakciókra nem igazán értelmezhető, másrészt zérushoz közeli aktiválási energia azt eredményezné, hogy a reakció az ütközések sebességével, azaz nagyon gyorsan játszódjon le. Mindezek alapján a reakciónak összetett mechanizmusának kell lennie, és a szokatlan hőmérsékletfüggést is meg kell magyarázni. Mindkét elvárásnak megfelel a következő mechanizmus:



Alkalmazzuk a gyors előegyensúly feltételeit, azaz tegyük fel, hogy $k_1 \gg k_2$ és $k_{-1} \gg k_2[\text{O}_2]$. Ekkor a

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} \quad (4.76)$$

egyensúlyi állandóból kifejezhetjük az N_2O_2 közttermék koncentrációját:

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}_2]^2 \quad (4.77)$$

Helyettesítsük ezt be a végtermék NO_2 sebességi egyenletébe, amit a fenti mechanizmus alapján írhatunk fel:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = k_2K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (4.78)$$

Látható, hogy ez az eredmény azonos a kísérletileg kapott (4.73) kifejezéssel, csak az abban szereplő k -ról tudjuk, hogy az éppen a k_2K szorzat. Ez egyúttal segít megmagyarázni a szokatlan hőmérsékletfüggést is. Az (4.74) előegyensúly ugyanis exoterm folyamat. Erről termodinamikai ismereteink alapján tudjuk, hogy az egyensúlyi állandó a hőmérséklet emelkedésével csökken. A kis aktiválási energiájú (4.75) reakció sebességi együtthatója kevésbé nő a hőmérséklet emelkedésével, mint amennyivel a nagyobb reakcióhőjű előegyensúlyi reakció egyensúlyi állandója csökken, ezért a k_2K szorzat a hőmérséklet emelkedésével csökken. Ebből adódik a látszólagos negatív aktiválási energia. (Aminek az is a tanulsága, hogy negatív aktiválási energia esetén eleve összetett reakció-mechanizmusra kell gyanakodnunk.)

4.8. Sebességmeghatározó lépés feltételezése

Az előző példában, ahol gyors előegyensúlyt feltételeztünk, egyúttal arra a következtetésre is juthatunk, hogy a feltételeknek megfelelő esetben a sebességmeghatározó lépés a (4.62)–(4.63) egyenletek szerinti mechanizmus harmadik, (4.63) egyenlet szerinti reakciója, mivel csak annak sebességi együtthatója szerepel a termék keletkezését leíró (4.70) kifejezésben.

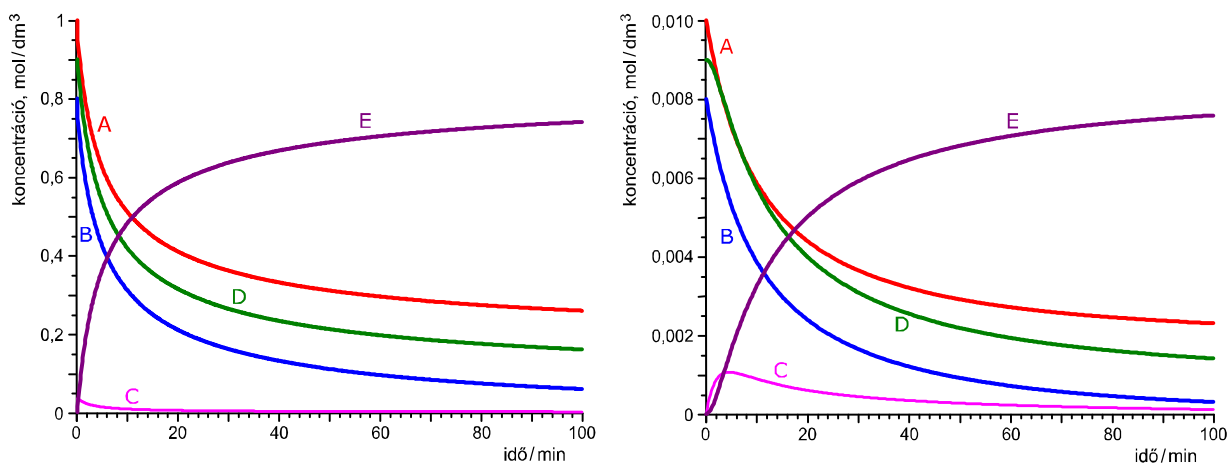
Ezt a következtetést a (4.67) kvázistacionárius feltételezéssel kapott termékkeletkezési sebesség alapján általánosabb formában is levonhatjuk, nemcsak akkor, ha valóban beáll az előegyensúly. Ha ugyanis annak nevezőjében $k_{-1} \gg k_2[\text{D}]$ (az előegyensúly *egyik* feltétele), akkor k_{-1} mellett a $k_2[\text{D}]$ tag elhanyagolható, így ugyanahhoz az összefüggéshez jutunk:

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{A}][\text{B}][\text{D}]}{k_{-1} + k_2[\text{D}]} \cong k_1 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{A}][\text{B}][\text{D}] = k_2K [\text{A}][\text{B}][\text{D}] \quad (4.79)$$

Ha a helyzet fordított, azaz $k_{-1} \ll k_2[\text{D}]$, akkor a $k_2[\text{D}]$ tag mellett k_{-1} lesz elhanyagolható:

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{A}][\text{B}][\text{D}]}{k_{-1} + k_2[\text{D}]} \cong \frac{k_1k_2[\text{A}][\text{B}][\text{D}]}{k_2[\text{D}]} = k_1 [\text{A}][\text{B}] , \quad (4.80)$$

ami azt jelenti, hogy a sebességmeghatározó lépés a C közttermék keletkezése, a reakció pedig (a kvázistacionárius C komponens feltételezésének figyelembevételével) másodrendű. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a kinetikai kísérleti adatokból csak a k_1 sebességi együttható határozható meg.



4.6. ábra. Sebességmeghatározó lépések szemléltetése az $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ és $C + D \xrightarrow{k_2} E$ mechanizmus szerint lejátszódó összetett reakció esetén. A bal oldali diagramnak megfelelő reakcióban a sebességi együtthatók értékei a következők: $k_1 = 10 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$, $k_{-1} = 200 \text{ min}^{-1}$ és $k_2 = 5 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$, azaz teljesül a $k_{-1} \gg k_2 [D]$ feltétel. Ennek megfelelően a 3. reakciólépés (E képződése) a sebességmeghatározó, a reakció pedig jó közelítéssel harmadrendű. (Észrevehetjük azt is, hogy itt az előegyensúly valóban nem áll fenn, mivel k_1 és k_2 összemérhetők.) A jobb oldali diagramban a reakció sebességi együtthatói: $k_1 = 0,1 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$, $k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$ és $k_2 = 0,5 \text{ dm}^3/(\text{mol min})$, azaz itt a $k_{-1} \ll k_2 [D]$ feltétel teljesül. Ennek megfelelően az 1. reakciólépés (C képződése) a sebességmeghatározó, a reakció pedig jó közelítéssel másodrendű. (Az előegyensúly ebben az esetben sem áll fenn, mivel k_1 és k_2 itt sem különbözik nagyon.)

A fenti példákból fontos következtetéseket vonhatunk le a reakciókinetikai kísérletek eredményének és a reakciómechanizmusnak a viszonyára vonatkozóan. Láthattuk, hogy bizonyos körülmények között a kísérleti eredmények magyarázhatók másodrendű kinetikával, más körülmények között pedig – ugyanarra a reakcióra – harmadrendű kinetikával. Ebből azonban nem szabad arra következtetni, hogy a reakció másod-, vagy harmadrendű elemi reakció lenne. Mivel a másodrendű kinetikai kifejezés nem tartalmazza a D reaktáns koncentrációját, eleve gyanús lehet, hogy a reakció összetett, és a mechanizmusa bonyolultabb, mint egy elemi reakció. A harmadrendű kifejezés esetén nem utal hasonló támpont az összetett mechanizmusra, legfeljebb az okozhat problémát, ha a reakció gyors, miközben tudjuk, hogy a harmadrendű elemi reakciók (a termolekulás reakciók) valószínűsége kicsi, különösen gázfázisban. Amennyiben összetett reakcióra gyanakszunk, további kinetikai vizsgálatokra van szükség, amelyben addig nem detektált köztitermékeket keresünk, illetve az előegyensúly mechanizmusra hozott példa tanulságaként a reakció egyéb (pl. termodinamikai) tulajdonságait is figyelembe vesszük. Azt az általános következtetést is levonhatjuk, hogy egy adott reakció mechanizmusát „bizonyítani” nem lehet, legfeljebb azt, hogy összhangban van az ismert kísérleti eredményekkel. Amennyiben ez így van, akkor joggal feltételezhetjük, hogy az adott mechanizmus – mint modell – leírja a reakció ismert viselkedését, ezért elfogadhatjuk azt érvényesnek. Nem meglepő azonban, ha további, részletesebb vizsgálatok eredményei a reakcióra bonyolultabb modelleket tesznek szükségessé.

4.9. Numerikus integrálás és reakciókinetikai integrátorok alkalmazása

Amint azt a harmadrendű sebességi egyenletek megoldásának leírásánál is említettük, nem mindig létezik explicit (analitikus) megoldásfüggvény, illetve van olyan eset is, amikor már implicit megoldást sem találunk, ami elemi függvényekkel kifejezhető lenne. Összetett reakciók esetén pedig ez már inkább a tipikus eset. Az is előfordul, hogy ugyan létezik egy ismert függvényekkel megadható megoldás, de az annyira bonyolult (pl. több oldal szükséges a leírásához), hogy nem célszerű azzal számításokat végezni. Természetesen ilyenkor is szükség van a sebességi egyenletek megoldására, és azokból a reakcióban résztvevő komponensek koncentrációinak számítására az idő függvényében. Ilyen esetekben az analitikus (szimbolikus) megoldás helyett annak közelítését számítjuk ki megfelelő numerikus módszerek alkalmazásával.

Az eljárást egy egyszerű példán mutatjuk be, ami könnyen kiterjeszthető bonyolultabb esetekre is. Legyen a megoldandó differenciálegyenletünk

$$\frac{dc(t)}{dt} = f(c(t)) \quad (4.81)$$

(A jobb oldalon szereplő $f(c)$ derivált is az idő függvénye, mivel a c koncentráció időfüggő. Ezt a jelölés egyszerűsítése végett a sebességi egyenletekben nem szokás feltüntetni.) A fenti sebességi egyenletet átírhatjuk a következő alakba:

$$dc(t) = f(c(t))dt \quad (4.82)$$

Eszerint a $t + dt$ időpontban a koncentrációt megadhatjuk a következő összefüggéssel:

$$c(t + dt) = c(t) + f(c(t))dt \quad (4.83)$$

Mivel végtelenül kicsi dt lépésközökkel soha nem érünk a véges időtartam végére, valamely diszkrét Δt -vel, azaz véges idővel későbbi koncentrációt akarunk kiszámítani az $f(c(t))$ derivált felhasználásával. A véges lépésköz miatt a számításban megjelenik egy határozott integrál:

$$c(t_i + \Delta t) = c(t_i) + \int_{t_i}^{t_i + \Delta t} f(c(t))dt \quad (4.84)$$

Ha a Δt lépésköz elegendően kicsi, akkor feltételezhetjük, hogy eközben a derivált csak elhanyagolhatóan kis mértékben változik. (A koncentrációk időbeli változása a reakciók során általában „sima”, jól viselkedő függvény szerint történik, így ezt méltán elvárhatjuk.) Ennek fényében a fenti egyenletet a Δt véges differenciával egyszerű szorzattal is felírhatjuk:

$$c(t_i + \Delta t) = c(t_i) + f(c(t_i))\Delta t \quad (4.85)$$

Amint ebből látható, a numerikus integrálás lépésenként elvégezhető. Az n -edik időpontban már ismert koncentrációból az $n + 1$ -edik időpontban mindig kiszámíthatjuk az akkor érvényes koncentrációt:

$$c_{n+1} = c_n + f(c_n) \cdot (t_{n+1} - t_n) \quad (4.86)$$

Ehhez egyrészt el kell tudni indulni valahonnan, egy ismert koncentrációtól – ami nem probléma, hiszen ismerjük a kiindulási koncentrációt, ami a reakció kezdetén volt érvényes. (Ez az oka annak, hogy ezt a módszert szokás a *kezdetiérték-probléma* megoldásának is nevezni.) Másrészt valahogy ki kell számítani a derivált értékét is a c_n koncentrációnál.¹

Összefoglalva tehát azt mondhatjuk, hogy a

$$\frac{dc(t)}{dt} = f(c(t)) ; \quad c(t=0) = c_0 \quad (4.87)$$

kezdetiérték-probléma megoldható a fent vázolt rekurzív algoritmussal, nyilván annál pontosabban, minél kisebb a Δt lépésköz a függvény változását is figyelembe véve.

A gyakorlati megvalósítás során annak érdekében, hogy a kapott $c(t)$ függvény minél pontosabb legyen, több mindenre is ügyelni kell. A Δt lépésköznek nyilván nem szabad nagyobbak lenni, mint amekkora idő alatt a derivált még nem változik jelentősen. Ez közel egyenes lefutás esetén lehet nagyobb időköz is, viszont nagyon gyors változás esetén jóval kisebbnek kell lennie. Ez azt jelenti, hogy az integrálás során nemcsak a deriváltat kell kiszámolni, hanem a kívánt pontosság eléréséhez szükséges lépéshosszat is. A deriváltat is pontosabban lehet számítani, ha a függvény közelítőleg egyenes, mintha nagyon gyorsan változna. Amiatt, hogy a gyors változások esetén is jó közelítést kapjunk a derivált lokális értékére, az eljárások általában nem két szomszédos adatból számítják a derivált értékét azok különbségét elosztva a lépéshosszal, hanem több szomszédos (vagy interpolált) pontra illesztnek egy polinomot, és annak a deriváltjával számítják a következő pontbeli koncentrációt a (4.86) rekurzív képlet alapján.

Még egy problémát kezelni kell a numerikus integrálás során. Minél sűrűbb felosztásban végezzük az integrálást, annál kisebb a Δt lépésköz, így a derivált hibája, azaz végső soron a növekmény hibája is az adott lépésben. Azonban kerekítési hiba és a derivált közelítéséből adódó hiba (ún. csonkítási hiba; a közelítő polinom csonkítására utalva) minden egyes lépésben fellép, ezért a hibák halmozódása miatt nem célszerű a lépésköz indokolatlan sűrítése sem. Az optimális lépéshosszat legtöbbször adaptív módon szokás meghatározni.

Az adaptív lépéshossz meghatározásának legegyszerűbb módszere a lépésfelezés, amely a numerikus közelítés hibájára is szolgáltat információt. Ennek során az eljárás egyrészt kiszámítja a Δt lépésköznek megfelelő $f(c)$ deriváltat, valamint az abból számítható $c(t)$ koncentrációt, másrészt a két egymást követő $\Delta t/2$ lépésköznek megfelelő deriváltat és az azokból számítható $c(t)$ koncentrációt a két egymást követő lépés után. A két koncentráció különbsége adja a lépésköz

¹ *Differenciálegyenletek* megoldására használatos numerikus integráló módszerek abban különböznek az *ismert függvények* integrálására alkalmazott numerikus integrálástól (pl. trapéz-, Simpson- vagy kvadratura módszerektől), hogy a diszkrét pontokban rendelkezésünkre álló $c(t_i)$ megoldásfüggvény értékét ismerjük csak, így integrálás előtt a deriváltfüggvény értékét is közelítéssel kell kiszámítani.

felezésének elmulasztása okozta hibát. Ha ez nagyobb az úgynevezett *toleranciánál* (az egy lépésben még elfogadható *tűréshatárnál*), akkor vagy feleződik a lépéshossz, vagy valamilyen módszerrel kiszámoljuk az aktuális hiba és a tolerancia függvényében az optimális lépéshosszat. (A bonyolultabb számolás nyeresége még az is, hogy aktuális közelítésként természetesen a két kisebb lépésből meghatározott pontosabb közelítést használja az eljárás.)

A kémiai reakciókinetikában a legelterjedtebb numerikus integrálási módszer az ún. Runge-Kutta¹ eljárás adaptív lépéshossz-meghatározással kiegészített változata. Ha a módszernek nincs más jelzője, akkor általában a *negyedrendű* Runge-Kutta eljárást értjük alatta, amely a deriváltat megadó Taylor-sor negyedrendű tagjáig számolja annak polinom közelítését.

Mindezek figyelembe vételével a 2010-es évek végén ingyenesen is hozzáférhető reakciókinetikai integrátor alkalmazásokról a következőket érdemes tudni. Azok egy része egy „tartályban” lejátszódó homogén reakciók sebességi egyenleteinek numerikus megoldását tudja kiszámolni, míg vannak olyanok is, amelyek különböző (egymással érintkező és anyagot cserélő) tartályok („kompartmentek”) között lejátszódó reakciókat is tudnak kezelni. (Ilyen esetben a tartályok közötti komponensátadást leíró függvényeket is meg kell adni. Tipikus alkalmazási területei ennek a sejten belüli/sejtközi térben, valamint ezek között lejátszódó biokémiai reakciók.) Az alkalmazás bemenő adatai a reakciómechanizmus elemi (vagy mechanisztikus) lépéseit leíró sztöchiometriai egyenletek, illetve a kompartmentek közötti anyagátadást leíró egyenletek, valamint a bennük szereplő paraméterek (pl. sebességi együtthatók, kiindulási koncentrációk). A programok általában átírják a sztöchiometriai egyenleteket sebességi egyenletek formájába (ha tömeghatás egyenletekként definiáljuk azokat), illetve megengedik tetszőleges matematikai kifejezések beírását is az egyes koncentrációváltozások megadására. A reakciómechanizmus megadása után a programok sokféle számítás elvégzésére képesek, amelyek numerikus integráláson alapulnak. A legfontosabb ezek közül az adott mechanizmus és a benne szereplő paraméterek alapján számított (szimulált) koncentráció–idő függvények kiszámítása, illetve kísérleti adatsorozatok alapján a kinetikai paraméterek (pl. sebességi együtthatók és kiindulási koncentrációk) statisztikai becslése, azok hibájának és egyéb fontos statisztikai tulajdonságainak becslésével együtt. A programok általában megkérdezik, milyen integrátor algoritmust használjanak, és mekkora legyen az (egy integrációs lépésben megkövetelt) tolerancia. Minden program képes a számítások során a kért időközönként számított adatok tárolására és grafikus megjelenítésére is.

Van még egy fontos lehetőség, amit a jól használható kinetikai integrátorok felkínálnak: az ún. *sztochasztikus kinetika* alkalmazása. A részletek mellőzésével erről annyit érdemes tudni, hogy ha fontos az egyes molekulák szerepe (az átlagos koncentráció szerint felírt sebességi egyenletek nem

¹ Carl David Tolmé Runge német matematikus (1856 – 1927) 1901-ben tökéletesítette Martin Wilhelm Kutta német matematikus (1867 – 1944) 1895-ben kidolgozott módszerét közönséges differenciálegyenlet-rendszerek megoldására. Az adaptív lépéshossz módszer kidolgozása az 1960-as évek végén több matematikus nevéhez is kapcsolható.

adnak megfelelő eredményt), akkor az egyes molekulák átalakulási valószínűségére alapozva azok átalakulását számítja és követi nyomon a program. Ennek nagyon fontos szerepe van olyan esetekben, amikor az egyes kompartmentekben bizonyos reaktív komponensekből csak néhány, vagy legfeljebb néhány száz molekula van. (Ilyen pl. a sejten belüli biokémiai reakciók egy jelentős része.) A szimuláció vagy a paraméterbecslés indításakor általában választani lehet a determinisztikus módszerek és a sztochasztikus kinetika között. Utóbbi esetben nem a komponensek koncentrációjával, hanem a molekulák darabszámával történnek a számítások.

A reakciókinetikai integrátor programcsomagok gyorsan fejlődnek, részint a numerikus módszerek fejlődésével, részint a felhasználói feladatok helyett azok automatikus elvégzésének egyre nagyobb mértékű beépítésével. Emiatt itt nem is nevezünk meg egyetlen programcsomagot sem; azok keresését az olvasóra hagyjuk, aki így az aktuálisan elérhetőek közül kiválaszthatja az adott feladatnak legjobban megfelelőt.

Ha a reakció összetett, akkor a sebességi egyenletek egy differenciálegyenlet-rendszert alkotnak. Ennek megoldása nagyon hasonló az egyváltozós (egyetlen koncentráció időfüggését leíró, egyetlen differenciálegyenletből álló) problémához. A különbség mindössze annyi, hogy minden komponensre minden $c_j(t_i)$ koncentrációnál ki kell számítani a Δt lépésköznek megfelelő deriváltat, majd abból a Δt lépés utáni $c_j(t_i + \Delta t)$ koncentrációt az adott numerikus integrálási módszerrel. Ezt az eljárást egyszerűen úgy lehet megfogalmazni, hogy a $c_j(t_i)$ koncentrációkból egy $c(t_i)$ vektort képezünk, és a vektor időszerinti deriváltját számítjuk ki az adott integrálási lépés elvégzéséhez. A reakciókinetikai integrátor programok ezt általában minden beavatkozás nélkül elvégzik, így összetett reakció esetén is elég a mechanizmusnak megfelelő sztöchiometriai egyenletek beírása.

4.10. Láncreakciók kinetikája

Az előző alfejezet részletesen foglalkozott a reakciók kapcsolódási módjaival, de nem került ott említésre ennek egy érdekes változata, amelyben a reakciómechanizmus több elemi lépése úgy kapcsolódik egymáshoz, hogy azok egy önmagukba záródó reakciósor eredményeznek, amely addig tud folytatódni, amíg annak lejátszódásához szükséges minden komponens rendelkezésre áll a reakcióelegyben. (Ld. (4.95) séma.) Ezeket a reakciókat *láncreakcióknak* nevezzük. A láncreakciók lényeges tulajdonsága az, hogy ha egyszer az önmagába záródó reakciósor egyik megfelelő reaktánsa – ami általában egy gyök vagy atom – keletkezik, akkor az önmagába záródó reakciósorciklus a fenntartásához szükséges reaktánsok jelenlétében egymásután sokszor „körbeme gy”. Az ily módon lejátszódó reakciókat két csoportra szokás osztani. Az egyik a *zárt láncú*, a másik a *nyílt láncú* reakciótípus. A következőkben ezek részleteivel foglalkozunk.

4.10.1. Zárt láncú reakciók

A reakciótípust az egyik első ilyen megfigyelt reakciónak, a hidrogén-bromid elemeiből történő képződésének példáján mutatjuk be. A H_2 és Br_2 gázok összekeverése után szobahőmérsékleten elindul egy lassú reakció, amelynek kezdeti sebessége a

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \quad (4.88)$$

differenciálegyenlettel írható le. Ha azonban a reakció már egy ideje folyik, ez az egyenlet egyre kevésbé érvényes, és a termék keletkezésének sebessége a

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (4.89)$$

differenciálegyenlet szerint alakul. (Látható, hogy az utóbbi egyenletbe a HBr koncentrációja helyébe zérust helyettesítve visszacapjuk az előbbi egyenletet.) Egyrészt feltűnő a fenti egyenletekben a nem egész $\frac{1}{2}$ kitevő, másrészt az is, hogy az (4.89) jobb oldalán a homogén n -ed rendű kifejezésektől erősen eltérő képlet található – amihez természetesen nem rendelhetünk semmiképpen reakciórendet. (A legtöbb összetett reakció sebességi egyenlete rendelkezik ezzel a tulajdonsággal, azaz nem értelmezhető rá a reakciórend fogalma.) A kísérletileg jól igazolt (4.89) sebességi egyenletet annak 1907-es felfedezése után csak 12 évvel később, 1919-ben sikerült értelmezni. (Azóta ez a közkedvelt tankönyvi példa a láncreakciókra.)

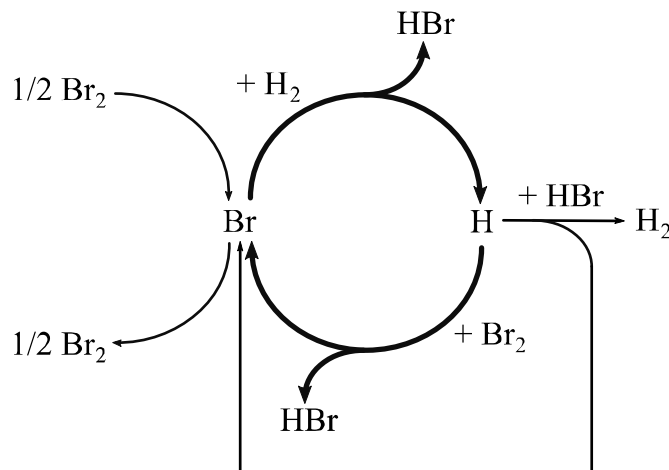
Amint időközben kiderült, a koncentráció tört kitevője a sebességi egyenletben igen gyakran láncreakcióra utal. Ez a $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ reakció esetén a következő mechanizmust jelenti:



Az (4.90) és (4.94) reakciókban szereplő M szimbólum bármelyik molekulát jelentheti, amely a láncindító reakcióban a Br_2 molekulával ütközve átadja annak a disszociációhoz szükséges energiát, a lánczáró reakcióban pedig felveszi a rekombinációval keletkező Br_2 molekulában felszabaduló reakcióhőt, így megakadályozza annak újrabomlását. (Ha a reakcióban részt nem vevő inert anyag is van a reakcióelegyenben, annak molekulái is játszhatják mindkét szerepet.)

Jobban látszik a „lánc”, ha a reakcióknak a biokémiában is szokásos ábrázolási módjával azok kapcsolódásait is szemléltetjük. Ebben a reakciókat egy hosszabb, több termék esetén elágazó nyíl

jelképezi. A reaktánsok a nyíl kiindulópontjánál, a reakció termékei pedig a nyíl hegyeinél helyezkednek el. Ha egynél több reaktáns is van, az a nyíl mellett, a reaktánsok és a termékek között kerül feltüntetésre egy + jelet követően. A fenti mechanizmust eszerint a következőképpen szemléltethetjük:



A séma alapján jól látható, hogy ha a bal felső Br_2 molekula disszociál, a keletkező Br atom egy H_2 molekulával reagálva a termék HBr molekulát és egy H atomot eredményez. Ez a H atom egy Br_2 molekulával szintén HBr molekulát, valamint egy Br atomot eredményez. A Br atom ezután újra reakcióba léphet egy másik H_2 molekulával, ami ismét egy HBr molekula és egy H atom keletkezéséhez vezet, és így tovább. A ciklus addig folytatódhat, amíg a benne lévő Br atom nem rekombinálódik, a bal alsó Br_2 molekulát eredményezve. Az is látható, hogy ha a ciklusban szereplő H atom nem H_2 molekulával reagál, hanem egy HBr molekulával, akkor a ciklus ugyan nem szakad meg, mert a keletkező Br atom azt tovább folytatja, de ez a reakció elfogyaszt egy termékmolekulát, ezért lassítja a HBr képződésének folyamatát. A „láncot” úgy kell elképzelni, hogy az egymást követő ciklusok „egymásba kapcsolódnak”, és amíg a ciklus meg nem szakad, egy-egy újabb ciklussal is tudnánk őket rajzban szemléltetni, amiben az egyes kapcsolódó ciklusok lennének a „láncszemek”. (A szót Max Bodenstein találta ki, aki egy előadásán az óralánccal szemléltette a reakciót hallgatóinak.) A séma alapján az is látszik, hogy a lánc elindítása valóban a Br_2 molekula disszociációja, a „láncvivő” reakciók pedig egy-egy termékmolekulát és egy-egy láncvivő gyököt eredményeznek. (A láncindítást latin eredetű szóval *inicializálásnak*, a láncvivő reakciókat *propagálásnak*, a láncvégződést *lánctörésnek*, a lassító reakciót pedig – ugyancsak latin eredetű szóval – *inhibíciónak*, illetve magyarul *késleltetésnek* is szokás nevezni.) A *lánchossz* az egy brómatom keletkezésével lezajló ciklusok számát jelenti, mielőtt az abban szereplő Br atom rekombinációja „lezárná” a láncot. A láncot továbbvivő H és Br atomot *láncvivő komponensnek*, vagy *aktív centrumnak* szokás nevezni. A *zárt láncú reakció* elnevezés arra utal, hogy egy reaktív

láncvivő komponensből (ebben az esetben Br vagy H atomból) annak elreagálásakor mindig csak egy újabb láncvivő komponens keletkezik, így a láncvivő ciklus mindig önmagába zárul.

A figyelmes olvasó észrevehette, hogy a reakciómechanizmusban nem szerepel sem a H₂ molekula disszociációja, sem a H atomok rekombinációja. Ennek egyszerű termodinamikai oka van. Míg a Br₂ molekula disszociációs energiája 190 kJ/mol, addig a nagyon stabilis H₂ molekuláé 430 kJ/mol. Amíg az előbbi disszociációja kis mértékben már szobahőmérséklet körül is megtörténhet, az utóbbihoz a termikus energia messze nem elegendő. (Az átlagos termikus energia értéke az RT szorzat nagyságrendjébe esik; értéke szobahőmérséklet környékén néhány kJ/mol.) Mivel emiatt a H atom csak a Br₂ disszociációját követően keletkezhet, ezért abból sokkal kevesebb lesz jelen a reakcióelegyenben, így a rekombinációjának is igen kicsi a valószínűsége. Az is feltűnhet, hogy amíg a H + HBr reakció szerepel a mechanizmusban, a Br + HBr reakció nem. Ennek termodinamikai oka az, hogy az utóbbi reakció *endoterm*, 170 kJ/mol energiaigénnyel, miközben az előbbi *exoterm*, 67 kJ/mol energiefel szabadulással. Mindezen okok miatt a fentebb vázolt (4.90) – (4.94) reakciókon kívül nem túl magas hőmérsékleten továbbiak nem járulnak hozzá érdemben a HBr képződéséhez.

A kísérleti eredmény értelmezéséhez először írjuk fel a fenti mechanizmusnak megfelelő sebességi egyenleteket. Az előző fejezetben megismert módon a reakcióban szereplő minden komponensre felírunk egy-egy sebességi egyenletet, amely annyi tagot tartalmaz, ahány reakcióban az adott komponens szerepel:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_5[\text{Br}]^2[\text{M}] \quad (4.96)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (4.97)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - 2k_5[\text{Br}]^2[\text{M}] \quad (4.98)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (4.99)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (4.100)$$

Az (4.95) séma és a termodinamikai adatok alapján könnyen belátható, hogy a kétatomos H₂, Br₂ és HBr komponensek a reakció során mindig jóval nagyobb mennyiségben vannak jelen, mint a kis mennyiségben keletkező és igen gyorsan elreagáló H és Br atomok. Emiatt joggal feltételezhetjük, hogy erre a két komponensre jól alkalmazható a kvázistacionárius közelítés. Írjuk fel ennek megfelelően a két komponens keletkezési sebességét egy-egy egyenlet bal oldalán, fogyási sebességét pedig azok jobb oldalán, és tegyük őket egyenlővé:

$$2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] \cong k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + 2k_5[\text{Br}]^2[\text{M}] \quad (4.101)$$

$$k_2[\text{Br}][\text{H}_2] \cong k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (4.102)$$

A két egyenletet összeadva azokból a vastag betűvel írt tagok eltűnnek, és az $[M]$ koncentrációval történő egyszerűsítés után a következő közelítő egyenletet kapjuk:

$$2 k_1 [\text{Br}_2] \cong 2 k_5 [\text{Br}]^2, \quad (4.103)$$

amiből könnyen kifejezhető a brómatomok kvázistacionárius koncentrációja:

$$[\text{Br}] \cong \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} \quad (4.104)$$

Ezt behelyettesítve az (4.102) egyenletbe az megoldható a $[\text{H}]$ koncentrációra:

$$[\text{H}] \cong \frac{k_2 [\text{H}_2] \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (4.105)$$

Helyettesítsük vissza ezt a két kvázistacionárius koncentrációt a HBr képződését megadó (4.100) egyenletbe, de közben használjuk ki azt is, hogy a (4.99) egyenlet alapján – mivel a H kvázistacionárius komponens – felírható:

$$k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}] = k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] \quad (4.106)$$

A behelyettesítés eredménye ennek megfelelően az alábbi lesz:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} \cong \frac{2k_2 k_3 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (4.107)$$

Jelöljük a $2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$ összevont konstans k -val, a $\frac{k_4}{k_3}$ hányadost pedig k' -vel; így éppen a kísérletileg talált (4.89) termékképletkezési sebesség kifejezését kapjuk vissza:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a Br és H atomok kvázistacionaritásának feltételezésével sikeresen értelmeztük a reakció mechanizmusát.

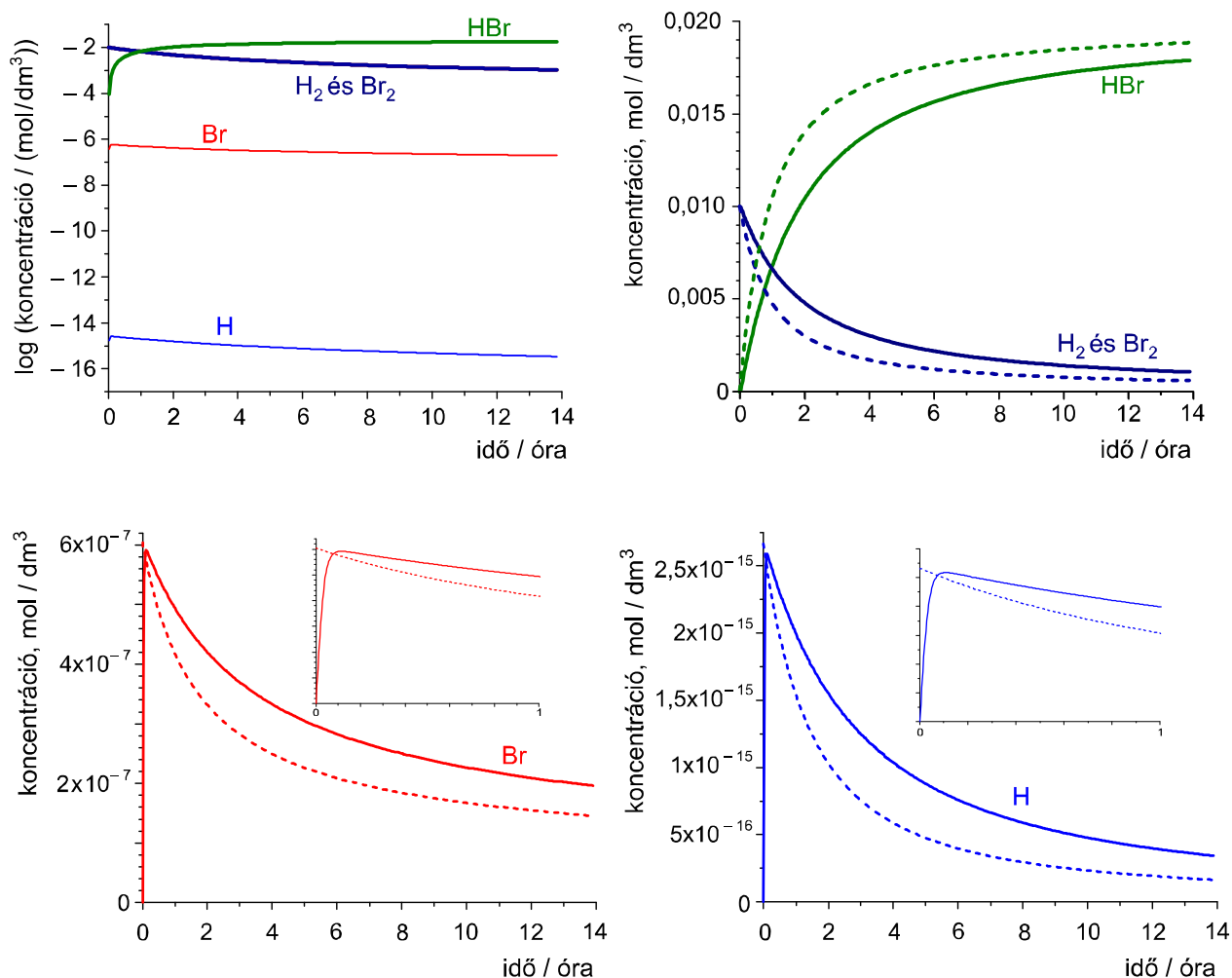
Érdemes itt is megjegyezni, hogy a reakció során mért időfüggő $[\text{H}_2]$, $[\text{Br}_2]$ és $[\text{HBr}]$ koncentrációk nyomonkövetése alapján a kvázistacionáris közelítésből csak a k és a k' paramétereket tudjuk meghatározni. A nekik megfelelő $2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$ kifejezésben és a $\frac{k_4}{k_3}$ hányadosban szereplő $k_1 - k_5$ paraméterek pontos meghatározásához egyrészt szükség lenne a $[\text{H}]$ és $[\text{Br}]$ koncentrációk nyomonkövetésére is, másrészt az ahhoz vezető számításokban a két atom koncentrációjának időfüggését megadó függvényre is, ami a (4.96)–(4.100) differenciálegyenlet-rendszer megoldásával lenne előállítható. Ennek a differenciálegyenlet-rendszernek azonban nem lehet előállítani explicit megoldásait, ezért a $k_1 - k_5$ paraméterek csak numerikus integrálás segítségével határozhatók meg. A következőkben megvizsgáljuk a reakció részletes lefutását a

kvázistacionárius közelítés alkalmazása nélkül, illetve annak alkalmazásával, felhasználva a korábban említett numerikus integrálást az időfüggő koncentrációknak a sebességi egyenletek alapján történő kiszámítására. Ezt elvégezve kiderül az is, mennyire indokolt a kvázistacionárius közelítés alkalmazása.

A 4.7. ábra Max Bodenstein és S. C. Lind „Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen” című, a Zeitschrift für Physikalische Chemie folyóirat 57. számában, a 168–192. oldalon közölt, 1907-ben megjelent cikkének eredményei alapján készült. Az ott található, 301,3 °C hőmérsékleten mért adatokból először numerikus integrátor segítségével meghatároztuk a (4.90) – (4.94) reakciók sebességi együtthatóit, majd ezekkel kiszámítottuk a pontos koncentráció–idő függvényeket. (Ezek a függvények pontosan illeszkednek a cikk mérési adataira.) Kiszámítottuk a kvázistacionárius közelítés alapján a $k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$ kifejezés és a $k' = \frac{k_4}{k_3}$ hányados megfelelő értékét is, amivel kiszámítottuk a kvázistacionárius közelítésnek megfelelő koncentráció–függvényeket a (4.89), valamint a (4.104) és a (4.105) összefüggés szerint.

Az ábra bal felső diagramjában jól látható, hogy a láncvivő Br és H atomok koncentrációja kb. 4, illetve 12 nagyságrenddel kisebb a reaktánsok és a termék reakció közbeni koncentrációjánál. Mivel a viszonylag nagy sebességű termékképződéssel járó reakció csak a láncvivőkön keresztül játszódhat le, azok képződésének és elreagálásának is hasonlóan nagy sebességgel kell lejátszódnia. A keletkezés és a fogyás sebességének különbsége olyan kicsi, hogy a brómatomok is csak legfeljebb kb. egy milliomod mol/dm^3 koncentrációig tudnak felhalmozódni, a hidrogénatomok pedig ennél is lényegesen kisebb mértékben. Ez adja a kvázistacionárius közelítés jogosultságát, és egyúttal megmagyarázza azt is, miért nem szükséges a hidrogénatomok rekombinációját figyelembe venni a reakciómechanizmusban.

A jobb felső diagramban a (4.96)–(4.100) differenciálegyenlet-rendszer pontos megoldása szerinti (folytonos vonalak) és a kvázistacionárius közelítésnek megfelelő (4.89) összefüggés alapján számított (szaggatott vonalak) koncentrációfüggvények láthatók. Ebből az ábrából kiderül, hogy a (4.89) összefüggés a benne szereplő k és k' állandóknak a (4.104) és a (4.105) összefüggés alapján számított értékeivel nem ad igazán pontos képet a reakció lefolyásáról; az a valódi sebességnél gyorsabban játszódik le.



4.7. ábra. A $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ reakció lefolyása $301,3^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, nagy nyomáson (ahol a jelenlévő gázok összkoncentrációja $0,2 \text{ mol/dm}^3$). A bal felső diagramban a koncentrációk időbeli alakulása látható tizes alapú logaritmikus skálán. A jobb felső diagram a stabilis kétatomos komponensek koncentrációját, a két alsó diagram pedig az atomos Br és H koncentrációját mutatja a reakcióidő függvényében. A kisebb beélt diagramok a koncentrációváltozást csak az első 1 óra során mutatják. Látható, hogy a láncvivő Br atomok koncentrációja kb. tízezerszer kisebb, mint a molekuláris komponensek koncentrációja, a H atomoké pedig még ennél is legalább tízmilliószor kisebb. A folytonos vonalak a pontos számítások, a szaggatottak pedig a kvázistacionárius közelítések eredményei. Figyeljük meg, hogy a láncvivő H és Br atomok koncentrációjának felfutása az első kb. 10 percben a kvázistacionárius közelítés esetén nem jelentkezik.

A két alsó diagramban azt is láthatjuk, hogy a Br és H atomok koncentrációfüggésére sem kapunk a valóságnak megfelelő eredményt a közelítő számítások alapján. A legfeltűnőbb eltérés a reakció első 10 percében fedezhető fel: a valóságban ilyenkor a kezdeti zérusról felnövekszik mind a Br, mind a H atomok koncentrációja, majd csak ezt követően kezd el csökkenni. Az is látszik, hogy a kezdeti néhány perc (az atomok koncentrációjának felfutása) után a kvázistacionárius közelítés az atomok koncentrációját mindig valamennyire alulbecsüli.

A diagramokból az is jól látható, hogy a kvázistacionárius közelítés feltételét miatt nem fogalmazhatjuk meg úgy, hogy a kvázistacionárius komponensek koncentrációváltozásának sebessége zérus: ez láthatóan nem teljesül. Az viszont igen, hogy ez a sebesség mind a keletkezés, mind az elreagálás sebességéhez képest nagyon kicsi – amint a (4.101)–(4.102) egyenletek ezt kifejezik.

Van még egy érdekessége a kvázistacionárius közelítésnek. Ha a kísérleti adatok alapján közvetlenül becsüljük meg a k és k' állandókat, akkor más értékeket kapunk, mint amit a (4.104) és a (4.105) összefüggés alapján számíthatunk; viszont ezeket a mennyiségeket használva a pontos, valóságnak megfelelő koncentrációfüggvények számíthatók. (Kivéve persze a láncvívó komponensek kezdeti felfutását.) Ez azt jelenti, hogy a (4.89) összefüggés alkalmazható a pontos koncentrációk számítására, azaz az annak megfelelő függvény jól leírja a reakciót, de az abban szereplő k és k' állandó nem azonos a közelítő képletekből a valódi sebességi együtthatók felhasználásával számítottakkal. (Ezért illeszkedett pontosan a Bodenstein–Lind cikkben javasolt (4.89) alakú összefüggés az ott közölt mérési adatokra.)

Összefoglalva tehát megállapíthatjuk, hogy a kvázistacionárius közelítés a reakció kezdeti rövid szakasza után jól alkalmazható, ha a közelítő képletekben szereplő konstansokat közvetlenül a közelítő képletek alkalmazásával becsüljük. A komponensek kvázistacionaritásának feltételezése akkor lehet fontos, ha a koncentrációfüggvények számítása a reakciómechanizmus bonyolultsága miatt nagyon sokáig tartana. Ilyen esetekben azonban körültekintően kell eljárni, ha nem akarunk nagyobb pontatlanságot az eredményekben.

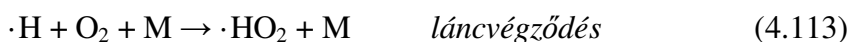
4.10.2. Nyílt láncú reakciók és robbanások

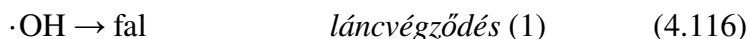
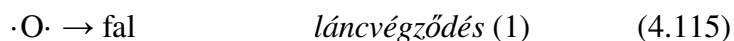
Nyílt láncú reakciókban egy láncvívó lépés több reaktív láncvívó komponenszt termel, mint amennyi a reakcióban elfogy. Ennek következtében nem csak önmagába záródik a ciklus, hanem egyúttal újabb ciklusok is elindulnak, amik ugyancsak többlet láncvívót eredményeznek, stb. Ennek következtében a reakció során exponenciálisan növekszik a reaktív láncvívók száma, így a reakció sebessége is, ami gyakran *robbanáshoz* vezet.

Nyílt láncú reakcióra példaként a vízképződést mutatjuk be elemeiből:

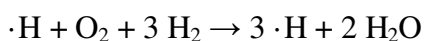
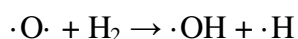
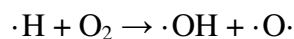
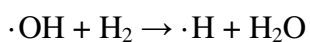
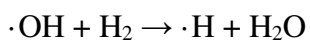


Az egyszerűnek tűnő reakció mechanizmusa meglehetősen bonyolult, és nagy mértékben függ a reagáló gázelegy nyomásától és hőmérsékletétől is. Először felírunk néhány olyan elemi reakciót, amely a szokásos kísérleti körülmények között fontos szerepet játszik:



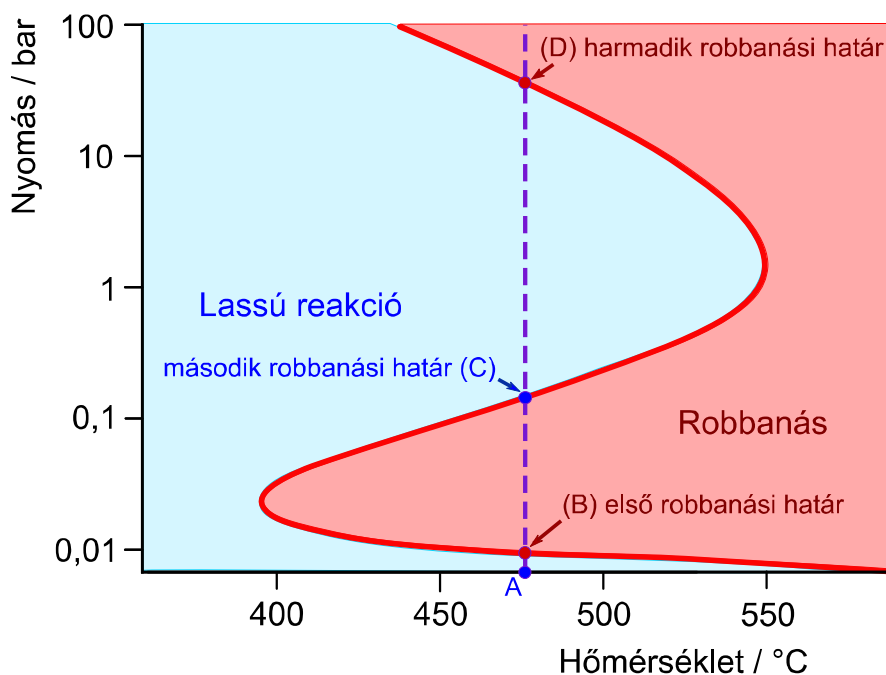


Az (4.109) reakció az uralkodó láncindító lépés, mivel ez termodinamikailag is kedvező, és az aktiválási energiája sem túl nagy. A láncelágazás a következőképpen érthető egyszerűen. Adjunk össze két (4.110) láncvivő reakciót a két láncelágazással:



Az eredmény láthatóan az, hogy egy láncvivő hidrogénatomból három másik keletkezik, ami a keletkezését követően már három ciklusban vehet részt. Ezekből egy-egy újabb ciklus lefutása után ismét három-három hidrogénatom keletkezik, így a második lépés után már 3^2 láncvivő hidrogénatom lesz. Az elágazások tovább folytatódnak, így a láncvivők száma – ezzel együtt a reakció sebessége is – exponenciálisan növekszik. (Az elágazási arány – az egy H atomból képződött H atomok száma – természetesen háromnál kisebb lesz; részint a láncvégződések miatt, részint amiatt, hogy a fentebb összeadott négy reakció sebességei is különbözőek. Ezzel együtt azonban az elágazási arány egynél mindenképpen nagyobb.)

Abban a nyomás- és hőmérséklettartományban, ahol a láncindítást követően ezek a meghatározó reakciólépések, a láncindítás után hamarosan bekövetkezik a robbanás. A láncvégződés meghatározó reakciója ilyenkor a $\cdot\text{HO}_2$ peroxilgyök (4.113) keletkezése. Mivel ez nem nagyon reaktív, eljuthat a tartály faláig, ahol belőle nem gyöktermészetű termék keletkezik. A láncvégződésnek ez a formája azonban nem nagyon hatékony, így tovább folyik a láncelágazás és a robbanás. (Érdekes megjegyezni, hogy a (4.113) láncvégződési reakció a (4.111) elágazási reakcióval versenyez, de az utóbbiban szereplő harmadik reakciópartner (M; bármely stabil molekula a reakcióelegyben) nyilvánvalóan erős nyomásfüggést vetít elő a két reakciósebesség arányát tekintve.)



4.8. ábra. Sztöchiometrikus hidrogén-oxigén elegy robbanási diagramja a nyomás (logaritmikus skála) és a hőmérséklet (lineáris skála) függvényében. A rózsaszín tartományban az elegy magától felrobban, a halványkék tartományban pedig begyújtás hatására égés következik be, aminek során a lángfront viszonylag lassan terjed.

A $\text{H}_2 + \text{O}_2$ gázelegy viselkedése azonban nem ilyen egyszerű. A nyomástól és a hőmérséklettől függően vagy elágaznak a láncok és robbanás következik be, vagy nem ágaznak el, és csak „lassú reakció”, azaz közönséges égés játszódik le. Sztöchiometrikus elegy ($2 \text{H}_2 + \text{O}_2$) esetén a viszonyokat a 4.8. ábra szemlélteti. Az ábrán láthatjuk, hogy mind a nyomás, mind a hőmérséklet jelentősen befolyásolja a láncelágazó reakciók lejátszódásának lehetőségét, azaz a robbanás bekövetkezését, illetve annak elmaradását. Ha követjük a $480 \text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérséklet mentén a nyomásfüggést (az A-tól D irányába húzott függőleges vonal mentén), akkor az *első robbanási határ* alatt lassú égés folyik, majd innen növekvő nyomásokon a *második robbanási határig* (a B–C szakasz mentén) robbanás. Ezt követően egy meglehetősen nagy nyomástartományban (a C–D szakasz mentén) ismét lassú égés folyik, majd a *harmadik robbanási határ* felett – a D pont elérését követően, ennél magasabb nyomáson – mindig robban a gázelegy.

Az érdekes jelenség magyarázata természetesen a (4.109)–(4.119) mechanizmus reakciólépéseinek viselkedésében rejlik. A fentebb tárgyalt elágazó láncreakció feltétele, hogy a láncelágazáshoz szükséges láncvivő komponensek elegendő számú újabb láncot tudjanak indítani, mielőtt „áldozatul esnének” valamely láncvégződési reakciónak. Amíg a nyomás a B pontnak megfelelő első robbanási határnál (kb. $0,002 \text{ bar}$) kisebb, addig a reakcióban résztvevő gyökök közepes szabad úthossza a centiméter–milliméter nagyságrendben van, így könnyen eljutnak a tartály faláig anélkül, hogy reakcióba lépnének. (A mechanizmusban ezek az (1)-el jelölt lépések.) A kísérletekben használt üveg, illetve kvarcedényekben a falon megkötődés valószínűsége

ütközésenként 0,01 vagy kisebb, így ilyen körülmények között akár többször 10 centiméter méretű edényben is a gyökök többsége reakció nélkül eljuthat a falig és ott előbb-utóbb megkötődik, majd rekombinálódik. Természetesen az első robbanási határ konkrét nyomásértéke függ az edény méretétől, valamint annak anyagától – azaz a gyökök falra tapadásának valószínűségétől – is.

Amikor a nyomás meghaladja a kb. 0,002 bar értéket, akkor az edény falán történő gyök-rekombináció sebességét felülmúlja a gyökök elágazó láncreakciókban történő részvételének sebessége, így robbanás következik be, a fentebb tárgyalt (4.109)–(4.113) reakciólépések előtérbe kerülésével. Ez a viselkedés egészen addig fennáll, amíg a hőmérséklet- és nyomásviszonyok a láncelágazást lehetővé teszik. A C pontnak megfelelő nyomáson (kb. 0,045 bar), a második robbanáshatárnál azonban a hidrogénatomok közepes szabad úthossza már 1 μm nagyságrendre csökken, így azok ennél nagyobb nyomáson már gyakran találkoznak úgy oxigénnel, hogy a reakcióban harmadik partnerként egy másik molekula is részt tud venni, ami láncelágazás helyett a kevésbé reakcióképes $\cdot\text{HO}_2$ peroxilgyök keletkezéséhez vezet, így a robbanás is elmarad. Ez a helyzet meglehetősen nagy nyomástartományban, egészen a harmadik robbanáshatárig (D pont; kb. 60 bar) fennáll.

Ennél is nagyobb nyomáson a közepes szabad úthossz már az összes reagáló komponens esetében lecsökken 100 nm alá, ami azt jelenti, hogy az ütközések nagyon gyakoriak, de a molekulák igen lassan távolodnak el egymástól. Ennek egyik fontos következménye, hogy a láncreakcióban keletkező (a vízmolekula képződésekor felszabaduló) reakcióhő nem tud hővezetéssel eltávozni a keletkezés helyének molekuláris környezetéből, így a reakcióelegy gyorsan felmelegszik. A hőmérséklet emelkedése még több gyök képződését eredményezi, így a bruttó reakció is gyorsul, aminek hatására a hőmérséklet tovább emelkedik. A folyamat során a mechanizmusban (2)-vel jelölt utolsó három lépés jelentőssé válik, ami ebben a tartományban is robbanáshoz vezet. Ennek viszont nem a H_2O_2 disszociációjával járó lánccindítás a fő oka, hanem a gáz túlmelegedése, ezért ezt *hőrobbanásnak* nevezzük. A hőrobbanás feltételei a nyomás növelésével továbbra is fennállnak, így a harmadik robbanáshatár felett minden nyomáson lejátszódik a hőrobbanás. (A hőrobbanáshoz nincs feltétlenül szükség láncelágazásra, de – mint ebben az esetben is – gyakran az is fellép a hőmérséklet emelkedésének hatására.)

A robbanási határokat az esetlegesen jelen lévő nemreaktív komponensek (pl. levegő-hidrogén elegy esetében az N_2 molekulák) is befolyásolják. Ezek a molekulák az M szerepében más hatékonysággal veszik fel a felesleg energiát a keletkező peroxilgyöktől, mint a sztöchiometrikus $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ elegy és az abban képződő H_2O molekula, így a robbanási határookra is befolyást gyakorolnak.

5. Reakciók aktiválása és unimolekulás gázreakciók elmélete

A 2. fejezetben megismerhettük kémiai reakciók molekuláris leírását. Mind az ütközési elméletet, mind az átmenetiállapot-elméletet két (gázfázisú) molekula ütközésének példáján mutattuk be. Vannak azonban olyan reakciók, amelyekben nincs két reakciópartner molekula, csak egyetlen molekula alakul át – amint azt az átmenetiállapot-elmélet általánosításakor is említettük. Ezeket az elemi reakciókat *unimolekulás* reakcióknak neveztük. Legfontosabb képviselőik a molekulák belső átalakulása (izomerizáció), valamint a molekulák spontán bomlása (disszociáció). Felmerül a kérdés, hogyan játszódnak le ezek a reakciók, amelyek során egyetlen molekula átalakulása – benne a kötések szétszakadása vagy átrendeződése – történik csak. A reakciók molekuláris elmélete alapján elég nyilvánvaló, hogy a kötésszakadáshoz vagy átrendeződéshez a molekulában elegendő energiának kell lenni (egyszerűbben fogalmazva az aktiválási energiának „benne kell lennie” a molekulában) ahhoz, hogy a reakció lejátszódhasson. Könnyen belátható, hogy az sem mindegy, hogy a molekula melyik mozgásformájában (*módusában*) van éppen jelen ez az energia.

Ebben a fejezetben először megvizsgáljuk azt, hogyan juthat hozzá egy molekula az aktiválási energiához, majd ezt követően részletesen foglalkozunk azzal az esettel, amikor ezt az aktiválási energiát ütközések során más molekuláktól kapja az átalakuló molekula.

5.1. Az aktiválás molekuláris értelmezése

Aktiválásnak azt a molekuláris folyamatot nevezzük, amikor a reagálandó molekula (vagy több partner esetén molekulák) valamilyen forrásból szert tesznek akkora energiára, amely lehetővé teszi a kémiai reakciót. Az energiaforrás természetét figyelembe véve többféle aktiválás lehetséges. A 2. fejezetben, bimolekulás reakciók elméletének leírásakor pl. feltételeztük, hogy az aktiválási energia reaktív ütközések esetén a két ütköző molekulában rendelkezésre áll. Unimolekulás reakciók esetén azt mondhatjuk, hogy azok a molekulák tudnak átalakulni, melyeknek energiatartalma az aktiválási energiánál nagyobb. Ezek azonban átalakulásuk során elfogynak, így a reakció teljes lefolyásához ezt az aktiválási energiát valahonnan folyamatosan biztosítani kell. A molekulák energiával történő „feltöltése” többféleképpen lehetséges. Ennek megfelelően többféle aktiválási módszert különböztethetünk meg.

Minden külső behatás nélkül a molekulák egymással ütközve juthatnak nagyobb energiához, amivel később részletesen foglalkozunk. Mivel az ütközés a molekulák *hőmozgásának* eredménye,

ezért az aktiválásnak ezt a módját az *ütközéses aktiválás* mellett gyakran *termikus aktiválásnak* szokás nevezni.

A reakciókinetikai vizsgálatok során egyre szélesebb körben alkalmazott aktiválás fény (azaz fotonok) segítségével történik, ezért ezt *fotoaktiválásnak* vagy *fotokémiai aktiválásnak* nevezzük. Ennek lényege az, hogy a reaktánsmolekulák egy vagy több foton elnyelése során elegendő energiához jutnak ahhoz, hogy a reakció lejátszódhasson. Ezekkel a folyamatokkal a reakciókinetikának egy külön ága, a *fotokémia* foglalkozik. A fotokémia tárgykörébe azonban csak a viszonylag kis energiájú fotonok elnyelése tartozik. Ez az energiahatár ott van, ahol egy (vagy több) adott energiájú foton csak egyetlen molekula reakcióját indítja el. A lézerek felfedezését és fejlődését¹ követően a fotokémiai (vagy lézerkémiai) folyamatok egyre sokoldalúbban alkalmazhatók különféle reakciókinetikai problémák megoldására. Erről a kísérleti módszerekről szóló 7. fejezetben bővebben lehet olvasni.

A lézerek elterjedése előtt a radioaktív sugárzásoknak volt nagy jelentősége reakciók aktiválásában. Ezek alkalmazásával a *sugárhatáskémia* vagy *radiokémia* foglalkozik. Az alfa-, béta- és gammasugarak mellett ide tartozik a pozitronokkal, a bétasugaraknak megfelelő gyorsított elektronokkal, valamint általában a gyorsított (100 eV – 10 GeV energiájú) részecskékkel végzett aktiválás is. A radiokémiai aktiválás abban különbözik a fotokémiaitól, hogy a reakcióentalpiánál, de még az aktiválási energiánál is lényegesen nagyobb energiájuk van a reakciókat kiváltó részecskéknek, így azok viszonylag kis térrészben igen nagyszámú molekula reakcióját indítják el, fokozatosan veszítve energiájukból. Az átadott energia jelentős része leggyakrabban ionizációra fordítódik, ezért nevezik a radioaktív sugárzást *ionizáló sugárzásnak* is. Érdeemes megemlíteni, hogy ugyan a gammasugárzás is fotonokból áll, azonban a gamma-fotonok hatalmas energiája következtében az általuk kiváltott kémiai reakciók nem egy fotonnak a molekulák általi elnyelésével játszódnak le, hanem az előbb említett energialeadás-sorozat sok-sok molekula reakciójához vezet. Töltött részecskék – elektronok, illetve ionok – elektromágneses térbeli gyorsításával rövid ideig tartó impulzusok is előállíthatók, ami a sugárhatáskémia fontosságát indokolta, mielőtt a rövid lézerimpulzusokat kifejlesztették.

A *mikrohullámú sugárzás* által kiváltott reakciók viszont nem a gigahertz frekvenciájú fotonok elnyelésének közvetlen következményei, mivel azok energiája a 0,01 kJ/mol tartományba esik, így túl kicsi ahhoz, hogy kémiai reakciót válthassanak ki. Hatásukat úgy fejtik ki, hogy sok mikrohullámú foton elnyelésével a molekulák forgása (illetve kondenzált közegben a *librációnak* nevezett korlátozott forgás) erősen gerjesztődik, ami végső soron az összes molekuláris módusba átjut, azaz

¹ A lézert Theodor Harold Maiman amerikai mérnök-fizikus (1927–2007) 1960-ban fejlesztette ki. Ezt követően nagyon gyorsan fejlődött a lézertechnika, és a hamarosan megjelenő impulzus-lézerek tették lehetővé azok nagyon hatékony reakciókinetikai alkalmazását. A magyar lézer szó az amerikai *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* rövidítéséből kialakult *laser* betűszó kiejtés szerinti átvétele. A reakciókinetikában elterjedten használatos modern lézerek igen rövid, 10^{-6} – 10^{-14} s időtartamú, monokromatikus, koherens fényimpulzusokat bocsátanak ki.

a reakcióelegy felmelegszik. A melegítésnek ez a módja azért igen hatásos, mert a közeg belsejében lévő molekulák is egyszerre melegsznek a határfelületen lévőkkel. Ezzel együtt a mikrohullámú sugárzás hatására csak termikus aktiválás játszódik le.

Vannak olyan reakciók, amelyeknek aktiválása mechanikai behatással (pl. rázás, ütés) is lehetséges. Ilyen reakciókkal foglalkozik a *mechanokémia*, illetve a *szonokémia*. Az utóbbi kifejezés az ultrahangra utal, mivel annak hangereje jól szabályozható, és sok reakció kiváltására alkalmas. Az ultrahanggal történő besugárzás neve *szonikálás*. Az általánosan használt néhány MHz frekvenciájú ultrahang hullámhossza a mm tartományban van, ezért a hanghullámok elnyelése nem molekuláris, hanem makroszkopikus méretben történik. Ennek következménye, hogy a szonokémiai gerjesztés kondenzált fázisban hatékony. Az ultrahang-hullámok pl. folyadékokban interferenciajelenségek következtében mikroszkopikus méretű üregeket hozhatnak létre (ezt nevezik *kavitációnak*), amely üregekben jelentős energia-felhalmozódás történik. A mikroszkopikus méretű buborékok „összeomlása” azután kis göcökben jelentős hőmérséklet- és nyomásemelkedést okoz, ami elindítja a kémiai reakciót. Ez abban különbözik a mikrohullámú melegítéstől, hogy nem egyenletesen (homogén eloszlásban) hat az egész közegben, hanem kis kiterjedésű energia-sűrűsödéseket eredményez.

Számontartjuk még a *kémiai aktiválást* is. Ez azt jelenti, hogy egy exoterm kémiai reakció termékmolekulái a bennük felszabaduló reakcióhőt aktiválási energiaként tudják hasznosítani, és tovább reagálnak. Ilyen jelenség pl. egyesülési reakciókat követően fordulhat elő.

A továbbiakban ebben a fejezetben csak az ütközéses vagy termikus gerjesztéssel foglalkozunk gázfázisú unimolekulás reakciók estén.

5.2. Unimolekulás gázreakciók elmélete

Unimolekulás gázreakcióknak van egy igen érdekes tulajdonsága: kis nyomáson másodrendű, nagy nyomáson elsőrendű kinetika szerint játszódhatnak le. Ezen reakciók kielégítő magyarázata csak lassan alakult ki, mind a megfigyelt kísérleti eredmények, mind a fejlődő elméleti háttér hatására, ezért unimolekulás reakciók elméletének különböző stádiumait történetiségében, a mechanizmus értelmezéséhez hozzájáruló kutatók nevével azonosítva szokás tárgyalni, így mi is ezt az utat követjük.

5.2.1. Lindemann elmélet

A reakciók értelmezésére tett első sikeres kísérlet a magaslégköri kémiában is érdekelt Lindemanntól származik¹. Az ő javaslata szerint a reagáló molekulák aktiválása ütközések során

¹ Frederick Alexander Lindemann (1886 – 1957) német származású angol fizikus. Winston Churchill tudományos tanácsadójaként a II. világháború alatt a brit politikára is jelentős befolyása volt. Az unimolekulás reakciók később róla elnevezett elméletét 1922-ben javasolta.

történik, amit a küszöbenergia feletti energiatartalmú molekulák átalakulása követ. Ebből a két folyamatból alakul ki a reakcióra jellemző unimolekulás sebességi együttható. Reakciókinetikai szemlélettel ezt úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a gázfázisú ütközéses aktiválással lejátszódó unimolekulás reakciók nem egyszerű reakciók, hanem a következő mechanizmus szerint folynak:



Az egyszerűség kedvéért a mechanizmust úgy írtuk fel, hogy abban még nem szerepelnek más molekulák, csak a kiindulási A anyag molekulái. Ez természetesen csak a reakció elején érvényes, mivel a termék molekulái is tudnak energiát leadni vagy felvenni az (5.1)-hez hasonló reakciókban. A teljesen általános mechanizmusban ezért az ütköző partnerként résztvevő molekulák [A] koncentrációja helyett az összes jelenlévő molekula koncentrációját jelentő [M] koncentrációt kellene írni¹. Az itt szereplő képletek ezért csak a reakció kezdeti sebességére érvényesek abban az esetben, ha kezdetben csak tiszta A anyag van a reakciótérben, de ez nem zavarja a következtetéseket, viszont egyszerűsíti a képletek kezelését.

Lindemann feltételezte, hogy az E_0 küszöbenergiánál nagyobb energiatartalmú, kis koncentrációjú molekulák (nevezzük ezeket mostantól *energiadús* molekuláknak) kvázistacionárius komponensek. Ha ezek keletkezési sebességét egyenlővé tesszük az (5.1) reakció fordítottja (az energiavesztés) és az (5.2) átalakulás sebességeinek összegével, akkor kiszámíthatjuk az energiadús A^* molekulák kvázistacionárius koncentrációját:

$$k_1[A]^2 \cong k_{-1}[A^*][A] + k_2[A^*] , \quad (5.3)$$

amiből:

$$[A^*] \cong \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (5.4)$$

Írjuk be ezt a kifejezést a termékképződési reakció sebességi egyenletébe:

$$\frac{d[\text{termékek}]}{dt} \cong k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (5.5)$$

Hasonlítsuk össze ezt az eredményt azzal a sebességi egyenlettel, amiben az $A \xrightarrow{k_{\text{uni}}} \text{termékek}$ reakciót elsőrendűnek tekintjük:

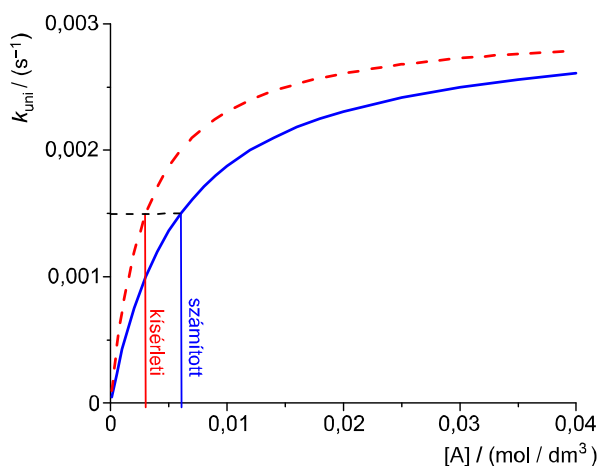
¹ Szigorúan véve nem csak egyetlen M-ként kellene hivatkozni az ütköző partnerekre, mivel a valóságban az energiaátadással járó ütközések hatékonysága – ha néha csak kis mértékben is – függ az ütköző partnermolekula szerkezetétől. Azonban ha csak a kezdeti sebességekkel foglalkozunk, és nincs inert gáz sem a reakcióelegyben, akkor ez nem okoz komplikációt.

$$\frac{d[\text{termékek}]}{dt} = k_{\text{uni}}[A] \quad (5.6)$$

Az összehasonlítás eredményeként felírhatjuk a k_{uni} sebességi együtthatót az (5.1) és az (5.2) sebességi egyenletekben szereplő mennyiségekkel, de már a kvázistacionárius A^* molekulák koncentrációja nélkül:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (5.7)$$

Az 5.1. ábrán láthatjuk a fenti összefüggés alapján számítható sebességi együtthatót a nyomás függvényében. (A nyomás a reagáló molekulák $[A]$ koncentrációjával arányos.) Amint látható, a görbe lefutása megegyezik a kísérleti tapasztalatokkal: a k_{uni} sebességi együttható kis nyomásokon az $[A]$ koncentráció lineáris függvénye (azaz a reakció másodrendű), míg nagy nyomásokon telítésbe megy (független lesz a nyomástól, azaz a reakció elsőrendű). A két határviselkedés közötti átmeneti tartományt szokás *letörési tartománynak* is nevezni.



5.1. ábra. Unimolekulás sebességi együttható alakulása a nyomás függvényében a Lindemann mechanizmus alapján. (Az A molekulákból álló gáz nyomása arányos az $[A]$ koncentrációval.) A folytonos kék vonal az (5.9) egyenlet alapján számított görbe, a szaggatott piros pedig a kísérleti adatokra illesztett görbe. Az ábrán feltüntetettük a számított és a kísérletből meghatározott $[A]_{1/2}$ koncentrációkat is.

A reakciók viselkedésének ezeket a szélsőségeit könnyen megérthetjük az (5.7) összefüggés határértékeinek vizsgálatán keresztül is. Olyan kicsi nyomáson, ahol már $k_{-1}[A] \ll k_2$, a nevezőben szereplő első szorzat elhanyagolható a k_2 mellett, amiből egyszerűsítés után k_{uni} kis nyomású határértékét kapjuk: $k_0 = k_1[A]$, amit az (5.6) sebességi egyenletbe beírva látható, hogy a reakció másodrendű. A $k_{-1}[A] \ll k_2$ feltételből az is látszik, hogy ilyen esetben a *sebességmeghatározó lépés a molekulák aktiválódása*, az energianyerés az ütközések során.

Olyan nagy nyomáson viszont, ahol már $k_{-1}[A] \gg k_2$, a $k_{-1}[A]$ szorzat mellett k_2 lesz elhanyagolható. Ekkor az egyszerűsítések elvégzése után k_{uni} nagy nyomású határértékét kapjuk:

$$k_{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}},$$

azaz a formálisan elsőrendűként felírt reakció sebességi együtthatója nem függ a koncentrációtól, így a reakció valóban elsőrendű. A $k_{-1}[A] \gg k_2$ feltételből pedig az olvasható ki,

hogy ilyen esetben a *sebességmeghatározó lépés az aktív molekulák átalakulása* az unimolekulás lépésben.

5.2.2. Lindemann-Hinshelwood elmélet

Lindemann értelmezése jól visszaadta unimolekulás gázreakciók nyomásfüggésének alakulását, kísérleti adatokkal összehasonlítva azonban kiderült, hogy a sebességi együttható fenti számítása nagyon pontatlan. Ennek belátásához kövessük a következő gondolatmenetet. A k_{uni} sebességi együttható (5.7) kifejezését először osszuk el a $k_{-1}[A]$ szorzattal:

$$k_{\text{uni}} = \frac{\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}[A]}} \quad (5.8)$$

majd helyettesítsük be a $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ helyébe a korábban kapott k_{∞} határértéket:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_{\infty}}{k_1[A]}} \quad (5.9)$$

Látható, hogy a k_{uni} sebességi együttható kiszámítható a kísérletileg meghatározható k_{∞} -ból, valamint k_1 -ből (amit Lindemann az ütközési elmélet alapján, a (2.7) összefüggés szerint számított¹) és az aktuális $[A]$ koncentrációból. Könnyen belátható, hogy ez az összefüggés is kiadja végtelen nagy nyomáson a k_{∞} , végtelen kis nyomáson pedig a $k_0 = k_1[A]$ határértéket, ennek ellenére a letörési tartományban gyakran nagyságrendileg is más eredményhez vezet, mint a kísérletileg mérhető k_{uni} sebességi együttható.

Az elméletnek ez a hibája egyetlen mérési adattal is tetten érhető. Kísérleti adatokból meg lehet határozni azt az $[A]_{1/2}$ koncentrációt, amelynél a k_{uni} értéke éppen $\frac{k_{\infty}}{2}$, a fentiek alapján pedig ezt az értéket ki is számíthatjuk. Az $[A]_{1/2}$ számított értékét az (5.9) egyenlet alapján akkor kapjuk, amikor $\frac{k_{\infty}}{k_1[A]} = 1$, azaz $[A]_{1/2} = \frac{k_{\infty}}{k_1}$. A kísérleti $[A]_{1/2}$ a tapasztalatok szerint a számítottnál mindig lényegesen kisebb, azaz a kísérletileg mért k_{uni} a letörési tartományban sokkal nagyobb, mint a számított. Tapasztalat szerint a különbség mértéke függ a reagáló A molekula szerkezetétől is. Az 5.1. ábrán a folytonos kék vonal az (5.9) összefüggés alapján számított nyomásfüggést mutatja, a szaggatott piros pedig a kísérleti adatokra illesztett görbe. Amint az ábrán is látható, a kísérleti görbe a teljes letörési tartományban nagyobb sebességi együtthatót jelent, aminek megfelelően a kísérleti $[A]_{1/2}$ is jóval kisebb a számítottnál.

¹ Az ütközési elmélettől elvárhatjuk, hogy az ütközés során az E_a feletti energiával járó ütközések számára nagyon jó közelítéssel igaz, mivel csak az energiadús molekula keletkezésének sebességét számítjuk vele, nem pedig egy bimolekulás reakció sebességét. Amint azonban a későbbiekben kiderül, az aktiválás során szerepet játszik a molekula szerkezete is, amit az ütközési elmélet nem vesz figyelembe.

Mivel a k_∞ kísérleti adat, az eltérés annak tudható be, hogy az aktiválás k_1 sebességi együtthatóját az elmélet túlzottan nagyra számítja. A számítás alapja az ütközési elmélet, amely szerint az energiadús molekulák keletkezése az (5.1) reakcióban a korábban megismert

$$k_1 = d^2 \pi \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.10)$$

alakban számítható. Az exponenciális kifejezés előtt álló konstans – az *ütközési faktort*, amely a hőmérséklet mellett csak a merev, rugalmas gömböknek tekintett molekulák tömegét és geometriai jellemzőjét (a d átmérőt) tartalmazza – jelöljük Z_1 -gyel. Az ennek megfelelően átírt

$$k_1 = Z_1 e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (5.11)$$

a kitevőben azt az E_0 energiát tartalmazza, amelynek benne kell lenni a molekulában ahhoz, hogy a reakció lejátsszódjon. A fenti összefüggés azonban akkor érvényes, ha a két ütköző partner relatív kinetikus energiája (ami a relatív sebességükből számítható) E_0 vagy annál magasabb.

Az elméletet továbbfejlesztő Hinshelwood¹ szerint az ütközések során nincs szükség ekkora energiára, hiszen az (5.1) reakcióban szereplő kisenergiájú A részecske nem zérus energiátartalmú, ezért annak belső energiáját hozzá kell számítani az energiadús molekulában az ütközés után majd rendelkezésre álló energiához. A molekula belső energiátartalma az energianövelő ütközés előtt pedig attól függ, mekkora a belső mozgási módusok száma. Mivel mind az izomerizáció, mind a disszociáció során rezgési módusok játszanak szerepet, ezért a lehetséges rezgési szabadsági fokok száma érdekes ebből a szempontból. Hinshelwood klasszikus statisztikus mechanikai számításokat alkalmazott, és a rezgési módusokat azonos frekvenciájú klasszikus harmonikus oszcillátoroknak feltételezte. Számításai eredményeként egy s rezgési szabadsági fokú molekulára a következő összefüggést találta:

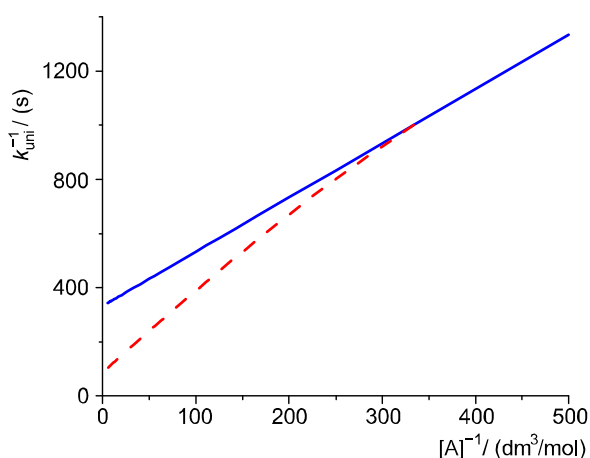
$$k_1 = \frac{Z_1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (5.12)$$

A fenti, valamint a k_{uni} -ra vonatkozó (5.9) összefüggés együtt írja le a Lindemann-Hinshelwood mechanizmus szerint számítható sebességi együtthatót. Eszerint a k_1 sebességi együttható függ az A molekula ütközés előtti energiájától, viszont a k_2 sebességi együttható nem – pedig ezt várnánk ugyanazon gondolatmenet alapján, mint az energiafüggő k_1 esetén. Ez a probléma a következőképpen szemléltethető. Tekintsük a Lindemann elméletből következő unimolekulás sebességi együttható (5.9) kifejezésének reciprokát:

¹ Cyril Norman Hinshelwood (1897–1967) angol fizikai kémikus volt. A Lindemann mechanizmust 1926-ban fejlesztette tovább. További fontos eredményei közül kiemelkedik heterogén reakciók kinetikájának elméleti továbbfejlesztése, valamint láncreakciók kvantitatív leírása. 1956-ban kémiai Nobel-díjat kapott reakciómechanizmusok területén elért kutatási eredményeiért.

$$\frac{1}{k_{\text{uni}}} = \frac{1}{k_{\infty}} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{[A]} \quad (5.13)$$

Látható, hogy k_{uni} reciprokát ábrázolva a Lindemann elmélet szerint az $1/[A]$ függvényében egyenest kellene látnunk, $\frac{1}{k_{\infty}}$ tengelymetszettel és $1/k_1$ meredekséggel. Ezzel szemben a kísérleti reciprok k_{uni} értékek igen nagy nyomáson (azaz igen kicsi $1/[A]$ értékeknél) egyre jobban eltérnek az egyenestől lefelé (azaz k_{uni} egyre nagyobb), amint azt az 5.2. ábra mutatja. Az aktiválás energiafüggésével kapcsolatos megfontolásokat ezért a termékképződés k_2 sebességi együtthatójára is alkalmazni kell. Az elméletet ebbe az irányba a ma is használatos formában három kutató, Rice és Ramsperger, valamint Kassel fejlesztette tovább.



5.2. ábra. Unimolekulás sebességi együttható alakulása a nyomás függvényében a Lindemann mechanizmus alapján. Az ábra a nagynyomású viselkedést mutatja. A folytonos kék vonal az (5.13) összefüggés szerint számított $1/k_{\text{uni}}$ az $1/[A]$ függvényében, a szaggatott piros pedig a kísérleti adatokra illesztett görbe.

5.2.3. RRK elmélet

Rice és Ramsperger a Lindemann-Hinshelwood mechanizmus módosítását klasszikus statisztikus fizikai megfontolások alapján javasolták, míg Kassel¹ a reagáló molekula energiaeloszlásának következményeit kvantumfizikai alapon, egyszerű kombinatorikai gondolatmenetből származtatta. A közös alapokon nyugvó elméletnek ezért a három szerző nevének kezdőbetűi alapján *RRK elmélet* a szokásos elnevezése.

Az elmélet alapvető újítása az, hogy a Lindemann-Hinshelwood mechanizmusban szereplő termékképződés nem egyetlen egyszerű lépésben játszódik le. Az energiadús molekula képződését követően először egy belső energia-átrendeződésnek kell lejátszódnia, ami a reakciót lehetővé tevő átmeneti állapotba juttatja a molekulát, majd ezt követi az átmeneti állapotú molekula gyors

¹ Oscar Knefler Rice (1903–1978) amerikai fizikai kémikus kvantumkémiaiával és statisztikus termodinamikával foglalkozott. Herman Carl Ramsperger (1896–1932) ugyancsak amerikai fizikai kémikus, aki sokat foglalkozott unimolekulás gázreakciók elméletével. Az említett problémát Ramsperger az azometán bomlásának példáján tanulmányozta (amiről egyébként azóta kiderült, hogy gyökös láncreakció!), a megoldási javaslatot pedig 1927-ben egy közös cikkükben írták le. Louis Stevenson Kassel (1905–1973) amerikai kémikus tőlük függetlenül, ugyancsak 1927-ben közölte az ezzel gyakorlatilag azonos elméletet.

(egyetlen rezgési periódus alatt megtörténő) átalakulása termékekké. A belső energia átrendeződéséhez szükséges idő függ a molekula energiatartalmától és szerkezetétől; minél nagyobb a molekula energiája, annál hamarabb át tud alakulni termékekké, viszont minél bonyolultabb a szerkezete, annál tovább tart a reakcióhoz vezető átmeneti állapot kialakulása. (Egyszerűen fogalmazva azt mondhatjuk, hogy nagyobb és bonyolultabb molekulák a megfelelő aktiválási energia birtokában is tovább élnek átalakulásukat megelőzően, mint a kisebb, egyszerűbb molekulák.) Az ezt figyelembe vevő mechanizmust a következőképpen írhatjuk le:



Az aktiválódás-dezaktiválódás folyamatot követő lépés jelenti az energiadús A^* molekulában lévő, a reakcióhoz szükséges energia eljutását az átalakuláshoz vezető rezgési módusba, amely folyamat $k(E)$ sebességi együtthatója energiafüggő. Az ezt követő lépésben – az átmeneti állapotú molekulaszervezet következményeként – egyetlen rezgési periódus alatt képződik a reakció terméke. Az A^\ddagger szimbólum az átalakuló átmeneti állapotú molekulát jelenti.

Minden E_0 vagy annál nagyobb energiájú molekula képes a reakcióra, de ez a reakcióképesség energiafüggő. Kassel javaslata szerint az aktiválás során kialakuló energiadús molekulában a rezgési energiakvantumok eloszlása véletlenszerű. Mivel az energia adott, ezért az állandó energiájú (és térfogatú) rendszerekre érvényes mikrokanonikus eloszlás értelmében minden egyes mikroállapot valószínűsége azonos. Az átmeneti állapot kialakulásához a rezgési módusok energiáinak kell megfelelő módon alakulni, ezért azokra kell kiszámítani annak a valószínűségét, hogy a molekulában található összesen n rezgési kvantumból éppen a szükséges m darab jut a molekula s rezgési módusa közül arra kritikus egy módusra, amelynek a rezgése azután a molekula átalakulásához vezet. Az n rezgési kvantum szétosztása s rezgési módus között hasonló probléma, mint az Einstein kristály esetében; a probléma visszavezethető $s - 1$ db elválasztó „pálcika” közé lerakott n db korong elhelyezésének összes lehetséges módjára, ami n egyforma korong és $s - 1$ „pálcika” ismétléses permutációinak száma:

$$P_{(n, s-1)}^{n+s-1} = \frac{(n+s-1)!}{n! (s-1)!} \quad (5.17)$$

Ez adja meg az adott $nh\nu$ rezgési energiájú molekula rezgési mikroállapotainak számát. Azon rezgési állapotok számát, amelyben a kritikus rezgési módusra éppen m rezgési kvantum jut, a

maradék $n - m$ db rezgési kvantum s módusra történő lehetséges elosztásainak száma adja meg, ami ugyancsak egy ismétléses permutáció:

$$P_{(n-m, s-1)}^{n-m+s-1} = \frac{(n-m+s-1)!}{(n-m)!(s-1)!}. \quad (5.18)$$

Annak a valószínűsége tehát, hogy az $E = nhv$ összes rezgési energiából az átalakuláshoz szükséges $E_0 = m h v$ rezgési energia éppen a kritikus rezgésen lokalizálódik, ennek a két permutációnak a hányadosa, azaz

$$P(E) = \frac{(n-m+s-1)!}{(n-m)!(s-1)!} \frac{n!(s-1)!}{(n+s-1)!} = \frac{(n-m+s-1)!n!}{(n-m)!(n+s-1)!}. \quad (5.19)$$

Ha a fenti eredményt viszonylag nagy molekulára számítjuk, akkor felhasználhatjuk az $n \gg s$ és $m \gg s$ közelítéseket, amivel a $P(E)$ valószínűség a következő közelítő alakban írható:

$$P(E) \cong \left(1 - \frac{m}{n}\right)^{s-1}. \quad (5.20)$$

Felhasználva az $E_0 = m h v$ és $E = n h v$ kifejezéseket, ezt átírhatjuk a

$$P(E) \cong \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1} \quad (5.21)$$

alakba, ami egyébként azonos a Rice és Ramsperger által klasszikus statisztikus termodinamikai módszerrel kapott eredménnyel. Feltételezve, hogy a rezgési energia minden rezgés után véletlenszerűen oszlik el újra, az A^\ddagger és A^* molekulák eloszlása mindig megfelel a fenti kifejezésnek, azaz felírhatjuk, hogy

$$\frac{k(E)}{k^\ddagger} \cong \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1}, \quad (5.22)$$

amiből

$$k(E) \cong k^\ddagger \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1}. \quad (5.23)$$

Az egyenletből látható, hogy kellően nagy energia esetén (ahol $E_0 \ll E$), $k(E) \cong k^\ddagger$, azaz a nagymértékben energiadús molekula egy rezgési periódus alatt átalakul.

Ez a kifejezés azonban még csak a mikrokanonikus sebességi együtthatót adja meg az energia függvényében. Ebből még ki kell számítani a Boltzmann-eloszlás figyelembevételével a $k(E)$ sebességi együttható állandó hőmérsékletű várható értékét, ami megadja a Lindemann-Hinshelwood mechanizmusban szereplő izoterm k_2 sebességi együttható RRK elmélet szerinti értékét.

Összefoglalva az RRK elmélet tulajdonságait, a következőket mondhatjuk. Ez az elmélet tartalmazza a Lindemann-Hinshelwood elmélet szerint számítandó k_1 energiafüggő sebességi együtthatót az aktiválódásra, valamint a k_2 energiafüggő sebességi együtthatónak azt a kifejezését, amely figyelembe veszi az átalakuló molekula szerkezetétől és energiájától függő élettartamát.

Ezzel már jól megközelíti a kísérletileg meghatározott sebességi együtthatókat, de még mindig vannak benne elég durva közelítések. Az egyik az, hogy az s rezgési szabadsági fokról feltételezi, hogy az azoknak megfelelő rezgési módusok frekvenciája megegyezik. (Egyébként nem menne át energia egyik módusból a másikba). A másik az, hogy feltételezi, hogy mind a molekula teljes rezgési energiája, mind a reakció lejátszódásához egy rezgési móduson szükséges lokalizált energia sokkal nagyobb, mint az azonos frekvenciájú oszcillátorok alapállapotának megfelelő shv rezgési energiakvantum, valamint a teljes rezgési energia és az shv különbsége is sokkal nagyobb, mint shv .

5.2.4. RRKM elmélet

Amikor Rice fiatal munkatársaként Marcus¹ továbbfejlesztette az RRK elméletet, egyrészt már elterjedt a kémikus köztudatban az átmenetiállapot-elmélet, másrészt kifejlődtek olyan kvantummechanikai módszerek, amelyek az RRK kidolgozásakor még nem voltak ismertek. Marcus ezek megfelelő alkalmazásával pontosította az RRK elméletben bevezetett mikrokanonikus (azaz állandó energiájú) $k(E)$ számítását.

Az általa alkalmazott megközelítés a következőket foglalja magában:

- A molekula rezgési módusait azok korrekt rezgési frekvenciájával vette figyelembe. Bizonyította, hogy a rezgések anharmonicitása miatt a különböző frekvenciájú módusok között is könnyen átmehet energia. (Az anharmonikus rezgések leírhatók pl. egy olyan sorfejtéssel, amiben sok felharmonikus, és azok lineárkombinációja is szerepel. Ezek között a frekvenciák között már lehet több olyan is, ami jó közelítéssel megegyezik a különböző rezgési módusok esetén.)
- A rezgési energiaszintek korrekt kvantummechanikai számításával határozta meg a mikrokanonikus rezgési állapotsűrűséget (a rezgési mikroállapotok számát), valamint azt is figyelembe vette, hogy a zérusponthoz tartó energia (a rezgési alapállapotok energiája) nem változhat az energia újraeloszlása során. (A lehetséges legkisebb rezgési energia a rezgési alapállapotok energiája; azok pedig még 0 K hőmérsékleten is be vannak töltve.)
- Figyelembe vette a forgási energia hatását is a reakcióra. Felismerte, hogy – mivel a molekula átalakulása során megmarad annak energiája is, és forgási nyomatéka, azaz a J forgási kvantumszám értéke is – az átmeneti állapot kialakulásakor fellépő kötéhossz-növekedés (azaz tehetetlenségnyomaték-növekedés) következtében a csökkenő forgási energia a rezgési energiát növeli, ezzel növelve az átalakulás sebességét is.

¹ Rudolph Arthur Marcus (1923–) kanadai származású fizikai kémikus, aki később felvette az Amerikai Egyesült Államok állampolgárságát is. 1992-ben kapott Nobel-díjat oldatbeli elektronátlépési reakciók mechanizmusának addigra már róla elnevezett értelmezésért, amit az 1960-as évek elején dolgozott ki. Az RRKM néven ismertté vált elmélet általa bevezetett módosításairól 1951-ben és 1952-ben megjelent közleményeiben számolt be.

A jelenleg elérhető kvantummechanikai számítási módszereket alkalmazva a Marcus által bevezetett módosításokkal már a kísérleti adatokkal jó egyezésben lévő k_{uni} sebességi együtthatók számíthatók. Ezen új számítási módszerek magát az RRKM mechanizmust nem módosítják érdemben, ezért nem szokás az ezt követő újabb fejlesztéseket külön névvel illetni.

6. Katalizátorok és katalitikus reakciók

Katalitikus reakciók nélkül nem lenne élet; az élő szervezetek *biokatalizátorai*, az *enzimek* teszik lehetővé annak a nagyszámú reakciónak ezen szervezetek körülményei között lehetséges lejátszódását, ami a normális fiziológiai működéshez szükséges. Az élet kialakulásának jelenlegi elméletei pedig ásványi anyagok katalitikus közreműködésében látják a kezdeti molekuláris szerveződések létrejöttének lehetőségét. Az emberiség évezredek óta hasznát veszi a katalitikus reakcióknak eltartható élelmiszerei elkészítésére; a kenyér, a joghurt és a kefir, a bor és a sör pl. mikroorganizmusok közreműködésével készül, amelyek enzimkatalizált reakciók során végzik el kívánatos tevékenységüket.

A kémia fejlődése közben viszont elég későn derült ki, hogy vannak olyan speciális anyagok, amiket – Berzelius¹ javaslata nyomán – katalizátoroknak² nevezünk. Ezek működésének megértése a reakciók molekuláris mechanizmusának tisztázása után vált csak lehetővé.

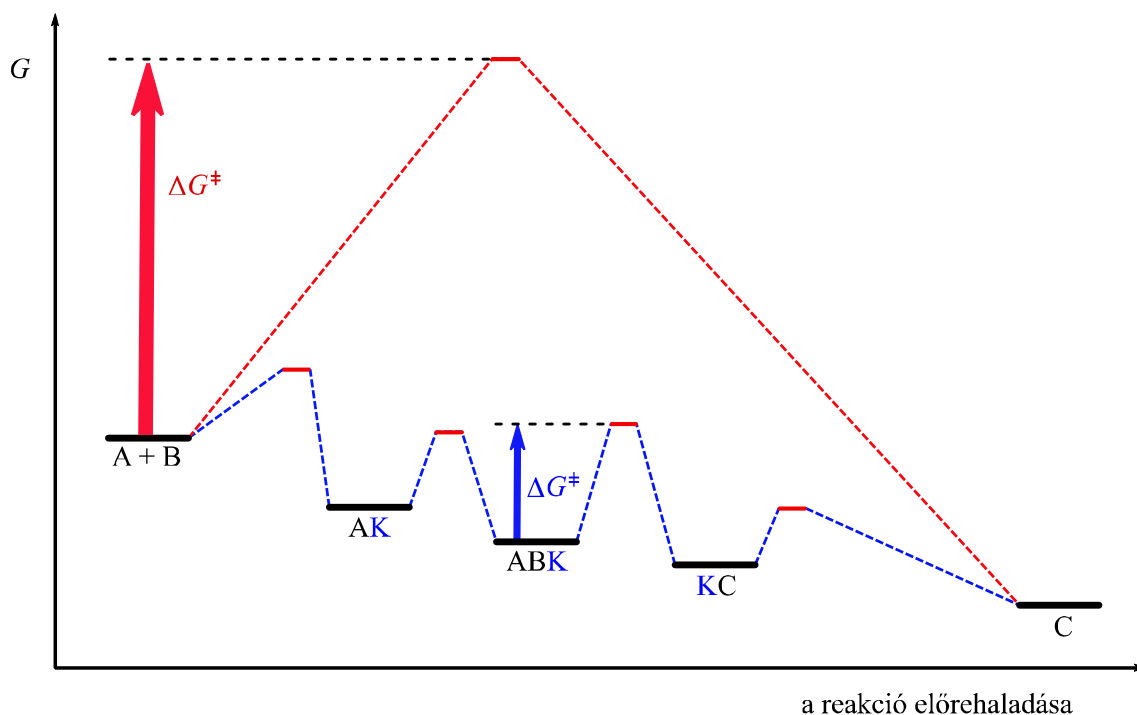
Mai tudásunk szerint azt mondhatjuk, hogy a katalizátorok egy önmagába záródó ciklikus mechanizmus során fejtik ki gyorsító hatásukat a reakciókra. Ellentétben azonban a láncreakciókkal, amelyek ugyancsak ciklikus mechanizmus szerint játszódnak le, a katalizátorok eleve jelen vannak a reakcióelegyben, így nincs szükség inicializáló reakciólépésre, és nem szerepel a mechanizmusban lánczáró lépés sem, amely megszüntetné a katalitikus aktivitást. A katalizátor a reaktánsok valamelyikével egy átmeneti terméket alkot, amely lehetővé teszi annak gyors átalakulását a katalizált reakció termékévé, miközben a katalizátor szabaddá válik, és ismét képezheti az aktív átmeneti terméket. A következő példamechanizmus szemléltet egy lehetséges katalitikus reakcióutat az $A + B \rightarrow C$ reakció esetén:



¹ Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) svéd kémikus. Meghatározó szerepe volt a kémia fejlődésében; pl. ő fedezte fel az elektrolízist, ő javasolta az elemek ma is használatos jelölésmódját. A katalízis, katalizátor nevet is ő alkotta meg ógörög szavak adaptálásával.

² A katalízis szó a görög *κατάλυω* igéből származik, amely alapvetően szétrombolást, szétszedést jelent. Ennek oka, hogy a kémia történetében első katalizátorok az anyagok bomlását gyorsították meg, vagy tették egyáltalán lehetővé.

Láthatjuk, hogy a **K** katalizátor ugyan a (6.1) első lépésben reagál az A molekulával, de a (6.4) utolsó lépésben változatlan formában újra keletkezik, készen arra, hogy ismét reagáljon egy újabb A molekulával. A (6.1) – (6.4) reakciólépések egyenleteit összeadva megkapjuk a tulajdonképpeni reakció $A + B \rightarrow C$ sztöchiometriai egyenletét. A katalizátor sebességnövelő hatását a példamechanizmus sematikus szabadenergia-diagramjával szemléltethetjük:

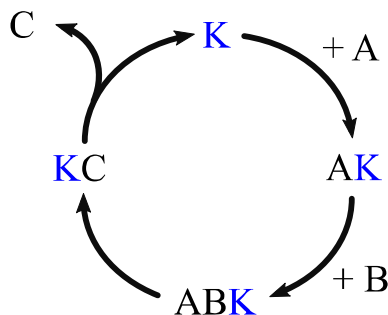


6.1. ábra. Az $A + B \rightarrow C$ reakció vázlatos szabadenergia-diagramja katalizátor nélkül (piros szaggatott vonal), valamint a **K** katalizátor hatására lezajló reakciósorozat esetén (kék szaggatott vonal). Látható, hogy a katalizált reakció esetében a legnagyobb aktiválási szabadentalpiájú $ABK \rightarrow KC$ reakció aktiválási szabadentalpiája (kék nyíl) is lényegesen kisebb, mint a katalizálatlan reakcióé (piros nyíl).

Az ábrából kitűnik, hogy a katalizátor közreműködése a reakcióban megnyit egy olyan reakcióutat, amelyben az aktiválási szabadentalpia jelentősen csökken. Ha felidézzük a (2.51) Arrhenius-egyenletet, akkor beláthatjuk, hogy az exponenciális energiafüggés miatt a katalizált reakció sebessége a két aktiválási szabadentalpia különbsége exponenciális függvényének arányában növekszik. Ha a katalizálatlan reakció aktiválási szabadentalpiája olyan nagy, hogy a termikus energia nem elegendő annak legyőzéséhez, akkor katalizátor nélkül a reakció egyáltalán nem is játszódik le, míg a katalizátorral már könnyen elérhető lehet az aktiváláshoz szükséges energia. A példaként bemutatott katalitikus ciklust a 6.2. ábrán látható sémával szemléltethetjük.

A katalizátorokat három nagy csoportba szokás sorolni. Az egyik a *homogén katalizátor*, amely ugyanabban a fázisban van, amelyben a reakciópartnerek, és azokkal elegyedik. A másik a *heterogén katalizátor*, amely a reakcióeleggyel nem elegyedő külön fázisban van. A harmadik a *biokatalizátor*, amely ugyan a reaktánsokkal azonos fázisban van, azokkal elegyedik, de általában egy nagy fehérjemolekula, amelybe az egyik reakciópartner megfelelő helyre (a *zsebbe*) beköt

(szokás ezt *dokkolásnak* is nevezni), aminek következtében konformációja úgy változik meg, hogy a reakció könnyen megtörténhessen. A képződő termék ezután leválik az enzimről.



6.2. ábra. Az $A + B \rightarrow C$ reakciót katalizáló K katalizátor hatására lezajló katalitikus ciklus. Látható, hogy amíg az A és B reagensek mindegyike jelen van, a katalitikus ciklus a megfelelő sebességi együtthatók által meghatározott sebességgel folyik, közben pedig a C termék képződik.¹

A három katalizátortípus működése a mechanizmus szempontjából sok hasonlóságot mutat. Mivel a katalizátor reaktánsként részt vesz a reakcióban, ezért igen sok esetben egyszerűen formálisan beírható a sebességi egyenletekbe. Gyakori eset pl., hogy a katalitikus reakcióban a katalizátor részrendje 1, így a reakció sebességi egyenletébe annak koncentrációja egyszerű szorzóként kerül be, azaz a katalizált reakció sebessége arányos a katalizátor koncentrációjával.

A katalizátorok érdekes tulajdonsága, hogy a katalizált reakciók egyensúlyát (azaz a reaktánsok és termékek egyensúlyi koncentrációját) nem változtatják meg, de a reakciót tipikusan mindkét irányban jelentősen meggyorsítják. Ezt úgy érik el, hogy a reakció (állandó hőmérsékleten és nyomáson történő) lejátszódásához szükséges aktiválási szabadentalpiát csökkentik. Ezt láthatjuk vázlatosan a 6.1. ábrán. Amint az a $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ összefüggésből kiderül, ezt a katalizátor vagy a ΔH^\ddagger aktiválási entalpia csökkentésével, vagy a ΔS^\ddagger aktiválási entrópia növelésével teszi lehetővé.

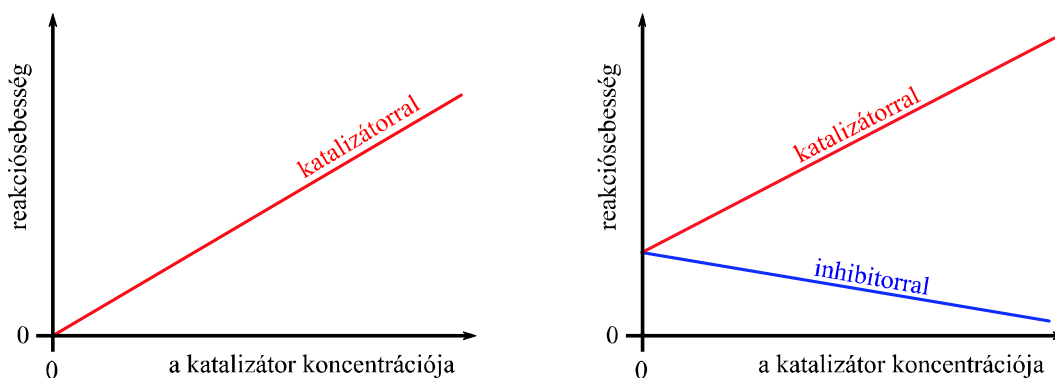
Szűkebb értelemben katalizátornak azt az anyagot nevezzük, amely meggyorsít valamely reakciót, vagy éppen egy egyébként le nem játszódó reakciót lehetővé tesz. Az ezzel ellentétes hatású anyagot – amely egy reakciót lassít, vagy lejátszódását teljesen megakadályozza – *inhibitornak*² nevezzük. Egyszerű, részrendjében (pszeudo)elsőrendű katalitikus reakciók esetén a katalízis, illetve inhibíció mértékének koncentrációfüggését a 6.3. ábrán szemléltetjük.

Az inhibitor reakciót lassító (vagy teljesen lehetetlenné tevő) hatását általában azzal fejt ki, hogy az összetett reakció egy olyan köztitermékét vonja ki a reagáló rendszerből, amin keresztül a végtermék kellően alacsony aktiválási szabadentalpiával képződhetne. Ha ez a „melléreakció” sokkal gyorsabb, mint az inhibitor nélküli termékképződés, akkor az inhibitor a reakciót teljesen

¹ Az egyszerűség kedvéért a katalitikus ciklusban korábban is és itt is csak egyirányú reakciókat tüntettünk fel, de természetesen előfordulhat az AK és az ABK komponens esetében is, hogy vissza is alakul $AK + B$, illetve $K + A$ alakba, mielőtt tovább reagálna.

² Az inhibitor szó a latin *inhibeo* ige származéka, aminek a jelentése visszatart, akadályoz.

meg is gátolhatja. Gyakori eset, hogy a kritikus köztitermék egy gyök, az inhibitor pedig egy gyökbefogó anyag.



6.3. ábra. A reakciósebesség koncentrációfüggése egyszerű (a katalizátor rendjében elsőrendű) reakciók esetén. A bal oldalon a katalizátor nélkül nem lejátszódó reakció esete, a jobb oldalon a katalizátor nélkül is lejátszódó reakció este látható. A katalizátor növeli, az inhibitor pedig csökkenti a reakciósebességet.

Homogén katalízis, illetve inhibíció esetén a leginkább célravezető módszer az, ha felderítjük a katalízis mechanizmusát, és azt is beleírjuk az elemi reakciók közé – hasonlóképpen ahhoz, ahogy a láncreakciónál is eljártunk a láncvivőkkel. Heterogén katalízis esetén a reakciósebesség számításához figyelembe kell venni a fázisok közötti anyagátmenetet is. Ennek egyszerűbb eseteiről szól a következő alfejezet.

6.1. Heterogén katalízis

Heterogén katalitikus reakciók esetén a reaktánsokat és a katalizátort két különböző fázis tartalmazza, a katalitikus reakció pedig a fázisok határán játszódik le. Erre lehetőség van szilárd-szilárd, folyadék-folyadék, szilárd-folyadék, szilárd-gáz és folyadék-gáz határfelületeken. A szilárd-szilárd reakciók pl. a földkéregben elég gyakoriak, de a szilárd fázisú diffúzió igen lassú mértéke miatt általában földtörténeti korok szükségesek a lejátszódásukhoz. A folyadék-folyadék reakciók egyik érdekes esete az, amikor a katalizátor csak az egyik fázisban oldódik, és ez a fázis egy adott hőmérsékleten nem elegyedik a reaktánsokat tartalmazó fázissal, de (általában) ennél magasabb hőmérsékleten már elegyedik. Elegyedés után homogén katalízis során keletkezik a termék, majd a reakció lejátszódását követően az elegyet visszahűtik, amikor a katalizátor az újra elkülönülő fázisban marad, a termék pedig ugyanabban, amiben a reaktánsok is oldva voltak. Tipikus példák erre a vizes-szénhidrogénes, a vizes-fluorozott szénhidrogénes, valamint a szénhidrogénes-fluorozott szénhidrogénes kétfázisú reakciók. Kinetikai szempontból azonban ezek a reakciók homogén katalitikus úton játszódnak le, a fázisszétválás csak a termékek és a katalizátor egyszerű elkülönítését, így a katalizátor újra felhasználását teszi lehetővé.

A szilárd-folyadék reakciók sem gyakoriak a vegyipari alkalmazásokban, de pl. oldatbeli molekuláris szerveződés létrejöttében gyakran játszik szerepet valamely alkalmas szilárd anyag,

amely a molekulák szerveződését lehetővé teszi. (Az élethez szükséges alapvető szerves molekulák létrejöttének ez az egyik elméleti magyarázata, amelyben az agyagásványoknak tulajdonítják ezt a katalizáló hatást.)

Az egyik közismert folyadék-gáz reakció pl. a széndioxidból szénsav képződése, amelynek során a széndioxid gáz elnyelődik a vízben, majd folyadékfázisban reagál azzal szénsav képződése közben. Ezt követően azonban a szénsav nem kerül vissza a gázfázisba, így ez nem igazán heterogén katalitikus reakció. Az iparban is alkalmazott folyadék-gáz katalitikus reakciók – aminek során a reaktánsok a gázfázisban vannak, a katalizátor pedig folyadékfázisban – inkább úgy zajlanak le, hogy a folyadékfázis szilárd hordozó felületén helyezkedik el. Ennek mechanizmusa nagymértékben hasonló, mint a szilárd-gáz heterogén katalitikus folyamatoké: a szilárd anyag felületét borító vékony folyadékréteg felszínén zajlik az átalakulás. Az iparban is alkalmaznak elektrokémiai reakciókat, amelyek során az elektrolízis reaktánsai az egyik elektród felületén alakulnak át termékekké, az átfolyó áram elektronjainak segítségével. Ezek között is előfordul elektrokatalitikus reakció, amelynek leírásával az elektrokémia foglalkozik.

A leggyakoribb heterogén katalitikus folyamat a vegyiparban a szilárd katalizátor felületén lezajló gázreakció, így ennek egyszerűbb eseteivel foglalkozunk a továbbiakban. A legfontosabb különbség a háromdimenziós (ún. *bulk*¹) reakciókhoz képest az, hogy a felületi reakciók esetén nem térfogati, hanem felületi koncentrációkkal kell leírni a folyamatokat, mivel azok csak a felületen játszódnak le. A felületi koncentráció dimenziója koncentráció/felület, SI egysége pedig mol/m².

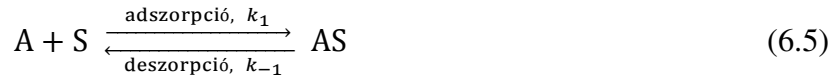
Gázfázisú reaktánsok szilárd felületen lejátszódó reakciója mindig összetett reakció, amihez az alábbi folyamatok mindegyikének egymást követően le kell játszódni:

1. A gázfázisú reaktánsok diffúziója a felületre.
2. A reaktánsok adszorpciója, illetve deszorpciója.
3. Felületi diffúzió a katalizátor aktív helyére, illetve a reaktánsmolekulák találkozásához szükséges diffúzió a felületen.
4. Maga a felületi reakció.
5. A reakció termékeinek deszorpciója a felületről.
6. A termékek diffúziója a felületről a gázfázisba.

A fenti folyamatok közül a 3. lépés abban az esetben nem szükséges, ha a felületi reakció unimolekulás, a molekulák pedig csak az aktív helyekre adszorbeálódnak. Az 5. lépésben azért nem szokás tekintetbe venni a deszorbeálódott termékek újra adszorpcióját, mivel azok koncentrációja a felületen általában nagy, a gázfázisban pedig kicsi, így ez a folyamat legtöbbször nem játszódik le.

¹ Az angol *bulk* szó eredetileg hajórakományt jelentett, de jelentése kiterjedt minden nagyobb mennyiségre, pl. nagy köteg papírra, vastag könyvre is. A kémiában is makroszkopikus kiterjedésű anyag értelemben használják.

Tekintsünk először egy unimolekulás felületi reakciót, amelynek során az A reaktáns alakul terméké. Jelöljük a reakció lejátszódására alkalmas felületi szabad helyet S-sel. (Ez általában a szilárd felület meghatározott tulajdonságú felületi molekulája vagy atomja.) A felületi reakciót ekkor a következőképpen írhatjuk fel:



Felületi reakciók sebességének leírása során célszerű bevezetni egy dimenziómentes mennyiséget, a *felületi borítottságot*. Ennek felhasználásával az alábbi jelöléseket alkalmazva írjuk le a reakciósebességet:

c – a felületi aktív centrumok össz-koncentrációja

θ – az A-val borított felületi aktív centrumok hányada (felületi borítottság)

$1 - \theta$ – a szabad felületi aktív centrumok hányada (szabad, borítatlan felület)

$c_{AS} = c\theta$ – a felületi aktív centrumokon kötött A felületi koncentrációja

$c_S = c(1 - \theta)$ – a felületi szabad (borítatlan) aktív centrumok koncentrációja

A fenti jelölésekkel a θ felületi borítottság c_{AS}/c alakban számítható. Mivel a (6.6) reakciósebességet is felületre vonatkoztatjuk, annak sebességét a következőképpen írhatjuk fel:

$$\frac{d[\text{termékek}]}{dt} = r = k'_2 c_{AS} = k'_2 c\theta \quad (6.7)$$

Vezessük be a $k'_2 c = k_2$ jelölést, amit azért tehetünk meg, mert a felületi aktív centrumok össz-koncentrációja is az adszorbeált molekulák koncentrációjától független állandó.¹ Ezt felhasználva a reakció sebessége $r = k_2 \theta$ alakban írható, ami a kétdimenziós sebességi egyenlet egyszerű alakja. A probléma ebben csak annyi, hogy a θ felületi borítottság a reakció közben nem mérhető, mivel azt stacionárius esetben is két folyamat határozza meg: az AS komplex keletkezése és annak bomlása, a felületi borítottság reakció közbeni mérése pedig egyelőre nem megoldott. Ha az A komponens gázfázisú (háromdimenziós, azaz térfogatra vonatkoztatott) koncentrációját c_A -val jelöljük, akkor stacionárius reakció esetén felírhatjuk a következő közelítő egyenletet:

$$k_1 c_A (1 - \theta) \cong k_{-1} \theta + k_2 \theta \quad (6.8)$$

A baloldalon az AS komplex keletkezési sebessége szerepel, ami arányos az A komponens c_A gázfázisbeli koncentrációjával és a szabad S aktív centrumok $1 - \theta$ felületi hányadával. A jobb oldal első tagja az S szabad helyé válásának sebessége az A molekula arról történő deszorpciójával, a

¹ A felületi aktív centrumok koncentrációja abban az esetben nem változik a reakció során, ha nem történik ún. *katalizátormérgezés*. Utóbbi akkor következik be, ha a reakcióelegy valamelyik komponense olyan kémiai változást okoz az aktív centrumon, amely azt inaktívvá teszi.

második tag pedig az AS komplex kémiai átalakulásának sebessége, beleértve ebbe a termék deszorpcióját is. Mindkét utóbbi folyamat sebessége a borítottsággal, azaz az AS-nek az S összkoncentrációjához viszonyított hányadával arányos. A (6.8) egyenlet átrendezésével kifejezhetjük a stacionárius reakció közben állandósult felületi borítottság közelítő értékét:

$$\theta \cong \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2}, \quad (6.9)$$

amiből a fentebb említett $r = k_2 \theta$ összefüggés értelmében a felületi reakció sebességére (a közelítést a továbbiakban nem jelölve) a következő eredményt kapjuk:

$$r = \frac{k_1 k_2 c_A}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2} \quad (6.10)$$

Ebben a kifejezésben már csak az A reaktáns gázfázisbeli c_A koncentrációja szerepel a reakcióra jellemző sebességi együtthatókon kívül. Fontos megjegyezni, hogy számítások során ügyelni kell arra, hogy a k_1 , k_{-1} és k_2 sebességi együtthatókat (és azok egységeit) úgy kell megválasztani, hogy a (6.6) – (6.10) összefüggések dimenzionálisan és egységeikben is konzisztensek legyenek.

Vizsgáljuk meg a (6.10) összefüggés kémiai szempontból is érdekes határeseteit. Ha a reakció sokkal gyorsabb, mint az adszorpció és a deszorpció, azaz $k_2 \gg k_1 c_A + k_{-1}$, akkor

$$r \cong \frac{k_1 k_2 c_A}{k_2} \cong k_1 c_A \quad (6.11)$$

$$\text{és } \theta \cong \frac{k_1 c_A}{k_2} \quad (6.12)$$

A katalitikus reakció tehát *elsőrendű*, a borítottság pedig *nagyon kicsi*, mivel $k_2 \gg k_1 c_A$, azaz $\theta \ll 1$. Ez érthető is annak alapján, hogy az adszorpció igen lassú, ehhez képest az adszorbeált molekulák igen gyorsan elreagálnak és deszorbeálódnak a felületről. Ilyen reakció pl. az N_2O bomlása elemeire aranyfelületen, illetve a HI bomlása elemeire platinafelületen.

Ha a felületi reakció sokkal lassúbb, mint az adszorpció és a deszorpció, azaz $k_2 \ll k_1 c_A$ és $k_2 \ll k_{-1}$, akkor

$$r \cong \frac{k_1 k_2 c_A}{k_1 c_A + k_{-1}} = \frac{k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_A}{\frac{k_1}{k_{-1}} c_A + 1} \quad (6.13)$$

A $\frac{k_1}{k_{-1}} = K$ hányadost tekintsük az A adszorpciója egyensúlyi állandójának, amit behelyettesítve az

$$r \cong \frac{k_2 K c_A}{K c_A + 1} \quad (6.14)$$

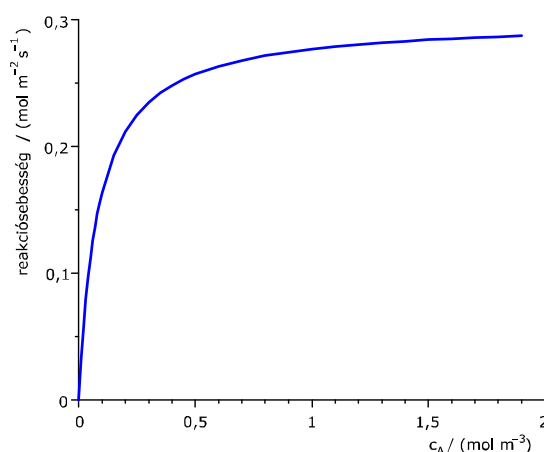
$$\text{és } \theta \cong \frac{K c_A}{K c_A + 1} \quad (6.15)$$

összefüggésekhez jutunk. Látható, hogy az r reakciósebesség függése a gázfázisbeli c_A koncentrációtól ebben a határesetben bonyolultabb. A θ felületi borítottság kifejezése pedig azonos

az adszorpció egyensúlyra jellemző *kétdimenziós állapotegyenlettel*, a *Langmuir-Hinshelwood állapotegyenlettel*. Ez sem meglepő, hiszen ha a felületi reakció sokkal lassúbb, mint az adszorpció és deszorpció, akkor mindig ki tud alakulni az egyensúlyi borítottság.

A (6.14) – (6.15) egyenletek viselkedését is vizsgálhatjuk két határesetben. Ha a c_A gázfázisú koncentráció annyira kicsi, hogy $K c_A \ll 1$, akkor $r \cong k_2 K c_A$, azaz a reakció *elsőrendű*, a sebességi együttható pedig $k_2 K$. A felületi borítottság ebben az esetben arányos a c_A gázfázisú koncentrációval: $\theta \cong K c_A$. Ha a helyzet éppen fordított, azaz $K c_A \gg 1$, akkor $r \cong k_2$, azaz a reakció *nulladrendű*, a borítottság pedig közel teljes: $\theta \cong 1$. Ez utóbbira példa a HI, illetve az NH_3 bomlása arany felületén.

Észrevehetjük, hogy a (6.10) és (6.14) összefüggések (a bennük szereplő konstansoktól eltekintve) egyaránt $r = \frac{a c_A}{b c_A + d}$ alakúak. Ha az r reakciósebességet a c_A gázfázisú koncentráció függvényében ábrázoljuk, akkor a 6.4. ábrán látható görbét kapjuk. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy igen kis gázfázisú koncentráció esetén mindkét esetben elsőrendű, igen nagy koncentráció esetén pedig nulladrendű a reakció.



6.4. ábra. A (6.10), illetve (6.14) összefüggések alapján számítható függvény lefutása. Látható, hogy az itt alkalmazott paramétereknek ($a = 16$, $b = 50$ és $d = 8$) megfelelő görbe kicsi, 0 és kb. $0,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ koncentráció között közelítőleg egyenes, majd egy hosszabb átmeneti szakasz után vízszintesbe fordul. A kezdeti egyenes szakasz azt jelenti, hogy ott a reakció sebessége arányos a koncentrációval, azaz a reakció elsőrendű. A nagy koncentrációknál kialakuló (közel) vízszintes lefutás azt jelenti, hogy a reakció sebessége jó közelítéssel nem függ a koncentrációtól, azaz a reakció nulladrendű.

Bimolekulás felületkatalizált reakció esetén a fentiekhez hasonló eljárással (stacionárius reakció feltételezésével) járhatunk el, csak a reakció során lejátszódó folyamatok némileg bonyolultabbak. A két reaktáns molekuláinak (legyen ez A és B) ilyenkor külön-külön adszorbeálódniuk kell, ezt követően egymás közelébe kell jutniuk felületi diffúzióval, majd ezt követően termékképződés közben reagálni, a terméknek pedig deszorbeálódni a felületről. A megfelelő részlépések sztöchiometriai egyenleteit, valamint a sebességi egyenleteket és azok stacionárius kezelését mellőzve csak a felületi reakció egyenletét, valamint a reakciósebességre számítható összefüggést mutatjuk be. A (kétdimenziós) felületi reakció az alábbi:



A reakció sebessége

$$\frac{d[\text{termékek}]}{dt} = r = k\theta_A\theta_B \quad (6.17)$$

alakban írható, ahol θ_A a felületnek az A komponenssel, θ_B a B komponenssel borított hányada. A korábbiakhoz hasonló stacionárius feltételezésekkel és határeset közelítéssel az adszorpció és a deszorpció sebességénél sokkal lassúbb kémiai reakció esetén a reakciósebességre a következő összefüggést kapjuk:

$$r \cong \frac{kK_A K_B c_A c_B}{K_A c_A + K_B c_B + 1} \quad (6.18)$$

Látható, hogy ez szerkezetében hasonlít az unimolekulás reakcióra számítható sebességgel, de mind az A, mind a B anyag adszorpciós egyensúlyi állandója szerepel benne, a számlálója pedig ennek a két komponensnek a gázfázisbeli koncentrációjával arányos. Ez az egyenlet is a Langmuir-Hinshelwood állapotegyenlethez kapcsolódik, két különböző anyag adszorpciója esetén. Határesetei is a fentiekhez hasonlóan számíthatók, de több feltételezésre van szükség, és bonyolultabbak lesznek az eredmények.

Érdemes még megjegyezni, hogy a moláris koncentrációkat egyszerűen át lehet számítani parciális nyomásokká is, aminek az ipari folyamatokban van jelentősége, ahol a reagensek adagolása a nyomás szabályozásával egyszerű.

6.2. Enzimkatalízis

Amint az előző alfejezetben már említésre került, a biokatalizátorok általában nagy – tipikusan több ezer Dalton¹ molekulatömegű – fehérjemolekulák, amelyek szelektív módon katalizálnak bizonyos fiziológiai reakciókat az élő szervezetekben. A szelektivitás azt jelenti, hogy általában csak egy reakciót katalizálnak, azt is csak egyetlen reakcióúton, azaz meghatározott termék képződésének irányába. Azt az anyagot, aminek az átalakulását az enzim katalizálja, *szubsztrátnak* nevezzük. Az enzimmolekula szerkezetében található egy aktív centrum (ezt nevezik *zsebnek*), ahol az átalakítandó molekula megkötődik, ezzel lehetővé válik egy kis aktiválási energiájú reakcióút. Az enzimreakciók ezért hasonlíthatók heterogén katalitikus reakciókhoz is, bár a legtöbb esetben az enzim ugyanabban a (folyadék) fázisban van, mint a szubsztrátja.

Gyakori eset az, amikor az S szubsztrát E enzim által katalizált átalakulása a következő (egyszerű) mechanizmussal írható le:



¹ A Dalton a moláris tömeg egysége. 1 Dalton = 1 g/mol.



Ezt nevezzük *Michalis-Menten mechanizmusnak*¹. A reakció második lépése ugyan elvileg lehet megfordítható is, de az élő szervezetekben előforduló működési körülmények között az jó közelítéssel általában csak a nyíl irányába, a termékképződés felé játszódik le. (Észrevehetjük, hogy a reakció mechanizmusa formailag nagyon hasonló az unimolekulás heterogén katalízis (6.5)–(6.6), illetve a termikus aktiválású gázfázisú unimolekulás reakciók Lindemann-féle (5.1)–(5.2) mechanizmusához, így azt várjuk, hogy hasonló eredményt kapunk majd a reakciósebességre is.) A megfelelő sebességi egyenletek:

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] \quad (6.21)$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_{-1}[\text{ES}] - k_1[\text{E}][\text{S}] \quad (6.22)$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] \quad (6.23)$$

(A termékeket P azonosítóval jelöltük.) A reakciósebességet számíthatjuk úgy, hogy az ES enzimszubsztrát komplexet kvázistacionárius komponensnek feltételezzük, azaz keletkezési sebességét (bal oldal) és bomlási sebességét (jobb oldal) azonosnak tekintjük:

$$k_1[\text{E}][\text{S}] \cong k_{-1}[\text{ES}] + k_2[\text{ES}] \quad (6.24)$$

Ebből a szokásos módon kifejezhető az ES komplex koncentrációja:

$$[\text{ES}] \cong \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2} \quad (6.25)$$

Ezt a (6.23) egyenletbe behelyettesítve kifejezhetjük a termék(ek) képződési sebességét:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} \cong \frac{k_1 k_2 [\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2} \quad (6.26)$$

Vonjuk össze a (6.25) egyenletben szereplő konstansokat a következőképpen:

$$\frac{1}{K_M} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (6.27)$$

Ezzel a jelöléssel

$$[\text{ES}] \cong \frac{[\text{E}][\text{S}]}{K_M} \quad (6.28)$$

¹ Leonor Michaelis (1875–1949) német orvos és biokémikus 1922-ig Berlinben, majd utána rövid ideig Japánban, ezt követően az Amerikai Egyesült Államokban dolgozott. Maud Leonora Menten (1879–1960) kanadai kutatóorvos volt, nőként az első diplomás orvos Kanadában. 1905 és 1917 között dolgozott együtt Michaelis-szel, eközben több évet Berlinben is töltött. Közös cikkükben 1913-ban számoltak be enzimkinetikai kutatásaik összefoglaló eredményeiről, valamint azok értelmezésére kidolgozott modelljükről, amit azóta Michaelis-Menten mechanizmusként ismerünk. Ők ugyan egy előgyensúlyt feltételeztek az enzim-szubsztrát komplex kialakulásakor, de eredményeik ekvivalensek az 1925-ben Briggs és Haldane által kvázistacionárius közelítéssel kapottal, amely közelítést itt mi is alkalmaztuk.

Ha kísérlettel követjük nyomon a reakció sebességét, érdemes kihasználni a sztöchiometria kínálta megmaradási egyenletet, amelynek megfelelően az enzim vagy szabad E, vagy komplexált ES állapotban van, amiből következik, hogy a reakcióelegybe a $t = 0$ időpillanatban bemért $[E]_0$ koncentrációval (az enzim „összkoncentrációjával”, amit az enzimkinetikában így szokás jelölni) kifejezhető a szabad enzim koncentrációja: $[E] = [E]_0 - [ES]$. Írjuk be ezt a (6.28) egyenletbe:

$$[ES] \cong \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{K_M} \quad (6.29)$$

Rendezzük át ezt $K_M [ES] \cong [E]_0[S] - [ES][S]$, majd $(K_M + [S])[ES] \cong [E]_0[S]$ alakba. Ebből az ES koncentrációja kifejezhető a következőképpen:

$$[ES] \cong \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (6.30)$$

Ebből pedig a (6.23) egyenlet alapján felírhatjuk a termék keletkezésének (és a szubsztrát fogyásának) sebességét az alábbi alakban:

$$\frac{d[P]}{dt} \cong \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (6.31)$$

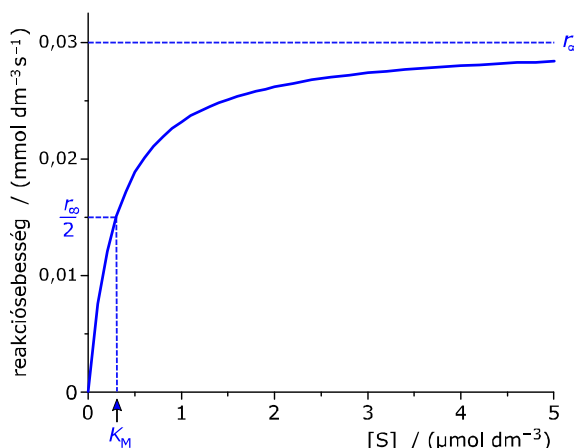
Ez az egyenlet adja meg a Michaelis-Menten mechanizmus kvázistacionárius közelítésű reakciósebességét. Az egyenlet alapján a reakciósebesség a szubsztrát $[S]$ koncentrációjának növekedésével nő, de nem minden határon túl. Nagy szubsztrátkoncentráció esetén (ha $[S] \gg K_M$), a sebesség a „végtelen koncentrációra” extrapolált határértékhez tart:

$$\left. \frac{d[P]}{dt} \right|_{\infty} = r_{\infty} = k_2[E]_0 \quad (6.32)$$

Mivel k_2 is, $[E]_0$ is független a pillanatnyi koncentrációtól, ezért ilyenkor a reakció nulladrendű; a sebessége nem függ a szubsztrát koncentrációjától. (Emiatt az r_{∞} reakciósebességet értelmezhetjük úgy is, mint egy nulladrendű sebességi együtthatót, így jelölhetnénk k_{∞} -ként is – amint azt néha szokás.) A másik határérték zérus közeli szubsztrátkoncentráció esetén érvényes; ekkor

$$\left. \frac{d[P]}{dt} \right|_0 = \frac{k_2}{K_M} [E]_0 [S] \quad (6.33)$$

A Michaelis-Menten mechanizmus kvázistacionárius közelítésű reakciósebességét a koncentráció függvényében ábrázolva jól megkülönböztethető a fenti két határviselkedés. A 6.5. ábrán azt is feltüntettük, hogy az a koncentráció, ahol a reakció sebessége éppen $r_{\infty}/2$, megegyezik a Michaelis állandó értékével. (Ez egyébként a (6.26) és a (6.32) képlet alapján egyszerűen belátható.) Az ábrát és az azon látható határviselkedést igen kicsi és igen nagy szubsztrát-koncentrációnál megfigyelve észrevehetjük, hogy az valóban hasonlít az unimolekulás heterogén katalízis (6.5)–(6.6), illetve a termikus aktiválású gázfázisú unimolekulás reakciók Lindemann-féle (5.1)–(5.2) mechanizmusának leírásakor kapott eredményre. (Ld. 5.1. és 6.4. ábra.)



6.5. ábra. A fehérjét emésztő pepszin enzim által katalizált hasítási reakció sebessége a szubsztrát (fehérje) koncentráció függvényében. Az ábrán látható diagram adatai: a pepszin $[E]_0$ koncentrációja $60 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, k_2 értéke $0,5 \text{ s}^{-1}$, K_M pedig $0,3 \mu\text{mol}$. A diagramban feltüntettük az r_∞ határsebességet, valamint K_M értékét, ahol a reakciósebesség éppen $r_\infty/2$. Vegyük észre a függvény alakjának hasonlóságát a 6.4. ábrán látható unimolekulás heterogén katalitikus reakcióéval.

A kísérleti enzimkinetikában a reakció sebességét az r_∞ és a K_M paraméterek függvényében szokás felírni, mivel azok meghatározhatók, ha a kezdeti reakciósebességet különböző szubsztrát-koncentrációk esetén megmérjük. Ha a (6.31) egyenletben $k_2[E]_0$ helyére a (6.32) alapján behelyettesítjük az r_∞ sebességet, akkor éppen egy ilyen kifejezést kapunk:

$$\frac{d[P]}{dt} \cong \frac{r_\infty[S]}{K_M + [S]} = \frac{r_\infty}{\frac{K_M}{[S]} + 1} \quad (6.34)$$

Látható, hogy ennek az az előnye, hogy a kísérletileg meghatározható r_∞ és a K_M paraméterekből már kifejezhető az enzimreakció sebessége, ha az a Michaelis-Menten mechanizmus alapján, az enzim-szubsztrát komplex koncentrációjának kvázistacionárius közelítése érvényességén belül zajlik. Az enzimkinetika „felvirágzásának” története visszanyúlik azokra az 1920–1940-es időkre, amikor még nem, vagy nehezen volt elérhető megfelelően gyors számítógép. Emiatt szokás a (6.34) egyenletet a grafikus kiértékeléshez, azaz egyenes vonalzóhoz igazítani. Mostanában ugyan nem érdemes ezeket a vonalzós módszereket alkalmazni, de jó tudni, hogy a régebbi közleményekben (sajnos, néha még a napjainkban megjelenőkben is) ezek alapján értékelték ki az enzimkinetikai méréseket. Az eredmények természetesen ilyenkor magukon viselik a linearizáláskor fellépő torzításokat. (Ld. X. függelék.) Érdekesség kedvéért itt bemutatunk néhány ilyen linearizált összefüggést, amit azokról neveztek el, akik először alkalmazták az adott (torzító) transzformációt. Mindhárom szokásos transzformáció a reakciósebesség (6.34) egyenletéből indul ki. Jelöljük ebben a $d[P]/dt$ reakciósebességet r -rel.

A Lineweaver–Burk transzformáció egyenlete a következő:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_\infty} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_\infty} \quad (6.35)$$

Az $1/[S]$ függvényében ábrázolva az r reakciósebesség reciprokát, az egyenes meredeksége K_M/r_∞ , tengelymetszete pedig $1/r_\infty$.

Az Eadie–Hofstee transzformáció egyenlete:

$$r = -K_M \frac{r}{[S]} + r_\infty \quad (6.36)$$

Amint látható, ebben az esetben az $r/[S]$ függvényében kell ábrázolni az r reakciósebességet, az egyenes meredeksége $-K_M$, tengelymetszete pedig r_∞ .

A Hanes–Woolf transzformáció egyenlete:

$$\frac{[S]}{r} = \frac{1}{r_\infty} [S] + \frac{K_M}{r_\infty} \quad (6.37)$$

Ebben az esetben az $[S]$ szubsztrátkoncentráció függvényében kell ábrázolni az $[S]/r$ hányadost, az egyenes meredeksége az r_∞ határsebesség reciproka, tengelymetszete pedig K_M/r_∞ .

A linearizált kiértékelések esetén érdemes tisztázni, hogy a számításokhoz figyelembe vették-e a szerzők a hibaterjedést. Ebben az esetben ugyanis a kapott eredmények csak kevésbé torzítottak, szemben a hibaterjedés figyelmen kívül hagyásával kapott, általában jelentősen torzított eredményekkel. Ha az eredmények a (6.34) egyenlet szerinti modell illesztésével, nemlineáris paraméterbecsléssel születtek, akkor azok nem torzítottak, továbbá az abban szereplő r_∞ és a K_M paraméterek hibájának becslése is megbízható.

A 21. század eleje óta több olyan szoftver is létezik, amelyik speciálisan enzimkinetikai mérések kiértékelésére készült. Ezek az enzimkinetikai differenciálegyenleteket már „beépítve” tartalmazzák, azaz csak ki kell választani a megfelelő reakciómechanizmust. A differenciálegyenletrendszer megoldását a 4.9. alfejezetben ismertetett numerikus integrátorokkal végzik, egyúttal elvégzik a paraméterek becslését is a nemlineáris modellek illesztésével. Az is előnye ezek használatának, hogy kevesebb mérést kell végezni ahhoz, hogy ezzel a módszerrel megbízható kinetikai paramétereket tudjunk becsülni.

Érdemes még megemlíteni, hogy az r_∞ értéke – mivel az a $k_2[E]_0$ szorzat – függ az enzim koncentrációjától is. Az enzimekre jellemző adatként ezért a K_M Michaelis állandó mellett a koncentrációfüggetlen k_2 értéket szokás megadni, amit az enzimkinetikusok *katalízisállandónak* neveznek, és általában k_{cat} szimbólummal jelölnék.

A (6.19)–(6.20) mechanizmus nagyon egyszerű; az enzimreakciók ennél igen gyakran bonyolultabbak. A bonyolultabb esetek elemzése nélkül megemlítjük itt, hogy ez az egyszerű mechanizmus is működhet kétféle (kompetitív és nem-kompetitív) gátlással. Emellett sok olyan enzimreakció van, amelyben nem egyetlen enzim vesz részt katalizátorként, hanem több, egymással összekapcsolt enzim. Ezek a reakciók lehetnek többé-kevésbé kooperatívak, ami azt jelenti, hogy ha egyik enzimre beköt a szubsztrát, akkor a többire már egyre könnyebben beköthet. Van azonban

olyan eset is, amikor a további szubsztrátmolekulák bekötése egyre nehezebb, azaz az először bekötött szubsztrátmolekulák gátolják valamilyen mértékben a továbbiak bekötését. Mindezek a lehetőségek már teret nyitnak az enzimek regulációjának is, ami azt jelenti, hogy az élő szervezetek állapota (általában valamely anyagfajta koncentrációjának aktuális értéke) jelentősen befolyásolhatja az enzimek katalitikus aktivitását. Ezen folyamatokkal a biokémia tankönyvek részletesen foglalkoznak.

6.3. Autokatalízis, autoinhibíció és nemlineáris kémiai folyamatok

A katalízisnek van egy érdekes változata: amikor a katalizátor nincs benne a kiindulási reakcióelegyenben, hanem a reakció során keletkezik, és a reakció előrehaladásával a koncentrációja is növekszik. Mivel ilyenkor a katalizátort a reakció „önmaga” termeli, ezért az ilyen folyamat az *autokatalízis*, az abban szereplő katalizátor pedig az *autokatalizátor*¹. Természetesen az egyre növekvő katalizátor-koncentráció hatására az ilyen reakciók menet közben egyre gyorsulnak. Nemcsak katalizátor, hanem inhibitor is termelődhet egyes reakciókban, aminek hatására a reakció sebessége az előrehaladás során egyre csökken. Analóg módon az ilyen folyamat az *autoinhibíció*, az ezt okozó anyag pedig az *autoinhibitor*. Ha a szabályozástechnikában használatos fogalmakat alkalmazzuk, azt mondhatjuk, hogy az autokatalízis pozitív, az autoinhibíció negatív visszacsatolást jelent a reakciók sebességére nézve. (Az enzimek katalízis már említett szabályozása is megvalósulhat hasonló módon.)

Mivel mind az autokatalizátor, mind az inhibitor hiányzik a reakcióelegyből a reakció kezdetén, ezért ezen anyagok hatása bizonyos körülmények között könnyen kimutatható. Ha maga a reakció olyan, hogy van valamilyen rendje (azaz a sebességi egyenlete homogén n -ed fokú differenciálegyenlet), vagy megfelelő reagensfelesleggel elérhető egy pszeudo-rend, akkor ezt a reakció kezdetén még a visszacsatolás nélkül mérhetjük. Eszerint különböző kiindulási koncentrációkkal elvégezzük a reakciót, és a kezdeti reakciósebesség koncentrációfüggése alapján kiszámítjuk a reakció n_c rendjét. Eljárhatunk úgy is, hogy az egyik alkalmas kiindulási koncentráció esetén elegendő hosszú ideig nyomonkövetjük a reakciót, és a koncentráció-idő függvény deriválásával különböző reakcióidőknél is meghatározzuk az adott időben mérhető koncentrációtól való függés alapján a reakció n_t rendjét. (Az n_c a tisztán koncentrációfüggésre, az n_t az időfüggésre utal.)

Amennyiben semmilyen visszacsatolás nincs a reakció során, akkor ennek a két rendnek azonosnak kell lenni. Amennyiben az n_t rend nagyobb, mint az n_c , ez azt jelenti, hogy a reakció menet közben jobban lassul, mint azt az n_c rend indokolná, következésképpen autoinhibíció lép fel a reakció közben. Megfordítva: ha az n_t rend kisebb, mint az n_c , ez azt jelenti, hogy a reakció menet

¹ Az autokatalizátor szó nem a gépjárművek katalizátorát jelenti, hanem arra utal, hogy a reakció ön maga termeli a katalizátorát. A névben két ógörög szó szerepel: az *αὐτός* névmás (ön maga) és a *κατάλυω* ige (szétrombol, szétoszlat). Ld. a 105. oldal 2. lábjegyzetét is.

közben kevésbé lassul, mint azt az n_c rend indokolná, következésképpen autokatalízis lép fel a reakció közben. (A különböző rendű reakciók sebességének eltérő menet közbeni változásáról a 3.1. alfejezetben lehet olvasni.)

Összetett reakciók sebességi egyenlete azonban igen gyakran nem n -ed fokú differenciálegyenlet, ilyenkor természetesen bonyolultabb feladat „tetten érni” az autokatalízist vagy autoinhibíciót; ez általában csak a mechanizmus részletes felderítésével lehetséges.

6.3.1. Egyszerű autokatalitikus reakció viselkedése

A legegyszerűbb autokatalitikus reakció egy A anyag átalakulása B anyaggá, amit a B termék katalizál. A reakcióegyenlet ilyenkor $A \rightarrow B$ alakban írható ugyan, de a sebességi egyenlethez azt is figyelembe kell venni, hogy az A anyag csak a B katalizátorral reagálva tud átalakulni B anyaggá, azaz a sebességi egyenlet felírásához célszerűbb a reakciót



alakban felírni. Ennek alapján (tömeghatás törvény szerint lejátszódó reakciót feltételezve) a sebességi egyenlet a következő alakban írható:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k c_A c_B \quad (6.39)$$

Ezt a differenciálegyenletet kell megoldani a megfelelő kezdeti feltételekkel. Jelöljük az A anyag kezdeti koncentrációját $c_{A,0}$ -val, a B anyagét $c_{B,0}$ -val, az A anyag koncentrációcsökkenését pedig x -szel. Ekkor a sebességi egyenlet a következő alakban írható fel:

$$-\frac{d(c_{A,0}-x)}{dt} = \frac{d(c_{B,0}+x)}{dt} = k(c_{A,0}-x)(c_{B,0}+x), \quad (6.40)$$

illetve elvégezve a baloldalon kijelölt deriválásokat (tekintetbe véve hogy $c_{A,0}$ is és $c_{B,0}$ is időfüggetlen), a következő egyszerűbb alakot kapjuk:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A,0}-x)(c_{B,0}+x). \quad (6.41)$$

Észrevehetjük, hogy ez a sebességi egyenlet mindössze abban különbözik a 3.1.3. szakaszban felírt (3.49) sebességi egyenlettől, hogy az abban szereplő $c_{B,0}-x$ helyett itt $c_{B,0}+x$ szerepel. A megoldás menete ebben az esetben is ugyanaz, mint amit a (3.49) egyenletnél is alkalmaztunk: a

$$\int \frac{1}{(c_{A,0}-x)(c_{B,0}+x)} dx = \int k dt \quad (6.42)$$

szeparált differenciálegyenletet kell megoldani. A baloldalon szereplő racionális törtfüggvényt először célszerű parciális törtfüggvények összegévé alakítani:

$$\int \frac{1}{(c_{A,0}-x)(c_{B,0}+x)} dx = \frac{1}{c_{A,0}+c_{B,0}} \int \left(\frac{1}{(c_{A,0}-x)} + \frac{1}{(c_{B,0}+x)} \right) dx \quad (6.43)$$

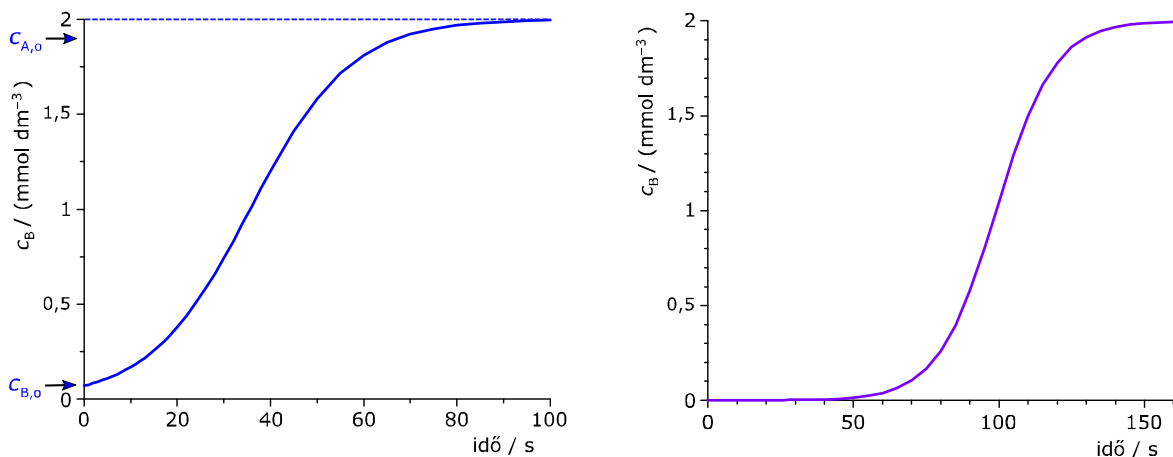
Az integrálást ezután mindkét oldalon elvégezve a következő eredményt kapjuk:

$$\frac{1}{(c_{A,0} + c_{B,0})} \ln \frac{c_{A,0}(c_{B,0} + x)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x)} = kt + I \quad (6.44)$$

A kezdeti feltételek kihasználása és alkalmas átrendezés után a következő explicit partikuláris megoldáshoz jutunk (hasonlóan, mint a 3.1.3. szakaszban leírtaknál):

$$c_B = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{1 + \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} e^{-(c_{A,0} - c_{B,0})kt}}, \quad \text{ha } c_{A,0} > c_{B,0} \quad (6.45)$$

Érdekes megvizsgálni a reakció lefutását a B termék koncentrációjának időfüggését követve. A reakció a B autokatalizátor kis koncentrációja miatt csak lassan indul, de egy darabig egyre gyorsul, mivel a reakciótermék B anyag koncentrációja növekszik. A sebesség növekvő tendenciája aztán átvált csökkenőbe, ahogy a kiindulási A anyag koncentrációja lecsökken a B aktuális koncentrációja alá. Ettől fogva a sebesség folyamatosan csökken, amíg az A anyag teljesen át nem alakul a B terméké. A reakció sztöchiometriájából következően a termék koncentrációja a reakció lefolyását követően megegyezik a $c_{A,0}$ és $c_{B,0}$ kiindulási koncentrációk összegével.



6.6. ábra. A B komponens (termék) koncentrációja az idő függvényében az $A + B \rightarrow 2B$ autokatalitikus reakció során. A k sebességi együttható értéke $0,05 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a komponensek kezdeti koncentrációja pedig a bal oldali diagramban $c_{A,0} = 1,93 \text{ mmol/dm}^3$ és $c_{B,0} = 0,07 \text{ mmol/dm}^3$. Itt feltüntettük a $c_{A,0}$ és $c_{B,0}$ értékeit, a vízszintes szaggatott vonal pedig a c_B koncentráció határértéke ($c_{B,\infty} = c_{A,0} + c_{B,0}$) a reakció teljes lejátszódását követően. A függvény „szigmoid”¹ alakja jellemző az autokatalitikus reakciókra, de függ az A és B kiindulási koncentrációk arányától. A jobb oldali diagramban pl. $c_{A,0} = 1,9999 \text{ mmol/dm}^3$, B pedig csak nyomokban van jelen: $c_{B,0} = 0,0001 \text{ mmol/dm}^3$. Az igen kicsi kezdeti katalizátorkoncentráció miatt a reakció csak nagyon lassan indul.

Érdeemes megemlíteni a megoldásfüggvény néhány érdekes tulajdonságát. Ennél az egyszerű reakciónál pl. az A anyag egyáltalán nem alakul át a B anyaggá, ha nincs a kiindulási reakcióelegyben semmennyi B sem. (Ez érthető is, mivel az A anyag átalakulása katalizátor nélkül nem tud lejátszódni.) Ez a tulajdonság a (6.39) sebességi egyenletben is látszik: ha $c_B = 0$, akkor a reakció sebessége zérus. Összhangban van ezzel a (6.45) megoldásfüggvény is, amely $c_{B,0} = 0$

¹ A szigmoid szó a görbének a görög szigma (σ) betűre emlékeztető alakjára utal.

esetben ugyancsak zérust eredményez bármely időpillanatban. A (6.45) megoldásfüggvény viszont csak abban az esetben érvényes, ha $c_{A,0} > c_{B,0}$. Ellenkező esetben – azaz ha $c_{A,0} < c_{B,0}$ –, akkor a hányadosban is és a kitevőben is fel kell cserélni az A és a B anyag koncentrációját:

$$c_B = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{1 + \frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} e^{-(c_{B,0} - c_{A,0})kt}}, \quad \text{ha } c_{A,0} < c_{B,0} \quad (6.46)$$

A megoldásfüggvény utóbbi tulajdonsága is egyszerűen érthető: a (6.39) sebességi egyenletben az A és B anyag szerepe azonos. Emiatt *formálisan* értelmezhetjük az $A + B \rightarrow 2B$ autokatalitikus reakciót úgy is, hogy abban az A a katalizátor, amely a $B \rightarrow 2B$ reakciót katalizálja, csak eközben el is fogy – azaz szigorúan véve nem érvényes rá a katalizátor definíciója.

Felmerülhet még az a kérdés is, hogy mennyire „életszerű” az a feltétel, hogy a tiszta A anyagban egyáltalán nincs B. Ha lenne is ennyire tiszta A anyagunk, akkor is előbb-utóbb különböző behatások (pl. fény, kozmikus sugárzás, hó) következtében keletkezne a B anyag, még ha igen kis koncentrációban is. Ettől fogva viszont beindulna az autokatalitikus reakció, amely előbb-utóbb kellően fel is gyorsulna, éppen az autokatalízis miatt. Ez az eset pl. a légkörkémiában vagy az élő szervezetek fiziológiai reakcióiban is előfordulhat. Erre láthatunk példát a 6.6. ábra jobb oldali diagramjában, ahol a reakció kezdetén a B anyag koncentrációja mindössze $0,1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, az A anyag koncentrációjának kevesebb mint $1/10\,000$ része.

Autokatalitikus reakció nem csak ilyen egyszerű folyamatban lehetséges. Összetett reakciókban az is elegendő az autokatalízis kialakulásához, ha a mechanizmus egyik lépésében keletkezik az autokatalizátor, ami egy másik, ahhoz kapcsolódó lépést katalizál.

6.3.2. Oszcilláló reakciók

Az autokatalízis, illetve az autoinhibíció pozitív, illetve negatív visszacsatoló hatásuk miatt érdekes jelenségeket is eredményezhetnek, amelyeknek az egyik gyakori és alapvető esete az oszcilláló reakció. Oszcilláló reakcióról akkor beszélhetünk, ha a reakció legalább egyik komponensének koncentrációja időben periodikus függvény szerint változik, azaz pl. növekedés után csökken, majd ezt követően ismét növekszik, és így tovább. Amint az oszcilláló reakciók leírásából kiderül, ehhez az szükséges, hogy a reakcióban szereplő komponensek változási sebességét leíró differenciálegyenletekben legyen nemlineáris tag is – ezért adták a jelenséget tanulmányozó kémikusok az ilyen és hasonló összetett reakcióknak a *nemlineáris folyamat* nevet.

Ilyen nemlineáris folyamatok sok különböző problémakörben is előfordulnak. A periodikusan változó állatpopulációk esete volt az első hasonló differenciálegyenlet-rendszer, mint amilyent a nemlineáris kémiai folyamatok leírására is használnak. Az oszcillációs populációdinamika egyszerű esetének első leíróiról és modellezőiről a mennyiségi viszonyokat leíró egyenleteket Lotka-Volterra

egyenleteknek nevezzük¹. Volterra az Adriai tenger halállományának periodikus ingadozását modellezte, amelynek során a ragadozó halak és az általuk fogyasztott növényevő halak populációja időben periodikusan, de különböző fázisban változott – időnként növekedett, majd csökkent.

A tengerek halállománya igen sok fajból áll, amit Volterra két csoportra osztott: a ragadozó halakra és azok zsákmányhalaira. Egyszerűbb azonban ezt a modellt szárazföldi változatban, csak két állatfaj példáján bemutatni. Tegyük fel, hogy egy nagy szigeten csak rókák (ragadozók) és nyulak (zsákmányállatok) élnek, de fű a nyulaknak és fészkelőhely (lyuk fúrására alkalmas) a rókáknak korlátlanul hozzáférhető. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel azt is, hogy szaporodáskor egy nyútból is és egy rókából is kettő lesz, valamint azt, hogy a rókák ragadozó életmódja miatt a nyulak nem érik meg a természetes halálhoz szükséges életkort, mert még előtte megeszik őket a rókák. További egyszerűsítő feltétel még az, hogy egy nyúl elfogyasztása a rókák esetén egy szaporulatra elegendő. Feltételezzük még azt is, hogy mind a zsákmányolás, mind a szaporodás és elpusztulás arányos a populáció méretével. A nyulakat N , a rókákat R szimbólumokkal jelölve, a változásokat sztöchiometriai egyenletet utánozva felírható a következő mechanizmus:



A fenti mechanizmusnak megfelelő sebességi egyenletek a következő alakban írhatók:

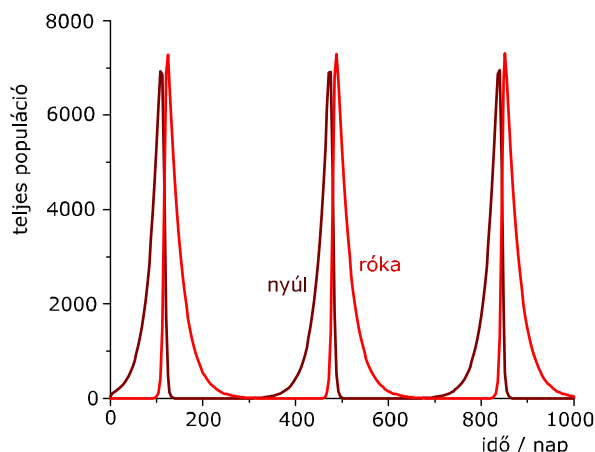
$$\frac{d[N]}{dt} = 2k_1[N] - k_2[N][R] \quad (6.50)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2k_2[N][R] - k_3[R] \quad (6.51)$$

A nemlineáris viselkedés az $[N][R]$ szorzat következménye, amely mindegyik sebességi egyenletben előfordul. A fenti (két differenciálegyenletből álló) differenciálegyenlet-rendszernek nem létezik explicit megoldása, ezért a sebességi együtthatók és a kezdeti $[N]$ és $[R]$ populációsűrűségek rögzítését követően csak numerikus integrátorok felhasználásával oldhatjuk meg a differenciálegyenleteket. A 6.7. ábrán ilyen megoldásfüggvényt láthatunk, az ábraalírásban megadott paraméterekkel. (Megjegyezzük, hogy a populációdinamika ennél bonyolultabb; az

¹ Alfred James Lotka (1880 – 1949) amerikai biofizikus és statisztikus az Osztrák-Magyar Monarchia területén lévő Lembergben (Ma Lvov, Ukrajna) született. Szülei az Amerikai Egyesült Államok állampolgárai voltak. Tanulmányait Európában kezdte, de az Egyesült Államokban fejezte be, majd ott is élt. 1925-ben kiadott *Elements of Physical Biology* című könyvében írt a populációdinamika modelljeiről, köztük a ragadozó-zsákmányállat modellről is. Vito Volterra (1860 – 1940) olasz matematikus és fizikus Anconában (akkor a Pápai Államban) született. Matematikusként funkcionálelmélettel és integro-differenciális egyenletekkel foglalkozott. 1926-ban közölte – Lotkától függetlenül – azokat az eredményeket, amelyekkel magyarázta halbiológus vejének adataiban az Adriai tenger halállományára jellemző nagy periodikus ingadozásokat.

átláthatóság és egyszerűség kedvéért több olyan feltételezéssel is éltünk, amely nem okvetlenül felel meg a nyulak és rókák viselkedésének és életciklusainak.)



6.7. ábra. A (6.50) – (6.51) Lotka-Volterra sebességi egyenletek megoldása. A kiindulási populációk értéke 5 km^{-2} nyúl és $0,1 \text{ km}^{-2}$ róka. A sebességi együtthatók értéke $k_1 = 0,04 \text{ nap}^{-1}$, $k_2 = 0,001 \text{ nap}^{-1}$ és $k_3 = 0,035 \text{ nap}^{-1}$. A 10 km^2 területű sziget teljes nyúl- és rókapopulációja kb. egyéves periódusidővel oszcillál. Figyeljük meg a rókapopuláció növekedésének és csökkenésének késleltetését a nyulak populációjához képest. Mindkét populáció felnövekedése a minimális létszámból hasonlít a korábban bemutatott autokatalitikus reakció koncentrációnövekedéséhez.

Az oszcillációs viselkedést az okozza, hogy a kis létszámú róka nem tud elég gyorsan szaporodni addig, amíg nincs elegendő nyúl. Amint a rókák elég sok nyulat találnak, elkezdnek egyre gyorsabban szaporodni. Egy idő után olyan sokan lesznek, hogy gyorsabban zsákmányolják a nyulakat, mint ahogy azok szaporodni tudnak, így azok lassan elfogynak. Ez a nagy mértékű fogyás némi késleltetéssel a rókák rohamos pusztulásához vezet, aminek következményeképpen a nyulak ismét szaporodásnak indulhatnak, és a ciklus kezdődhet előlről. Mind az $N \rightarrow 2N$, mind az $N + R \rightarrow 2R$ folyamat az autokatalitikus kémiai folyamatok megfelelője, ami a populációk kezdeti lassú, majd egyre gyorsabb növekedésében nyilvánul meg. A (6.50) – (6.51) Lotka-Volterra mechanizmusnak megfelelő kémiai rendszer ugyan nem létezik, de a visszacsatolás és a nemlineáris válaszfüggvények viselkedése ezen a modellen egyszerűen átlátható.

Összetett kémiai reakciók között meglepően sok olyan van, amelynek során oszcilláció lép fel. A kevésbé szabályozott és gyengébb minőségű üzemanyaggal működő régebbi belső égésű motorokban pl. kisebb fordulatszámon gyakran előfordult az ún. „kopogás”, ami a hengerben lévő üzemanyag-levegő keverék oszcilláló égésének volt a következménye. Élő szervezetekben is sok periodikus jelenség lép fel (pl. szívverés, légzés), amiknek egy részéről tudjuk, hogy oszcilláló kémiai reakciók (is) szabályozzák azokat. Az élő szervezetekben nagyon fontos pl. a hidrogénion-koncentráció megfelelő értéke. Az egyik legegyszerűbb ismert kémiai oszcilláció is a hidrogénion-koncentráció oszcillációja, amit pH-oszcillátornak szokás nevezni.

Tekintsük a következő mechanizmust, amit Rábai és Beck alternátornak nevezett¹:



Ebben A az IO_3^- , B az $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, X a H^+ , Y a HSO_3^- , P_1 az $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, P_2 pedig az SO_4^{2-} valamilyen (disszociált vagy disszociálatlan) formájához kapcsolódó mennyiség. Észrevehetjük, hogy a három lépés hasonlít a Lotka-Volterra mechanizmusra, viszont valamivel nagyobb bonyolultsága miatt már kémiaiilag is megvalósítható. Az oszcilláció magyarázata az X komponens autokatalikus képződése a (6.54), illetve pszeudo-elsőrendű bomlása a (6.53) lépés során, valamint az Y komponens képződése a (6.52) lépésben. (A konkrét reakciók sztöchiometriája meglehetősen bonyolult; az oszcillációra vezető szerkezet ebben az egyszerűsített írásmódban jobban látszik.)

Nemlineáris kémiai folyamatok nemcsak időbeli oszcillációt, hanem térbeli mintázatképződést is eredményezhetnek. Ezeknek a folyamatoknak szokás tulajdonítani pl. szilárd vázas élőlények, vagy színes lepkeszárnyak mintázatának létrejöttét is.

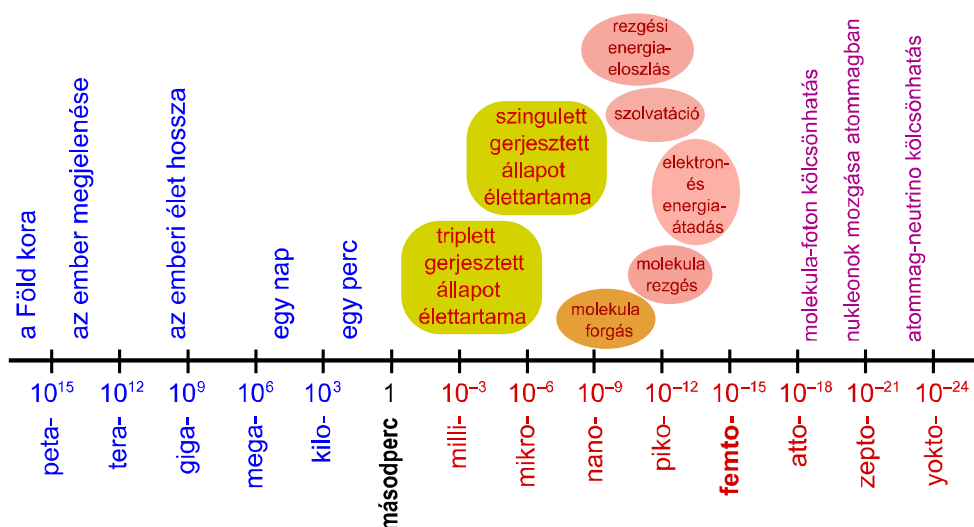
¹ A reakció leírása megtalálható a G. Rábai és M. T. Beck „High Amplitude Hydrogen Ion Concentration Oscillation in the Iodate-Thiosulfate-Sulfite System Under Closed Conditions” című cikkében, a Journal of Physical Chemistry folyóirat 92. számában, a 4831. oldaltól kezdődően, amit 1988-ban közöltek.

7. Kísérleti módszerek a reakciókinetikában

A reakciókinetika alapvetően kémiai reakciók időbeli lefolyásával foglalkozik. A gyakorlatban lejátszódó összetett reakciók esetén legfontosabb feladata a reakció pontos mechanizmusának felderítése, amihez a kísérletek során lehetőleg a reakcióban résztvevő összes kémiai komponens azonosítására, valamint mennyiségük időbeli nyomonkövetésére van szükség. Mivel az összetett reakciók elemi reakciólépésekből állnak, ezért azok pontos leírásához fontos az elemi reakciók sebességi együtthatójának ismerete a hőmérséklet és a nyomás (illetve néha egyéb körülmények, pl. különböző oldószerek) függvényében. A reakciókinetikai kísérletekben ezért a feladat általában a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációjának meghatározása az idő függvényében, ellenőrzött körülmények között. Ehhez szükség van olyan berendezésre, amelyben a reakció tanulmányozható módon lefolytatható (ezt nevezzük *reaktornak*), valamint olyan műszerekre, amelyek a koncentráció meghatározására alkalmas jeleket mérnek (ezeket nevezzük *detektoroknak*). A kinetikai kísérlet elvégzése során fontos a reakcióelegy összekeverése, mégpedig olyan rövid idő alatt, ameddig a reakció még nem játszódik le észrevehető mértékben. Egy kinetikai mérőberendezésnek tehát alkalmas reaktornak kell lenni, amiben a reaktánsok összekeveredése elég gyorsan megtörténik, és tartalmaznia kell olyan detektorokat, amelyek elegendően rövid idő alatt szolgáltatnak pontos adatokat az egyes komponensek koncentrációjának meghatározására. Emellett azt az időt is pontosan kell tudni mérni, amikor a koncentrációt meghatározzuk.

A mérőberendezések egyik legfontosabb jellemzője az, hogy mekkora *időfelbontást* tesznek lehetővé. Ez azt jelenti, hogy a reakció indításának is, és a koncentrációmérésnek is olyan rövid idő alatt kell megtörténni, ami a reakció lejátszódásának idejéhez képest elhanyagolhatóan kicsi. Emiatt érdemes áttekinteni, mennyi idő alatt zajlanak le különböző kémiai reakciók. A 7.1. ábrán a reakciókinetikában szóba jöhető időtartomány látható. A leghosszabb reakcióidő, ami a Földön elképzelhető, a Föld korával összemérhető. Az ilyen hosszú idő alatt lejátszódó reakciók főleg a földkéreg szilárd anyagaiban (közeteiben) játszódtak le, lefolyásukról legfeljebb közvetett információk lehet, a jelenlegi mérési adatok alapján. Hasonlóképpen főleg közvetett információk lehet az ennél ugyan rövidebb, de néhány hétnél-hónapnál hosszabb reakciókról, mivel azok alapos megfigyelését a legtöbb kutató munkabeosztása nem teszi lehetővé. A könnyen tanulmányozható időtartamok a néhány naptól néhány másodpercig terjedőek – ezek megfigyelése lehetséges a kutatók munkabeosztását figyelembe véve. A másodpercnél rövidebb ideig tartó reakciók vizsgálata

már speciális módszereket igényel, mind a reakcióelegy összekeverése, mind pedig a koncentráció-mérések kivitelezhetőségének tekintetében. A nanoszekundumnál rövidebb idők mérése pedig már a leggyorsabb órák felhasználásával sem lehetséges, ezért ezek esetében már az időmérés is speciális módszereket igényel. Amint az átmenetiállapot-elmélet kapcsán már olvashattuk, a kémiai reakciók molekuláris szinten legfeljebb a molekularezgések periódusidejének nagyságrendjében tudnak lejátszódni, aminek az alsó határa kb. 10^{-14} másodperc, ezért a 10^{-15} másodpercnél (azaz 1 femtoszekundumnál rövidebb idők a kémiai reakciók szempontjából már nem igazán érdekesek. Ugyan a molekula-foton kölcsönhatások attoszekundumos időtartománya még szerepet játszik a kémiai reakciókban, de ennyi idő alatt legfeljebb a molekula elektronszerkezetében történhet változás, az atommagok a már említett 10 femtoszekundumnál hosszabb idő alatt tudnak csak helyet változtatni – márpedig a szorosan vett kémiai reakciókban a molekulák szerkezete, azaz az atommagok elrendeződése változik meg. A nukleonok mozgása az atommagokban, valamint az atommag-neutrino kölcsönhatás már végleg nem a kémiai folyamatok körébe tartozik, bár vannak ezeknek (lassabban bekövetkező) kémiai eredményei, pl. az atommagok átalakulását követően lejátszódó magkémiai folyamatok.



7.1. ábra. Kémiai reakciók időskálája. A Földön a Föld koránál csak rövidebb idejű reakciók tanulmányozhatók – a legtöbb azok közül is csak közvetve. Az 1850-től 1930-ig terjedő időszakban a néhány másodperc és néhány nap közötti reakciók időbeli vizsgálata volt a legjobban hozzáférhető. A reakciók molekuláris eseményei a milliszekundumtól femtoszekundumig terjedő időtartományban játszódnak le, amelyeknek kísérleti vizsgálatát főleg a rövid lézérimpulzusok tették lehetővé. Ennél rövidebb idő alatt már nem kémiai reakciók, inkább csak molekulafizikai folyamatok játszódnak le. Érdekes megfigyelni, hogy mind a hosszú ideig tartó, mind a rövid ideig tartó kémiai reakciók időtartománya az 1 s-nál hosszabb és rövidebb idők esetében is kb. 15–15 nagyságrendet fog át.

A következőkben először áttekintjük a koncentráció mérésének időfüggő lehetőségeit és a reakciók elindításának problémakörét. Az időmérés megoldásairól a reakciókinetikai mérőberendezések kapcsán olvashatunk majd.

7.1. Koncentráció meghatározására használható detektálási módszerek

Koncentráció meghatározására minden olyan mennyiség mérése (ezt az adott detektor *jelének* nevezzük) alkalmas, amelynek pontosan ismerjük a koncentrációfüggését. A legegyszerűbb eset természetesen az, ha az adott mérhető mennyiség egyenesen arányos a koncentrációval. Ilyen összefüggés nem okvetlenül áll fenn minden esetben; ha nem így van, akkor a szokásos eljárás egy kalibrációs görbe felvétele elég sűrű koncentráció értékeknél. Lineáris koncentrációfüggés pl. akkor hasznos, ha elsőrendű (vagy pszeudo-elsőrendű) reakció sebességi együtthatóját akarjuk meghatározni, amelyik nem függ a kiindulási koncentrációtól és a koncentráció abszolút értékétől sem, csak a koncentrációváltozás ütemétől. A (3.30) egyenlet átrendezésével ugyanis a $c(t)/c_0 = e^{-kt}$ összefüggést kapjuk, amiből látható, hogy a sebességi együttható meghatározásához elegendő a $c(t)/c_0$ arány ismerete az idő függvényében, az időt tetszőleges c_0 koncentrációtól számítva. (Lineáris koncentrációfüggés esetében a t időpontban mért és a zérus időpontban mért jelek hányadosa azonos a $c(t)/c_0$ hányadossal.) Ha a reakció meghatározandó paraméterei (pl. sebességi együtthatók, vagy kiindulási koncentrációk) függenek a koncentráció abszolút értékétől is, akkor szükség van annak pontos ismeretére.

A reakciókinetikában leggyakrabban használt detektálási módszerek közül legfontosabbak az optikai módszerek, amelyek a reakcióeleggyel valamilyen kölcsönhatásba kerülő fény megváltozott tulajdonságai alapján szolgáltatják a koncentráció meghatározásához szükséges információt. A fény-anyag kölcsönhatás lehet a fény törése (*refrakciója*), elnyelése (*abszorpciója*), vagy fény kibocsátása (*emissziója* gerjesztést követően, ami gyakran fény hatására következik be), síkban polarizált fény polarizációs síkjának elforgatása (*rotációja*), vagy cirkulárisan polározott fény polarizációjának megváltozása (*optikai rotációs dikroizmus*). Felületi koncentráció meghatározására alkalmazható a felület fényvisszaverése (*reflexiója*) is.

Kis koncentrációk esetén az oldatok törésmutatója arányos a koncentrációval. A törésmutatót *refraktométerrel* lehet meghatározni. Mivel ehhez a méréshez a reakcióelegyet a refraktométer optikai elemévé kell tenni, ezért ezt csak korlátozott mértékben alkalmazzák kinetikai mérések során. Egyszerűbb a helyzet lassú (kb. órás időtartamú) reakciók esetén, amikor a reakcióelegyből kivett kis minta helyezhető be a refraktométerbe. További komplikációt okoz az, hogy a törésmutató csak az összkoncentrációt méri.

Polariméterek esetén a mérés könnyebben megvalósítható, mivel azok egy *polarizátor* és egy *analizátor* közé helyezett csőreaktor hosszának mentén átbocsátott fény polarizációs síkjának elfordulását képesek mérni, így a reaktor behelyezhető a polariméterbe. Ez a detektálási módszer természetesen csak optikailag aktív anyago(ka)t tartalmazó reakció esetén használható. Az

elforgatás szöge általában arányos az optikailag aktív anyag koncentrációjával¹. Az optikai rotációs dikroizmuson alapuló *ORD spektrométert* csak igen ritkán szokás alkalmazni kinetikai mérésekre.

Az egyik legegyszerűbb és valószínűleg leggyakrabban használt detektálási módszer a fény abszorpcióján alapszik, annak meghatározására pedig az *abszorpciós spektrofotométer* szolgál, ami megméri a reakcióelegybe belépő fény I_0 , valamint az azon áthaladó fény I intenzitását, célszerűen egyetlen, a spektrofotométer monokromátora által kiválasztott λ hullámhosszon. Ebből a Lambert-Beer² törvény alapján (nem túl nagy koncentrációk esetén)

$$A^\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon^\lambda c \ell . \quad (7.55)$$

Az egyenletben A^λ jelöli az *abszorbanciát* λ hullámhosszon, ℓ a fénysugár *optikai úthossza* az elegyet tartalmazó küvettában, ε^λ pedig a *dekadikus moláris abszorpciós együttható* ugyancsak λ hullámhosszon. A koncentráció tehát meghatározható az abszorbancia mérésével. Gyakori eset azonban, hogy a reakcióban résztvevő komponensek közül több is elnyeli a fényt az adott hullámhosszon. Ilyenkor az abszorbancia nem egyetlen komponens elnyeléséből adódik, hanem az összes elnyelő komponens elnyelésének összege:

$$A^\lambda = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^\lambda c_i \ell . \quad (7.56)$$

Az összegzést az n darab elnyelő komponens mindegyikére ki kell terjeszteni. Ebben az esetben azt az eljárást érdemes követni, hogy több különböző hullámhosszon megmérjük az abszorbanciát (ugyanabban az időpillanatban), mivel a különböző komponensek elnyelése a hullámhossz függvényében máshogy változik. Elegendő adat esetén így az egyes abszorbeáló komponensek koncentrációja meghatározható.

Az abszorbancia mérésének azonban nem ez az egyetlen hátránya. Gyakori eset pl., hogy egy viszonylag nagy elnyelésű elegyben egy komponens koncentrációváltozása kicsi. Ilyenkor abszorbancia nyomonkövetése esetén egy nagy jel kis megváltozását kell megmérni pontosan, ami nehezebb feladat, mintha csak a változással arányos jelet kellene mérni. Ezen segít a kibocsátott fény intenzitásának mérése. Ennek alkalmazásakor a reakcióelegyet besugározzuk egy olyan hullámhosszúságú (általában ultraibolya) fényvel, amely a meghatározni kívánt komponens

¹ A tudományos közleményben elsőként leírt reakciókinetikai mérés is polariméterrel történt. Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812–1864) német fizikai kémikus a szacharóz (nádcukor) savas hidrolízisének sebességi együtthatóját határozta meg. A szacharóz a polarizált fényt jobbra forgatja, míg a hidrolízis termékei, a glükóz és fruktóz együtt balra. (Ezért nevezik a reakciót *cukorinverzió*nak.) A mérésekről szóló közlemény az *Annalen der Physik und Chemie* folyóirat 81. számának 413–433. oldalán jelent meg 1850-ben.

² A levegőn áthatoló fény intenzitáscsökkenésének exponenciális abszorpciós törvényét először Pierre Bouguer (1698–1758) francia matematikus és fizikus ismerte fel, még 1729 előtt. Ezt a törvényt idézte és alkalmazta Johann Heinrich Lambert (1728–1777) svájci matematikus és fizikus 1760-ban. A törvényt 1852-ben August Beer (1825–1863) német fizikus és kémikus kiterjesztette oldatok koncentrációjától való függésre is. A törvény magyarul használatos neve Lambert-Beer törvény, de különböző nyelveken a három névből válogatott több különböző változata is létezik.

gerjeszti, a gerjesztést követően pedig annak molekulái legerjesztődés közben általában egy nagyobb hullámhosszúságú (kisebb energiájú) fotont bocsátanak ki. A legerjesztődés általában ugyanolyan multiplicitású állapotba juttatja a molekulát, mint amilyen a gerjesztett állapot volt – ilyenkor fluoreszcencia közben sugárzódik ki a foton. A fluoreszcenciával legerjesztődő állapotok élettartama tipikusan rövid; nanoszekundum-mikroszekundum nagyságrendű, ezért ez a detektálási módszer amellet, hogy szelektíven egy komponenst képes kimutatni, alkalmas ebben az időtartományban lejátszódó reakciók egyszerű nyomonkövetésére is. A mérést az abszorbaciáméréshez hasonló egyszerű berendezéssel, a *fluoriméterrel* lehet elvégezni. A fluoreszcenciát gerjesztő fényforrás lehet egy kisülési cső, amely a megfelelő (rövid) hullámhosszú fényt bocsátja ki folyamatosan, de a 21. században leginkább lézereket használnak erre a célra, amelyek hangolhatók, és nagy intenzitású, monokromatikus fény kibocsátására képesek. Az impulzuslézerek ezen túlmenően képesek igen rövid, akár néhány femtoszekundum szélességű fényimpulzusok kibocsátására is. Ez teszi lehetővé a nagyon rövid időskálán lezajló reakciók kísérleti tanulmányozását is. Amennyiben a legerjesztődés a gerjesztett állapottól különböző multiplicitású állapotba történik, azt *foszforeszcenciának* nevezzük. A foszforeszcenciával legerjesztődő állapotok élettartama tipikusan nagyobb; mikroszekundumtól akár szekundum nagyságrendű is lehet. Maga a detektálás viszont ugyancsak fluoriméterrel történhet.

A fluoreszcencia egyik speciális esete a *rezonanciafluoreszcencia*. Ez akkor lép fel, ha a gerjesztett állapot nagyon kevésbé stabilis (igen rövid az élettartama). Ilyenkor a gerjesztett molekula ugyanolyan fotont bocsát ki, mint amivel a gerjesztés történt, és ugyanabba az állapotba kerül legerjesztődés után, amelyben a gerjesztés előtt volt. Rezonancia fluoreszcencia gerjesztésére régebben gyakran ugyanazzal az anyaggal töltött kisülési csövet használtak, mint amilyen anyag koncentrációját a reakcióelegyben mérni szándékoztak. Mivel a kisülési csőben ugyanaz a folyamat játszódik le (gerjesztés után a gerjesztés előtti állapotba visszatérés), ezért az ilyenkor kibocsátott foton energiája pontosan akkora, amekkora a reakcióelegyben lévő anyagot is gerjeszteni tudja. A kisülési csőből kibocsátott és a reakcióelegyben elnyelt foton energiája azonos lévén, a rezonancia feltétele teljesül; innen a detektálási módszer elnevezése.

Mind az abszorbancia, mind a fluoreszcencia, illetve foszforeszcencia méréséhez *fotodetektorokat* kell használni. Ezek lehetnek *fotoelektron-sokszorozók*, vagy valamilyen félvezetőből készült eszközök (pl. *fotoellenállások* vagy *fotodiódák*). A fotoelektron-sokszorozók régóta használatos detektorok, és működési elvüknél fogva általában egyes fotonok detektálására is alkalmas, nagyon érzékeny berendezések. Egy fotokatódból kilépő elektront elegendően nagy feszültségre kapcsolt, megfelelő felületű lemezek (ún. *dinódák*) egymás után sorra megsokszoroznak, így egyetlen foton hatására elegendően sok elektron áramát lehet detektálni. A 21. században fejlesztett félvezető fotodetektorok is megközelítik már az egyfotonos érzékenységet,

így a nagy feszültséget igénylő fotoelektron-sokszorozókat egyre kevésbé használják reakciók nyomkövetésére.

Az optikai módszerek mellett vannak további koncentráció-meghatározó módszerek is. Ionkoncentráció mérésére pl. jól használhatók az *ionszelektív elektródok*, illetve semleges molekulák koncentrációjának meghatározására azok redoxi reakcióin alapuló *membránelektrodok*. A reakcióelegy összes ionja koncentrációjának meghatározására alkalmas a vezetés mérése, ami oldatokban *konduktométer* segítségével mérhető. Gázreakciók esetén is mérhető a keletkezett vagy elreagált ionok koncentrációja, ha két elektród közé elegendően nagy feszültséget kapcsolunk. A közöttük mérhető ionáram erőssége arányos az aktuális ionkoncentrációval.

Gyökkoncentráció mérésére legalkalmasabb módszerek azok, amelyek párosítatlan elektronok kimutatását azok mágneses tulajdonságai alapján végzik. Ilyen pl. az *elektronspin-rezonancia*, aminek elve a párosítatlan spinű elektron energiaszintjének felhasadásán alapszik. Ha az ilyen elektronnal rendelkező molekulákból álló anyagot erős mágneses térben a felhasadásnak megfelelő energiájú, 10 GHz körüli frekvenciájú elektromágneses sugárással gerjesztjük, akkor azt elnyelve a nagyobb energiájú, betöltetlen felhasadt szint spinállapotába kerülnek, miközben elnyelik az elektromágneses sugárzást. A kémiai gyakorlatban főleg az *elektron paramágneses rezonancia* (EPR) spektroszkópia használatos gyökkoncentráció meghatározására. Az alkalmazott frekvencia legfeljebb néhány tized nanoszekundum felbontást tesz lehetővé.

Az elektronspin-rezonanciához hasonlóan működik a *mágneses magrezonancia* spektroszkópia is, amit angol nevének (*nuclear magnetic resonance*) rövidítése alapján NMR spektroszkópia néven szokás említeni. Az EPR módszerhez képest a különbség az, hogy az atommagok spin-momentuma kb. ezredrésze az elektronokénak, így az alkalmazott gerjesztő elektromágneses sugárzás frekvenciája is a néhányszor 10 MHz tartományba esik. Az NMR spektroszkópia különösen alkalmas szerves anyagok koncentrációjának követésére. Egyrészt a spektrum alapján azonosíthatók is a reakcióelegy komponensei, másrészt pl. minden proton jele arányos a koncentrációval – nem úgy, mint az abszorpciós spektroszkópia esetén, ahol a moláris abszorpciós együttható hullámhossztól is és anyagfajtától is függ. Az NMR berendezés válaszidejét az alkalmazott frekvencia határozza, így annak időfelbontása nem terjedhet ki már a nanoszekundum időtartományba sem.

Reakcióelegyek komponensei koncentrációjának időfüggő mérésére gyakran a legalkalmasabb berendezés a *tömegspektrométer*. Ez amelle, hogy kb. mikroszekundum időfelbontással képes mérni az ionforrásába bejutó gázfázisú komponensek koncentrációját, ismeretlen reakciótermékek azonosítását is lehetővé teszi azok tömegének mérése alapján. További előnye még, hogy ha gázfázisban ütközésmentes körülményekre van szükség a reakció termékeinek detektálása előtt (azért, hogy azok állapota ne változzon meg ütközéses kölcsönhatásokban), a reaktor akár

közvetlenül a tömegspektrométer vákuumrendszerébe is elhelyezhető. Mivel működése során közvetlenül töltött részecskék tömeg szerinti szétválasztását végzi, ezért pl. ion-molekula reakciók nyomkövetésére is jó választás. Vannak olyan mérőberendezések, amelyekben keresztezett molekulásugarak juttatják a reakciótérbe a reaktánsokat, a termékeket pedig a molekulásugarak beesési irányához képest mérhető irányokban, szögfüggés szerint lehet meghatározni. Ilyen esetekben pl. célravezető a molekulásugaras reaktorral közös nagyvákuumtérbe elhelyezni egy *goniométerre*¹ a tömegspektrométert, amely így az oda beeresztett molekulásugarak termékeinek irány szerinti eloszlását is képes mérni.

7.2. Különböző időtartományokban lejátszódó reakciók elindítása

Ha a reakció elegendően lassú (percekig vagy akár órákig tart), akkor elegendő idő áll rendelkezésre ahhoz, hogy a reakcióelegy előre kimért komponenseit a reaktorba betöltsük és összekeverjük. Ezt akár kézi keveréssel is megtehetjük, de alkalmas erre az elterjedten használt mágneses keverő is. (Mindkét esetben fontos, hogy egy újabb reakcióelegy összekeverése előtt alaposan tisztítsuk meg a keverőeszközt, nehogy az előző reakció maradványai az újabban indítottat pl. katalizátor- vagy inhibitor-hatásukkal befolyásolják.)

Ha a reakció gyorsabb – pl. néhány perc vagy néhány másodperc alatt lejátszódik, fontos a keverés nagyon gyors, a másodpercnél sokkal rövidebb idejű megvalósítása. Ilyenkor a komponenseket a reaktorba nagy nyomással, egyszerre kell befecskendezni egy olyan keverőberendezésen keresztül, amely a másodperc tört része alatt homogén eleggyé keveri azokat, így a keverés ideje a reakció idejéhez képest elhanyagolhatóan kicsi lehet. Felmerül a kérdés, hogy milyen gyorsan lehetséges összekeverni gázokat vagy folyadékokat (fluid fázisokat). Ehhez azt kell megvizsgálni, milyen gyorsan lehet azokat *egy irányba mozgatni*.

Fluid fázisokban van egy gyakran megvalósuló egyirányú mozgás, a hang terjedése. A hang longitudinális hullám, így az annak megfelelő sűrűsödések és ritkulások a molekulák egyirányú mozgáskomponenseinek megfelelő sebességgel tudnak terjedni. (Ez az oka annak is, hogy pl. gázokban a hangsebesség a nyomástól alig, a hőmérséklettől azonban jelentősen függ.) Úgy is fogalmazhatunk, hogy a hang terjedési sebessége a molekulák transzlációs mozgásának relaxációs idejéhez igazodik. Mindebből az következik, hogy fluid közeg molekuláit a hangsebességnél lassúbb, vagy azzal azonos sebességgel viszonylag könnyű elmozdítani, ennél nagyobb sebesség esetén azonban nemcsak az egyirányú mozgás előidézésére kell energiát fordítani, hanem a molekulák saját mozgási sebességét is növelni kell. (Ez történik akkor is, amikor a szuperszonikus

¹ A goniométer szó szerint szögmérőt jelent; a görög *γωνία* (szög) és *μέτρον* (mérték) szavak összetételéből származik. A tudományos gyakorlatban így nevezik azt a műszert, amellyel pontosan lehet szöget mérni, illetve azt a berendezést, amelynek használatával valamely tárgyat pontosan meghatározott irányba lehet forgatni.

repülőgépek átlépi a hangsebességet.) Ez utóbbi sokkal nagyobb energiát igényel, amit a keverőberendezések nem képesek átadni a közegnek. Ennek következménye, hogy hangsebességnél gyorsabban a keverés sem megvalósítható.

A hangsebesség száraz, 20 °C hőmérsékletű levegőben (1 bar-tól nem nagyon különböző nyomásokon) 343 m/s (1235 km/h), ugyanilyen hőmérsékletű tiszta vízben pedig 1440 m/s (5186 km/h). Ha a gyors keverés érdekében a reaktor bemenetét – ahol a keverés történik – megfelelően kicsire, pl. 2 mm-re méretezzük, akkor ez szobahőmérsékletű gázok esetén kb. 6, vizes közegben pedig kb. 1,5 μ s alsó időhatárt jelent; ennél gyorsabban biztosan nem lehet ezeket a közeget teljesen összekeverni. Ennek megfelelően a mikroszekundumnál rövidebb időtartományban lejátszódó reakciókat már nem lehet a reagensek összekeverésével elindítani.

Mikroszekundumnál rövidebb reakciók indítása a fentiek miatt közvetett úton történik, ami azt jelenti, hogy a reagensek összekeverésével még nem indul el a reakció. Ehhez általában az egyik reaktánst nem reaktív formában, hanem ún. *prekurzor*¹ formájában szokás belekeverni a reakcióelegybe, így a reakció sem indul el az összekeverés hatására. A reakció indítása ezután úgy történhet, hogy valami igen gyors és igen rövid ideig tartó behatás a prekuzort átalakítja (általában elbontja vagy gerjeszti), miközben abból a megfelelő reaktáns képződik. Ez a behatás legcélszerűbben egy lézerpulzus, aminek időtartamát, intenzitását, illetve hullámhosszát (a fotonok energiáját) viszonylag egyszerűen beállíthatjuk a kísérlet megkívánta értékre. Természetesen lehet más sugárzásokat (röntgenimpulzus, elektronimpulzus, vagy a fénynél nagyobb hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás impulzusa) is alkalmazni, de az egyszerűen kezelhető lézerpulzusok egyre inkább kiszorítják a többi energiaforrást. Segítségükkel a milliszekundumtól a femtoszekundumig terjedő szélességű impulzusok közül választhatunk, így ebben az időtartományban bármilyen gyors reakcióindítás elérhető.

7.3. Kísérleti módszerek és berendezések

Ebben az alfejezetben olyan kémiai reaktorokról, illetve reakciók kísérleti kivitelezéséről olvashatunk, amelyek különböző időtartományokban és közegekben lehetővé teszik a reakciók lefolyása során a komponensek koncentrációjának időbeli nyomonkövetését. Ezek között van olyan reaktor, amelyben a reakcióelegy homogén eloszlású, a közeg pedig a reakció során ugyanabban az edényben marad. Ezeket *álló közegben lejátszódó* reakcióknak nevezzük. Vannak olyanok is, ahol a reaktorban a reakcióelegy (általában állandó sebességgel) áramlik, ezeket *áramló közegben lejátszódó reakcióknak* nevezzük. Vannak továbbá olyan reaktorok is, amelyekben a reakcióelegy nem homogén eloszlású, hanem pl. egy (vagy kettő) vákuumba beáramló molekulásugár, illetve

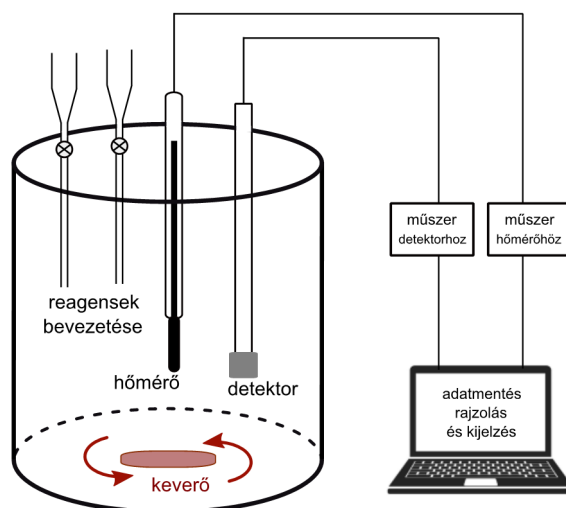
¹ A prekuzor latin eredetű szó; szó szerinti jelentése „előfutár”. A *prae* (előtt, előtt) prepozíció és a *currere* (fut, rohan) ige összetételéből származtatott főnévi igenév.

valamely reaktáns prekursorának egy fénysugár vagy radioaktív sugárzás útvonala mentén történő átalakulása eredményeként megjelenő tulajdonképpeni reaktáns.

A különböző berendezések leírása során említésre kerül a reakció elindításának módja, a koncentráció követésére használható detektorok természete, az elérhető időfelbontás, valamint az időmérés módja is. Mivel a reakciók sebessége – egyúttal a sebességi együtthatók is – hőmérséklet-függők, ezért általában termosztált reaktorban folynak a kinetikai kísérletek, ennek részleteire azonban nem térünk ki.

7.3.1. Klasszikus módszerek

Ez az elnevezés azokat a módszereket és berendezéseket fedi, amelyek egyszerűbb laboratóriumi eszközökkel is elvégezhetők, és az 1850-es évektől kezdve használatban voltak, illetve lassú reakciók esetében még napjainkban is használatosak. Vázlatos felépítésüket a 7.2. ábrán láthatjuk.



7.2. ábra. Klasszikus álló fázisú kevert reaktor vázlatos rajza. A reagensek befolyatása néhány másodperc alatt megtörténik, a mágneses keverő közben homogén elegyet kever belőlük. A reaktor termosztátba merül, a hőmérsékletet a reakcióelegyben mérjük. A detektor lehet ionszelektív elektród, redoxireakción alapuló membránelektrod, vezetésmérő elektródpár, de lehet *in situ* fénymérő szonda is. A hőmérsékletérzékelő és a koncentrációt mérő detektor jelét a megfelelő műszer feldolgozza, a számítógépben pedig már a digitális jel kerül rögzítésre. Az időmérést ugyancsak a számítógép végzi. A mérőprogramot a reaktánsok bevezetése előtt érdemes elindítani.

Egyik reagenst, esetleg a tiszta oldószert célszerű eleve a reaktoredénybe bemérni, a többi (gyakran csak egyetlen másik) reagenst pedig az adagolóedény(ek)ből befolyatni. A mágneses keverő 1–2 másodperc alatt homogenizálja az elegyet. A kísérlet adatrögzítését a reagens(ek) beeresztése előtt célszerű elindítani; a tárolt időfüggő adatsor alapján könnyű meghatározni a reakció indulásának időpontját. Az adatgyűjtő program a hőmérő és a detektor jelét a jelfeldolgozó műszerekből digitális jel formájában kapja, az időt pedig a számítógép belső órájából rögzíti. A számítógépes jelfeldolgozás előtti időszakban eleinte kézzel írták fel az időt is, a detektor jelét is, és

a hőmérsékletet is. Az 1960-as évektől kb. 2000-ig analóg jelrögzítők (rekorderek) rajzolták le a detektor jelét, az időt pedig a rekorder papírjának egyenletes mozgása kódolta. Régebbi kísérleteket leíró cikkek esetén érdemes tájékozódni az adatrögzítés formájáról, különösen annak pontossága miatt.

Klasszikus reaktorkísérletek esetén nem mindig merül a reakcióelegybe a detektor. Gyakran előfordul az ún. *kifagyasztásos mintavétel*¹ is, amikor a reaktorból az elegy kis részét mintaként kiveszik, és valamely koncentrációmérést végző berendezésben határozzák meg annak összetételét. Ez lehet pl. egy titrálásra alkalmas berendezés, gázkromatográf, egyéb kromatográf, de a minta behelyezhető valamilyen optikai tulajdonságot mérő műszerbe is. Gázreakciók esetén szokás úgy is eljárni, hogy a kísérlet elején több kis reaktoredényt töltenek meg, majd azokat időben egymást követően „fagyasztják ki” az összetétel meghatározásához.

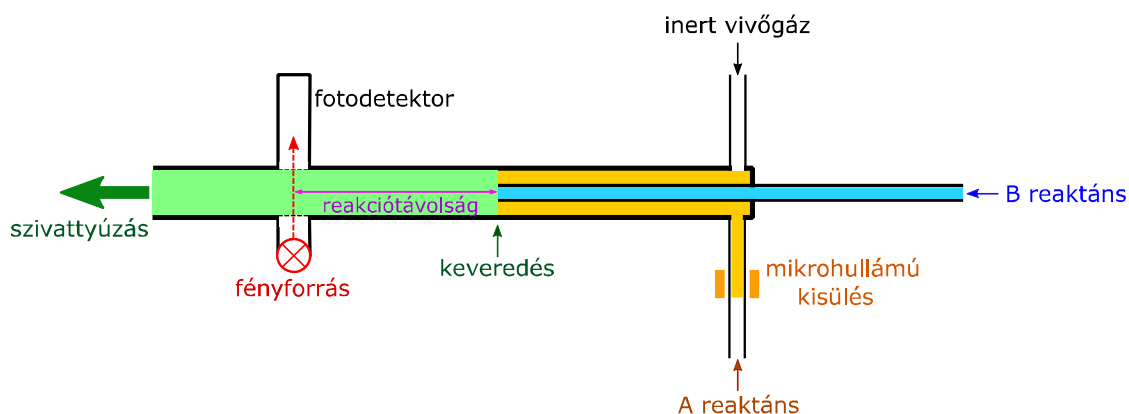
7.3.2. Áramlásos módszerek

Gázreakciók vizsgálatára dolgozták ki az ún. *gyorsáramlásos módszert*². Ez különösen akkor használatos, ha atomok vagy gyökök reakcióját kell vizsgálni. A reaktor vázlata a 7.3. ábrán látható.

A módszer alapja az, hogy az egyik reaktáns a reaktor egyik végén vezetik be, a másik pedig egy vékonyabb csövön (ún. *injektoron*) keresztül jut be a reaktorba, amelyik annak hossza mentén benyúlik a közepébe. A keveredés a vékonyabb cső végénél történik meg – itt indul a reakció. A gázáramok és a nyomás beállítása olyan, hogy a keveredés helyétől ún. *dugószerű* áramlás történik, azaz a cső teljes keresztmetszetében lamináris az áramlás és egyenletes a sebesség. Emiatt a keveredés és a detektálás helye közötti távolsággal arányos a reakcióidő: az a v sebesség és az x távolság ismeretében $t = x/v$ alakban kiszámítható. (A 7.3. ábrán az x távolság „reakciótávolság” felirattal szerepel.) A reakcióidő így az x távolság változtatásával egyszerűen beállítható. Ezt lehetne a detektor mozgatásával is változtatni, de a legtöbb esetben az egyszerűbb megoldás használatos: az injektort a reaktor hossz tengelye mentén lehet ki-be mozgatni, mivel az egy olyan tömítéssel csatlakozik a reaktorhoz, ami ezt lehetővé teszi. Az elrendezés előnye még az is, hogy egy adott távolság (azaz reakcióidő) beállítását követően tetszőlegesen hosszú ideig folyhat a detektálás, így a jel/zaj viszony nagyon kedvező lehet.

¹ Az eljárás onnan kapta a nevét, hogy szobahőmérsékleten vagy annál is magasabb hőmérsékleten lejátszódnó reakciók esetén a kivett mintát tartalmazó edényt jégbe helyezve az annyira lehűl, hogy a reakció abban már nagyon lassúvá válik, így kényelmesen megmérhető a koncentráció. Érdemes tudni, hogy angolul a módszer neve *quenching*, ami szó szerint tűz eloltását jelenti.

² Ennek a módszernek az angol neve a *discharge flow*, ami arra utal, hogy a gyökök, atomok előállítására mikrohullámú kisülési csőben történik.



7.3. ábra. Gyorsáramlásos reaktor vázlatos rajza. Az egyik (A) reaktáns egy mikrohullámú kisülési csövön keresztül vezethető be, ahol atomok vagy gyökök képződhetnek belőle még a reaktorba bejutás előtt. A másik (B) reaktáns a reaktor hossz tengelye mentén mozgatható ún. *injektoron* keresztül vezethető be, ami egy tömítéssel csatlakozik a reaktorhoz, így az ábrán keveredésként jelölt hely pozíciója a reaktorban változtatható. A keveredés és a detektálás helye közötti áramlási idő a reakció ideje az indulástól a koncentrációmérésig. A reaktorhoz gázbevezetések, gázáram-szabályozók és egy vákuumszivattyú is csatlakozik. A detektálás más módszerrel is történhet; a feltüntetett fotodetektálás csak az egyik lehetséges módszer.

Mind az áramlási sebesség, mind a keveredés hatékonysága és a lamináris áramlás fennmaradása akkor kedvező, ha a gáz nyomása a reaktorban meglehetősen kicsi: kb. 100 és 1000 Pa közötti érték. Kellően kis méretek esetén ilyenkor a keveredés a milliszekundum töredéke alatt lejátszódik, így a gyorsáramlásos módszer szokásos időfelbontása 0,1–1 ms körüli. Ez éppen a gyökök és molekulák közötti reakciók lefolyásának nagyságrendje, ezért elsősorban ezeknek a reakcióknak a nyomkövetésére használatos a módszer. Az egyenletes gázsebesség és a belépő reaktánsok koncentrációjának beállításához áramlási sebességet szabályozó szelepekre és kellően nagy teljesítményű szivattyúkra van szükség. (Ezek nincsenek feltüntetve az ábrán). A jó keveredéshez és a lamináris áramláshoz szükséges kis nyomásoknál gyakran kell nagyobb nyomáson is gázkinetikai méréseket végezni. Több kutató kifejlesztett olyan reaktorokat, amelyekben az áramlás erősen turbulens, így a keveredés nagyobb nyomáson is lejátszódik, viszont az áramlás is turbulens. Ebben az esetben a mérési eredmények kiértékelése bonyolultabb, amelyben a turbulens áramlást is figyelembe veszik.

Ha kétatomos gázból atomokat, vagy telített vegyértékhéjú molekulából gyököt kell előállítani, a megfelelő reaktáns mikrohullámú kisülési csövön történő átvezetésével ez elérhető. (Az ábrán ez az A reaktáns esete.) Ehhez általában hélium vivőgázhoz keverik a megfelelő gázt, amely hatékonyan elősegíti a disszociációt, illetve a gyökképződést. A reaktánsok parciális nyomásának beállításához esetleg külön nyíláson további vivőgáz is adagolható. Halogénatomok, illetve hidrogénatom előállítására pl. ez a módszer kiválóan alkalmazható.

Az ábrán a reakcióelegy összetételének meghatározására fényforrás és fotodetektor van feltüntetve. Kisnyomású gázban a koncentráció elég kicsi, így abszorbancia helyett általában fluoreszcenciát mérnek, amihez kell egy megfelelő energiájú fotonokat kibocsátó fényforrás

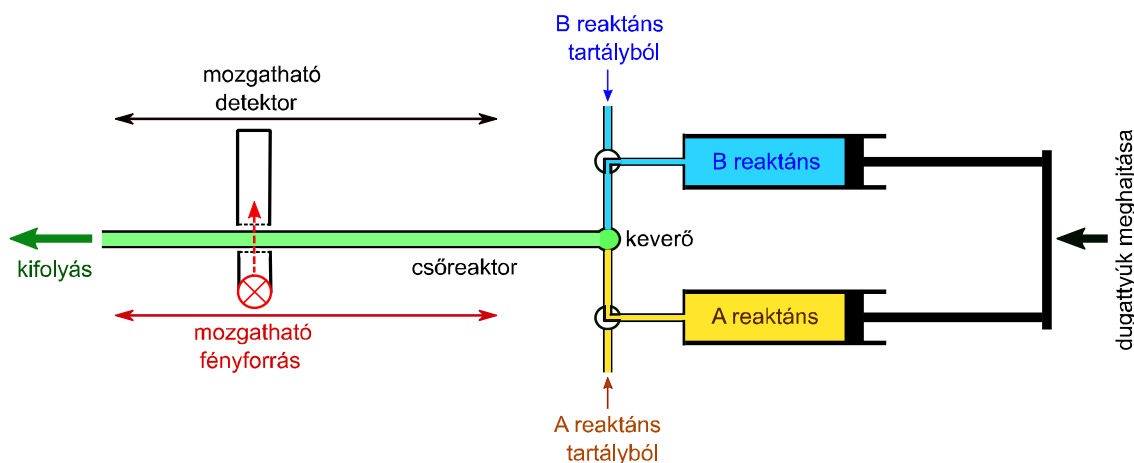
(praktikusan lézer), valamint egy igen érzékeny fotodetektor. Az ábrán ugyan nem így látszik, de ilyenkor természetesen nem a beeső gerjesztő fényvel szemben kell a fotodetektort elhelyezni, mert így az általában nagy intenzitású belépő fény zavarná az érzékeny fotodetektálást, hanem a gerjesztő fény irányára merőlegesen. Még így is szokás a gerjesztő fény útjába a reaktor átellenes falán fekete színű elnyelő réteget kialakítani.

Fluoreszcencia mérése mellett sok más módszer is használható a gyorsáramlásos reaktorokban a koncentráció meghatározására, pl. a korábban említett EPR spektrométer is, amely különösen alkalmas gyökök koncentrációjának mérésére. Egy másik gyakran használt detektor a tömegspektrométer. Ennek alkalmazása esetén az ábrán szivattyúzással jelölt helyen a reaktor végéhez nem egy szivattyú, hanem a tömegspektrométer vákuumrendszere csatlakozik. Ez egyrészt elvégzi a szivattyúzás feladatát, másrészt a reaktorból kiáramló gázelegy közvetlenül bejut a tömegspektrométer ionforrásába, majd onnan a tömeganalizátorba. A tömegspektrométer nemcsak a különböző komponensek koncentrációjának mérését teszi lehetővé; segítségével azonosíthatók a reakció köztitermékei és végtermékei is. A gyorsáramlásos reaktor és az egyszerűbb tömegspektrométerek viszonylag olcsók, működésük sem bonyolult, így széles körben alkalmazzák őket milliszekundum időtartományban lejátszódó gázreakciók kinetikai vizsgálatára.

Léteznek folyadékfázisú reakciók (oldatreakciók) vizsgálatára is alkalmas áramlásos reaktorok. Az egyik módszer, az ún. *folyamatos áramlásos* módszer a gázreakciók gyorsáramlásos reaktorához hasonló elven működik, csak folyadékok áramoltatására alkalmas adaptálással.

Folyadékok áramoltatása esetén nem kell a nyomást szabályozni és a reakcióelegyet sem szivattyúzni; elegendő a fecskendő dugattyúinak egyenletes sebességű mozgatása, valamint a reakcióelegy szabad kifolyása az állandó, egyenletes sebességű áramlás eléréséhez. A dugattyúkat lehet szabályozott sebességű elektromotorral mozgatni (a gépkocsi ablaklehúzójához hasonló módon), vagy lehet palackra szerelt reduktoron keresztül állandó nyomáson kiáramló gázzal meghajtani. A reakcióidő – hasonlóan a gyorsáramlásos gázreaktorhoz – ebben az esetben is a folyási sebességből és a keverő–detektor távolságból számítható. Kellően kisméretű keverővel akár néhány mikroszekundum alatt elérhető a homogén keveredés, így a reakció időfelbontásának emellett csak az áramlási sebesség szab határt. Vékony reaktorcső alkalmazásával elérhető a néhány mikroszekundum időfelbontás is. A fotodetektálás mellett ehhez a módszerhez is használható minden olyan detektor, amely alkalmas kis térfogatban igen kis koncentrációk mérésére, hasonlóképpen a gyorsáramlásos módszerhez.

A folyamatos áramlásos módszer hátránya, hogy a módszer időfelbontása az áramlási sebességtől függ. Ha elegendően nagy időfelbontást biztosít a reaktor, akkor meglehetősen gyors áramoltatásra van szükség, a reaktánsokat pedig mérés közben folyamatosan adagolni kell, így azok a reaktorból elfolynak. Emiatt a módszer vegyszerigénye igen nagy lehet.

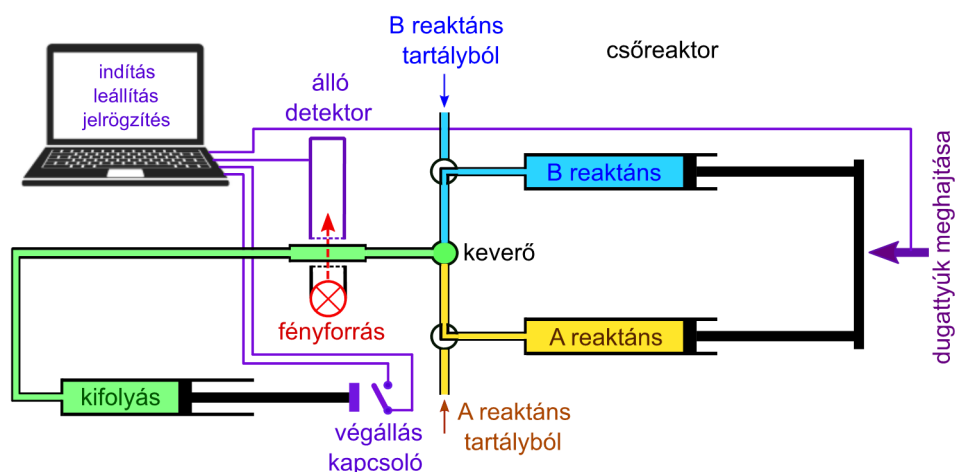


7.4. ábra. Folyamatos áramlásos folyadékreaktor vázlatos rajza. A reaktánsok egy-egy fecskendőből jutnak be a csőreaktorba, amelyen egyenletes sebességgel folynak át. A reakcióidőt a keverő és a detektor aktuális távolsága határozza meg. A fényforrás és a detektor (együtt) mozgatható a reaktor hossza mentén. A keveredés és a detektálás helye közötti áramlási idő a reakció ideje az indulástól a koncentrációmérésig. (A detektálás más módszerrel is történhet; a feltüntetett fotodektektálás csak az egyik lehetséges megoldás.) A dugattyúkat általában elektromotor hajtja meg, de lehet ezt palackból állandó nyomáson kiengedett gázzal is végezteni. A fecskendőből kinyomott reaktánsokat a kétállású L-csapok elforgatása után újra be lehet tölteni.

Ezt a hátrányt kiküszöböli a *megállított áramlásos reaktor*¹. Ennek működése abban különbözik a folytonos áramlásos reaktorétól, hogy keverés után csak egy viszonylag kis reaktor-teret kell feltölteni, ami utána álló fázisú reaktorként viselkedik; az idő függvényében mérhető benne a homogén fázisban lejátszódó reakció komponenseinek koncentrációja.

Mivel a detektor jelét *valós időben* olvassa ki a számítógép, ezért a módszer időfelbontását csak a keverés ideje (az ún. *holtidő*) korlátozza. A holtidőnek elsőrendű vagy pszeudo-elsőrendű reakciók esetében kisebb a szerepe, mint egyéb időfüggés esetén, ugyanis ilyenkor a sebességi együttható a tökéletes keveredést követően kialakult koncentráció-profilból számítható akkor is, ha a reakció már a keverőben valamekkora mértékben lejátszódott, amint arról a 7.1. alfejezet bevezetőjében is lehet olvasni. A holtidőt egyrészt hatékony keveréssel, másrészt a reaktor minél kisebb térfogatával lehet csökkenteni. 0,1 mm körüli átmérőjű kapillárisokat T alakban csatlakoztatva, a reagenseket a T két oldaláról 4–5 bar nyomással befecskendezve a T szárában 1 milliszekundumnál rövidebb idő alatt kialakul a homogén keverék. A térfogat – az egy időfüggő görbe felvételéhez szükséges oldattérfogat – csökkentése a megállító fecskendő térfogatának csökkentésével érhető el. A mérőcella tipikusan 5–20 μL térfogatú, de a teljes csőrendszer és a megállító fecskendő feltöltésével együtt 50–100 μL minta szükséges egyetlen méréshez. A T alakú keverő és ilyen kis térfogatok alkalmazásával elérhető akár 0,2 ms holtidő is. Mivel a reaktor feltöltése után a reakció bármilyen hosszú ideig nyomonkövethető, a vizsgálható reakciók időtartama néhány milliszekundumtól akár néhány percreg terjedhet.

¹ A megállított áramlásos reaktor angol neve – a *stopped flow reactor* – a magyarban is elterjedt; gyakran magyar szövegekben is ezen a néven emlegetik.



7.5. ábra. Megállított áramlásos folyadékreaktor vázlatos rajza. A reaktánsok egy-egy fecskendőből jutnak be a csőreaktorba, amelyen nagy sebességgel átfolyanak. Amikor a megállító fecskendő annyira megtelik, hogy aktiválja a végállás kapcsolót, a vezérlő számítógép leállítja a dugattyúk meghajtását és elindítja a reakcióelegy komponensei koncentrációjának mérését. A fényforrás és a detektor a mérőcella magasságában fixen állnak, az idő mérése pedig a számítógép órája segítségével történik. A számítógép a detektor jelét az idő függvényében rögzíti. A mérés tetszőlegesen hosszú ideig folytatható. A dugattyúkat vagy elektromotor hajtja meg, vagy palackból állandó (nagy) nyomáson kiengedett gáz. A fecskendőből kinyomott reaktánsokat a kétállású L-csapok elforgatása után újra be lehet tölteni.

Egy mérés végeztével a megállító fecskendő dugattyúját visszanyomják, amiből egy szelepen keresztül kifolyik a felgyűlt reakcióelegy. Ezt követően az L-csapok elforgatásával a reaktánsokat tartalmazó fecskendők újra tölthetők. Az L-csapokat visszaállítva indulhat a következő mérés. Amikor a reagensek befecskendeződnek a reaktorba, egyúttal ki is öblítik az előző mérésből ottmaradt elegyet. Az eredmények kiértékelése előtt több mérés adatsora átlagolható, amivel javul a jel/zaj viszony, így növekszik a pontosság is.

A megállított áramlásos mérőberendezések igen elterjedtek, sok gyártótól beszerezhetők. Legelterjedtebben enzimreakciók vizsgálatára alkalmazzák őket (erre a célra fejlesztették ki őket 1964-ben), de alkalmasak gyors redoxireakciók, illetve komplexképzési reakciók nyomonkövetésére, valamint katalitikus reakciók vizsgálatára is. Koncentráció mérésére nemcsak a leggyakrabban alkalmazott abszorbancia vagy fluoreszcencia spektrométer használható, hanem szinte minden alkalmas detektor, amiről a 7.1. alfejezetben lehet olvasni.

7.3.3. Relaxációs módszerek

A 7.2. alfejezet részletesen foglalkozik azzal, hogy a reagensek keverésének milyen időkorlátja van. Ennek megfelelően az 10–100 μs -nál rövidebb idő alatt lejátszódó folyamatok nem tanulmányozhatók úgy, hogy a reakcióban résztvevő komponenseket össze kellene keverni. A mikroszekundumtól femtoszekundumig terjedő karakterisztikus idejű folyamatokat ezért csak olyan módszerrel lehet tanulmányozni, amely nem teszi szükségessé a reaktánsok keverését. A legtöbb esetben ilyenkor legalább az egyik reaktánst prekursor formájában keverjük az elegybe, ami nem eredményez reakciót. A reakció ezután egy igen gyors beavatkozással indítható, amely a

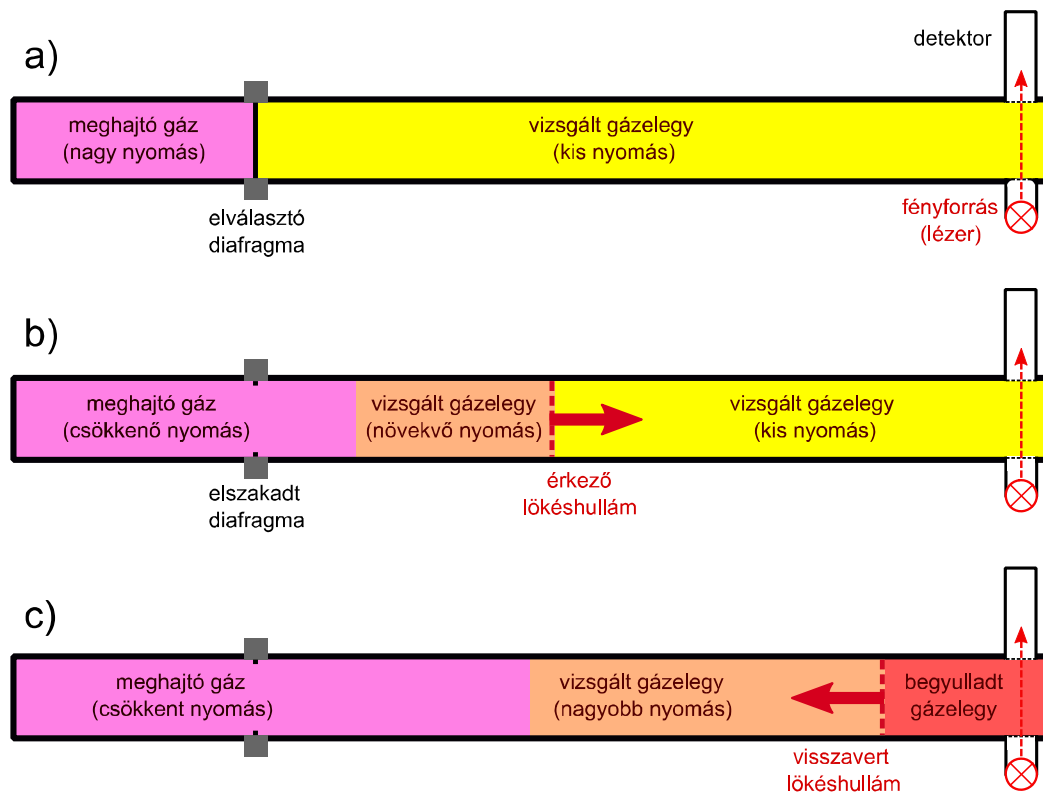
prekursorból előállítja a tulajdonképpeni reaktánst. A reakció elindításának megoldásáról az egyes módszerek ismertetésénél lesz szó.

A *relaxációs módszerek* elnevezés arra utal, hogy ha egy reakciót a kémiai egyensúly állapotából kimozdítunk, hamarosan visszatér az egyensúlyi állapotába – ami általában nem ugyanaz, mint ami a kimozdítás előtt volt. Az egyensúlyi állapotból történő igen gyors kimozdításra főleg két módszert szokás használni: a hőmérsékletugrást és a nyomásugrást.

A *hőmérsékletugrás* előidézhető pl. folyékony reakcióelegyen keresztül történő elektromos kisüléssel. Ehhez egy igen nagy (néhány μF) kapacitású kondenzátort több ezer vagy tízezer volt feszültségre töltenek fel, amit az oldaton keresztül kisütnek. Az áthaladó áram a reakcióelegyet annak méretétől függően 5–10 μs alatt akár 10 °C-kal fel tudja fűteni. Ezt követően a reakció elindul abba az irányba, ami megfelel a magasabb hőmérsékletű egyensúlynak. Eközben a koncentráció változása kellően gyors mérési módszerekkel valós időben nyomonkövethető. A hőmérsékletugrás úgy is előidézhető, hogy a reakcióelegybe infravörös sugárzást hatékonyan elnyelő inert anyagot (pl. SiF_4 -et) kevernek. Az elegyet nagy teljesítményű, rövid infravörös lézerimpulzussal besugározva az elektromos kisüléshez hasonlóan gyors és nagy hőmérsékletemelkedés érhető el, mivel a lézer energiáját elnyelő SiF_4 molekulák energiájukat gyorsan átadják a közegnek.

A *nyomásugrás* akkor használható az egyensúly eltolására, ha az függ a nyomástól, azaz ha a reakció során megváltozik a térfogat. Folyadékfázisban ez a térfogatváltozás általában nem jelentős, ezért ilyen alkalmazás esetén igen nagy nyomásváltozást kell igen hirtelen elérni. A módszert eleinte a nyomás csökkentésével használták, mivel elég nagy szelepen keresztül, vagy egy gyorsan eltörhető membrán segítségével hatékonyan lehet a nyomást hirtelen csökkenteni. A 21. század elején már elérhetőek olyan berendezések, amelyekben egy igen kis térfogatú henger dugattyúja piezoelektromos kristályra kapcsolt feszültség hirtelen megváltoztatásának hatására vagy tágítja, vagy összenyomja a hengerben lévő reakcióelegyet. 10–50 μl térfogat esetén így több száz bar nyomásváltozás elérhető mind a növelés, mind a csökkentés irányában. Ennek az eljárásnak az alkalmazásával az időfelbontás a milliszekundum töredékére is kiterjeszhető.

A *lökéshullám-cső* ugyan nem az egyensúly relaxációval történő újra elérésének elvén működik, de a működéséhez szükséges technikai megoldás a hőmérséklet és a nyomás hirtelen, nagymértékű növelését kívánja meg. Maga a lökéshullám-cső már 1900 óta ismert, de reakciókinetikai alkalmazása csak 1950-ben kezdődött. A berendezés vázlatos rajza a 7.6. ábrán látható. Reakciókinetikai vizsgálatokra általában 5–10 méter hosszú, 50–100 mm átmérőjű acélcövet használnak. A cső rövidebb részében van a nagynyomású meghajtó gáz, ami a kinetikai vizsgálatok esetén legtöbbször nagy tisztaságú argon. Ettől a hosszabb részt egy korlátozottan nyomásálló diafragma (általában vékony fémfólia vagy kerámia lemez) választja el, amiben a vizsgálni kívánt reakcióelegy van jóval kisebb nyomáson.



7.6. ábra. Éghető gázok vizsgálatára használatos lökéshullám-cső vázlatos rajza. a): A cső diafragmával elválasztott nagynyomású (meghajtó gázt tartalmazó) és kisnyomású (a vizsgált éghető gázelegyet tartalmazó) része a diafragma elszakadása előtt. b): A diafragma elszakadása után a meghajtó gáz összenyomja a vizsgált gázelegyet, az abban haladó lökéshullám pedig felmelegíti azt. c): A cső végéről visszaverődő lökéshullám tovább melegíti a gázelegyet, aminek hatására az begyullad. A folyamat során a nyomást a vizsgált gázelegyet tartalmazó cső mentén több helyen folyamatosan mérik, a cső végén elhelyezkedő mérőberendezéssel (itt lézer és fotodetektor) pedig szelektíven mérik a köztitermékek koncentrációját.

A lökéshullám elindításához vagy tovább növelik a meghajtó gáz nyomását, aminek hatására pl. a fémfólia elszakad, vagy elektromechanikus beavatkozással összetörik a kerámia diafragmát. A szabaddá váló elválasztó felületen keresztül elinduló nyomáshullám egyrészt összenyomja a vizsgált gázelegyet, másrészt a hullámfront elején terjedő lökéshullám nagy energiájának egy részét átadja annak. Az összenyomás hatására jelentősen megnő a gáznyomás, a lökéshullám energiája pedig a reakcióelegy molekuláinak translációs energiát ad át, amely gyorsan szétoszlik azok belső mozgásformáiban; a translációs mellett a rezgési és forgási szabadsági fokokban, miközben a hőmérséklet jelentősen megnövekszik. A nyomásviszonyokat úgy szokás beállítani, hogy ha pl. éghető elegy gyulladási hőmérsékletét és gyulladási idejét vizsgálják, akkor az érkező lökéshullám csak előmelegíti az elegyet, amit a visszavert lökéshullám gyújt be.

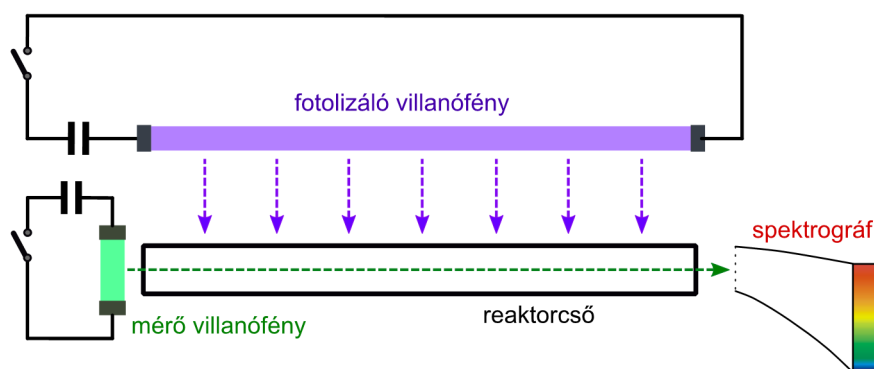
A folyamat közben legalább milliszekundum időfelbontású nyomásmérőkkel követik a nyomást a vizsgált gázelegyet tartalmazó hosszabb rész mentén, a cső végénél pedig mérik a hőmérsékletet, és általában lézerindukált fluoreszcenciás módszerrel nyomomkövetik néhány gyök koncentrációját. A mérések kiértékeléséhez az összenyomási folyamatot, a lökéshullám terjedését, valamint a hőmérsékletet és a nyomást kell megfelelő differenciálegyenletekkel modellezni. A kiértékelés eredményeként a gyulladási hőmérsékleten és a gyulladási időn túl gyakran egyes elemi

reakciók sebességi együtthatóját is meg lehet határozni. A módszer időfelbontása általában a milliszekundum tartományban van, de ennél kissé rövidebb időkre is kiterjeszhető, illetve az égési folyamat a gyulladás után hosszabb ideig is vizsgálható.

Megfelelően méretezett lökéshullám-csövek és érzékeny, energiaszelektív lézerek alkalmazásával újabban a translációs energia vibrációs energiába történő átalakulásának időfüggése – a vibrációs relaxáció – is tanulmányozható. Ez az állapotszelektív kinetikai mérések és numerikus szimulációk összehasonlításában játszik fontos szerepet. A lökéshullám-csövekben vizsgált reakcióelegyek nyomása a kiindulási, általában atmoszférikus nyomástól egészen 1000 bar-ig, hőmérséklete pedig szobahőmérséklettől kb. 4000 K-ig növelhető.

7.3.4. Villanófény-fotolízis és lézerfotolízis

A *villanófény-fotolízis* a hőmérsékletugrás módszeréhez hasonlóan a második világháború után dolgozták ki. Mindkét berendezés megépítését a háborúban kifejlesztett nagy hatótávolságú radarokhoz használt nagy kapacitású kondenzátorok tették lehetővé. A villanófény-fotolízis vázlata a 7.7. ábrán látható. A módszer kidolgozásakor még nem léteztek a lézerek, ezért a fotolízishez is és a detektáláshoz is villanófényt használtak, ami a fényképezőgépek vakujához hasonló elven működik: ritkított gázon keresztül kisütnek egy nagy kapacitású, feltöltött kondenzátort, ami a gázban egy rövid felvillanást idéz elő. A nagy intenzitású fotolizáló fény nagy felületen jut be a reaktorcsőbe, a mérő fény pedig a reaktor hossza mentén világít azon keresztül. Eleinte a felvillanást követően egy spektrográfban elhelyezett filmre fényképezték le a spektrumot.

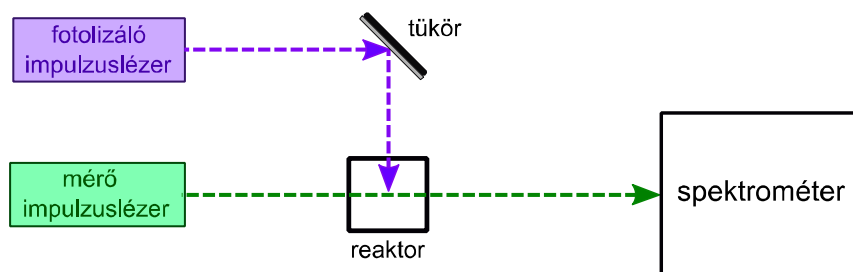


7.7. ábra. Villanófény-fotolízis vázlatos rajza. A fotolizáló fénycső felvillanását (és az általa kiváltott fotolízist) követően egy időkéssleltető áramkör felvillantja a mérő fénycsövet. Annak fénye áthalad a reakcióelegyen, majd egy spektrográfba jut, ahol a spektrumot fényérzékeny lemezre rögzítik. A spektrumvonalak (vagy sávok) intenzitását az előhívott filmen a feketedések mértékének mérésével lehet meghatározni, amiből a különböző komponensek koncentrációja számítható. Minden villanást más időkéssleltetéssel felvéve egy sorozat film kiértékelésével koncentráció–idő görbéket lehet rajzolni.

Az érzékeny spektrométerek kifejlesztése után a film helyére fotodetektorokat rögzítve oszcilloszkópon lehetett megjeleníteni valós időben az időfüggő jelet. A koncentrációval arányos jelerősséget az oszcilloszkóp képernyőjének fényképéről olvasták le. A módszer holtideje a

fotolizáló villanás időtartamától függött, felbontóképessége pedig a mérő villanás időbeli kiterjedésétől. Ezek optimalizálásával elérhető volt a néhány mikroszekundumos időfelbontás is.

Az időfelbontásban a lézerek elterjedése hozott igazi áttörést. A fotolizáló fényforrást nagy intenzitású, kis impulzusszélességű lézerrel helyettesítve az időfelbontást a lézerimpulzus szélessége, illetve az időmérés pontossága határozta. Kezdetben a *lézerfotolízist* követő detektálás folytonosan világító lámpák segítségével, valós idejű detektálással történt. Amikor az impulzuszélesség elérhetővé váltak, a detektálást is impulzuszélességű lézer alkalmazásával oldották meg, visszatérve az időképletetett mérőfény villantásához. A különbség annyi, hogy a rövid lézerimpulzus felvillanása sokkal rövidebb ideig tart, mint a fénycsőé, így sokat javult az időfelbontás. Egy ilyen elven működő lézerfotolízis berendezés vázlata a 7.8. ábrán látható.



7.8. ábra. Lézerfotolízis vázlatos rajza. A fotolizáló lézer felvillanását (és az általa kiváltott fotolízist) követően a vezérlő számítógép adott időképletetessel felvillantja a mérő lézerimpulzust. Annak fénye áthalad a reakcióelegyen, majd egy spektrométerbe jut, ahonnan a mért spektrum eltárolódik a számítógépben. Minden lézervillanást más időképletetessel felvéve a számítógépben az idő függvényében tárolódik a mért spektrum. A koncentráció–idő függvény ebből számítható a reakcióelegy különböző komponenseire. Az egymást követő lézervillanások között a reaktor kissé elmozdítható, így a fotolizáló és mérő lézernyalábok találkozásiánál mindig friss reakcióelegyet érnek a lézernyalábok.

Az ábrán látható lézerfotolízis berendezés időfelbontása egyrészt a fotolizáló és a mérő lézerimpulzusok szélességétől, másrészt a számítógép vezérlő programjának az időképletetés beállítását lehetővé tevő időfelbontásától függ. Az impulzuszélességű lézerek fejlődése – a móduszinkronizált üzemmód bevezetése – már az 1960-as évek végétől lehetővé tette a nanoszekundumos impulzusszélességet, amit a számítógép órajele is tudott követni. (A leggyorsabb számítógépek processzorának órajele ekkor kb. 1 GHz frekvenciájú volt, ami nanoszekundum időfelbontást tesz lehetővé, ha egy órajel alatt rögzíthető a mért spektrum.) Ezzel a módszerrel először vált elérhetővé reakciók tanulmányozása a nanoszekundumos időtartományban. Ez az időfelbontás bonyolult detektálási módszerekkel még kiterjeszhető volt néhány száz pikoszekundumig, de annál rövidebb időket számítógép alkalmazásával a 20. század második évtizedében sem lehet mérni, mivel a leggyorsabb számítógépek processzora is legfeljebb 10 GHz frekvenciájú órajellel működik.

7.3.5. Kinetikai mérések a femtoszekundum időtartományban

A pikoszekundumnál rövidebb időfelbontást egyrészt a gyűrűs elrendezésű impulzuslézerek, másrészt a lézerimpulzus erősítése és azt követő időbeli összenyomása tette lehetővé, ami az 1980-as évek végétől vált elérhetővé kinetikai mérések céljára. Ezzel a kinetikai mérések a kémiai változások teljes időtartományát képesek átfogni, mivel – amint a 7. fejezet bevezetőjében az időskála kapcsán olvasható – kémiai reakciók az atommagok elmozdulásával járnak, ezért legalább 10 fs időre van szükség a molekulák átalakulásához.

Az ún. *ultrarövid* lézerimpulzusok csak a megfelelően rövid holtidő és a gyors koncentrációmérés lehetőségét biztosítják; az időmérést külön meg kell oldani femtoszekundum pontossággal. Amint korábban említettük, erre a leggyorsabb elektronikus berendezés is alkalmatlan: a leggyorsabb számítógép-processzorok legfeljebb 10 GHz frekvenciával tudnak órajeleket generálni, ami legfeljebb 0,1 ns időfelbontást tesz lehetővé. A femtoszekundumos időfelbontás a fény terjedési sebességét kihasználva lehetséges: a fény 1 fs alatt 0,3 μm utat tesz meg, amit precíziós mikrométer-csavar segítségével pontosan be lehet állítani. Ennek megfelelően a fényt terelő tükröknek vagy léptetőmotorral meghajtott mikrométer-csavar, vagy piezoelektromos kristályra adott feszültség hatására történő elmozdítása a fényút 0,3 μm megváltoztatásakor 1 fs idővel változtatja meg a fény beérkezési idejét. Egyszerű ultragyors kinetikai mérések esetén egy lézernyalábot kettéosztva, és a két nyaláb között tized mikrométer pontossággal útkülönbséget előidézve beállítható a reakció indítása és a koncentrációmérés között eltelt idő. Egy ilyen egyszerű, kétimpulzusos ultragyors lézerkinetikai berendezés vázlata a 7.9.ábrán látható.

Ultrarövid (szub-pikoszekundum időtartamú) lézerimpulzusok esetén fontos azok spektrális szélessége is, ami az impulzusban terjedő fotonok energiatartománya. Az impulzus ugyanis hullám alakú; optimális esetben egy igen keskeny Gauss-függvény. Az energiaprofil ugyancsak hullám, mégpedig az impulzus időbeli profiljának Fourier-transzformáltja. Anélkül, hogy a matematikai részleteket tisztáznánk, most csak azt említjük meg, hogy két ilyen hullám szélessége között érvényes a *Heisenberg-féle határozatlansági reláció*¹. Eszerint a Δt időbeli szélességnek és a frekvenciában kifejezett $\Delta\nu$ energia-szélességnek teljesítenie kell a $\Delta t \Delta\nu \geq 1/(4\pi c)$ egyenlőtlenségi feltételt. (A képletben c a fény sebessége.) A feltétel annyit jelent, hogy ha pl. félmagasságban $\Delta t = 40$ fs szélességű Gauss-impulzust akarunk előállítani, akkor annak $\Delta\nu$ spektrális szélessége nem lehet kisebb 1470 cm^{-1} -nél. Ekkor pl. egy 610 nm közepső hullámhosszú – 40 fs szélességű –

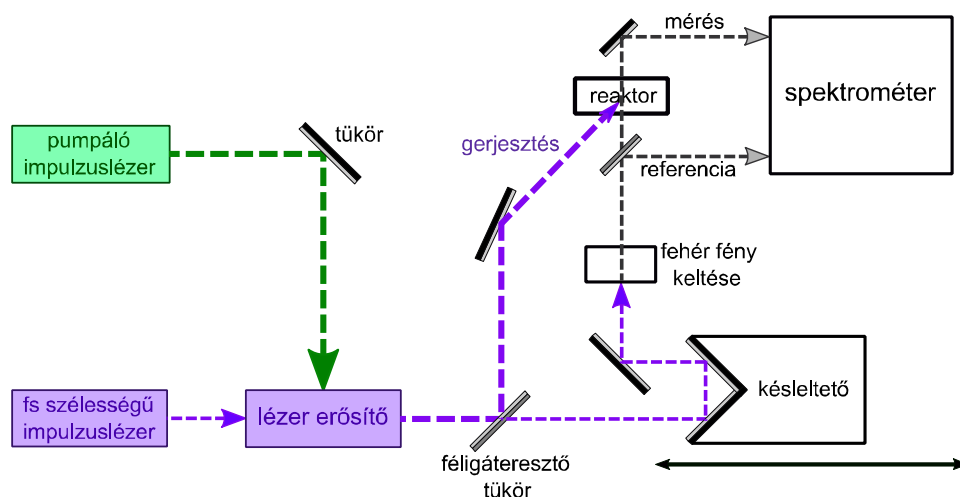
¹ Werner Heisenberg (1901–1976) német fizikus, a kvantummechanika egyik megalapozója – amiért 1932-ben Nobel-díjat kapott. A II. világháború alatt a német atomprogramban atomreaktorok építése irányába terelte a kutatásokat, atombomba fejlesztése nélkül. A később róla elnevezett, általa 1927-ben közölt *határozatlansági reláció* a hullámmechanikai mennyiségek között a Fourier-transzformált pároknak (pl. hely és impulzus, idő és energia) azt a tulajdonságát állapítja meg, hogy nem lehet mindkettőt egyszerre tetszőlegesen kis intervallumba koncentrálni. A tételt matematikusok később általánosan fogalmazták meg periodikus függvényekre, amennyiben azok egymás Fourier-transzformáltjai.

impulzus spektrális szélessége félmagasságban 585 nm-től 641 nm-ig terjed. Ha tehát 40 fs szélességű, 610 nm hullámhosszú impulzussal gerjesztünk egy prekuzort, akkor a reakcióelegybe jelentős energiával jutnak be 585 és 641 nm közötti fotonok. Amennyiben szelektíven – azaz egy jól meghatározott fotonenergiával – akarunk gerjeszteni, akkor kompromisszumképpen hosszabb impulzussal kell a gerjesztést végezni. Irányadóként érdemes tudni, hogy a látható fény tartományában 10 nm spektrális sáv szélességhez minimálisan kb. 100 fs széles impulzusok tartoznak. Emiatt szelektív gerjesztés esetén nem nagyon érdemes 100 fs-nál keskenyebb impulzusokat alkalmazni, a 10 fs-nál keskenyebbek pedig már nem alkalmasak szelektív gerjesztésre. Amennyiben a vizsgált folyamat karakterisztikus ideje ennél rövidebb, a mért adatok kiértékelésekor ezt is figyelembe kell venni, és speciális matematikai eljárásra, dekonvolúcióra van szükség a megfelelő időfelbontás eléréséhez.

A kétimpulzusos, femtoszekundum időfelbontású berendezésben a 20. század első évtizedei óta pumpálásra diódalézereket, a femtoszekundumos impulzusok előállítására valamilyen kristály (pl. titánnal szennyezett zafír – $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) alapú lézereket alkalmaznak. Erősítésre ugyancsak a szilárdtestlézerek használatosak (pl. neodímiummal szennyezett yttrium-alumínium gránát – Nd:YAG). A lézerimpulzus kettéosztását féligáteresztő tükrökkel végzik, amelyek kialakításuktól függően a fényimpulzus valamekkora hányadát áteresztik, másik hányadát visszatükrözik. A közel monokromatikus impulzusból úgy keltenek nagy spektrális szélességű (közelítőleg fehér) fényt, hogy a nagyenergiájú impulzusokat olyan folyadékban (pl. D_2O) bocsátják át, amelynek a legtöbb szabadsági foknak megfelelő energiaszintjét gerjeszti a nagy foton-sűrűség, majd azok ezt igen rövid idő alatt gyakorlatilag minden látható hullámhosszon visszasugározzák.

A femtoszekundumos gerjesztő impulzusok energiája az erősítés után akkora, hogy – a kis időszélesség miatt – teljesítményük a TW/cm^2 tartományban van. Ekkora teljesítmény esetén az impulzusok energiája is elég jelentősen ingadozik. Ezt az ingadozást a detektálásnál úgy küszöbölik ki, hogy a lézernyalábból egy kis részt féligáteresztő tükörrel még a reaktorba jutás előtt bevezetnek a spektrométerbe, aminek a reaktoron áthaladó kimenő jelét mindig elosztják ezzel a referencia-jellel. Ennek eredményeképpen mindig a reaktorból kapott jel és az aktuális bemenő intenzitás hányadosát regisztrálja a számítógép, így kiküszöbölve a lézer fényingadozását.

Egy adott kísérletet (azaz reakcióidő) beállítása után addig ismétlik a lézerimpulzusokat, amíg a detektált jel/zaj viszony megfelelő nem lesz. Ezzel jelentősen javítható a mérések pontossága. Szilárdtestlézerekkel könnyen megoldható az 1 kHz ismétlési frekvencia is, így a mérések nem vesznek igénybe sok időt. Az egyes ismétlések között a reakcióelegyet kissé elmozdítják, hogy elreagálatlan elegyen végezzék a mérést. Ennek egyik lehetősége a reaktor rezegtetése, a másik pedig az, hogy álló közeg helyett egy nagy sebességgel fecskendezett vékony folyadéksugárban történik a mérés. Gázreakciók esetén molekulasugarakat kereszteznek a lézersugarakkal.



7.9. ábra. Femtoszekundum időfelbontású kinetikai mérőberendezés vázlata. A kis energiájú, néhány femtoszekundum szélességű lézerimpulzust egy erősítő lézer a nagy energiájú pumpáló lézer közreműködésével felerősíti, ezt követően az impulzust a kívánt szélességűre összenyomja. Egy féláteresztő tükör a nyáláb nagy részét a reaktorba irányítja, ahol a prekursor gerjesztésével elindul a reakció. A nyáláb kisebb része egy késleltető tükörpáron keresztül olyan közegbe jut, amiben nemlineáris optikai jelenségek folytonos fehér fényt generálnak a beérkező közel monokromatikus fényből. Ez az impulzus szolgál fényforrásként az időfüggő spektrumok felvételére. Az ebből leosztott referenciasugár segítségével a lézerforrás intenzitásingadozásait lehet korrigálni. A reakció indítása és a mérés között eltelt időt a késleltető tükrökkel lehet beállítani: $0,3 \mu\text{m}$ fényútkülönbség 1 fs időkülönbséget jelent. Adott késleltetésnél a mérés sokszor megismételhető, ami javít a jel/zaj viszonyon.

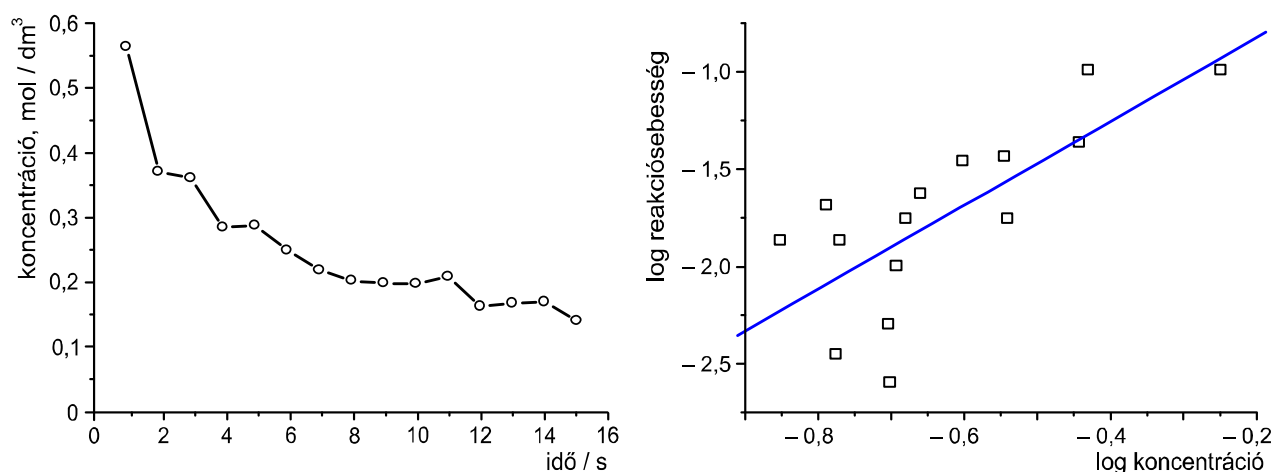
A szub-pikoszekundum időtartományban végzett kísérletekkel elemi reakciók molekuláris eseményei közvetlenül megfigyelhetők. A vizsgált folyamatok kvantumkémiai modellezésének és a kísérleti eredményeknek az összehasonlításával meghatározható akár a molekulákon belüli atom-távolságok függvényében a potenciális energia is, ami az átmeneti állapotok megfigyelésére is lehetőséget nyújt. Emiatt az alapvető jelentőség miatt a szub-pikoszekundum időfelbontású méréseket és modellezést összefoglalóan külön néven, *femtokémiának* szokás nevezni, a femtoszekundumos időfelbontásra utalva.

Függelék

Ebben a függelékben egy egyszerű reakció példáján megvizsgáljuk, hogyan célszerű kiértékelni a mért reakciókinetikai adatokat a reakcióra jellemző kinetikai paraméterek meghatározása céljából. Ehhez az F.1. táblázatban található kísérleti adatokat használjuk fel. Az adatok között nem szerepel a zérus időben mérhető koncentráció, mivel a reakcióelegy keveredése a másodperces időskálán nem pillanatszerű, így nem lehet pontosan a bemért koncentrációkkal azonosítani az óra indításakor érvényes koncentrációkat. Az adatokat grafikusán az F.1. ábra bal oldali diagramja szemlélteti.

F.1. táblázat. Egy egész rendű reakció során mért időfüggő koncentrációk. Másod- vagy harmadrendű reakció esetén a különböző reaktánsok bemért (kiindulási) c koncentrációi azonosak.

reakcióidő, s	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
c , mol dm ⁻³	0,564	0,371	0,361	0,285	0,288	0,250	0,219	0,203	0,199	0,198	0,209	0,163	0,168	0,170	0,141



F.1. ábra. Bal oldali diagram: az F.1. táblázatban található mért adatok grafikus ábrázolása. (Az összekötő vonalak csak az áttekinthetőséget segítik.) Jobb oldali diagram: a négyzetek a kinetikai paraméterek differenciális módszerrel történő meghatározásához a (3.22) egyenlet szerinti transzformációval kapott adatokat jelentik, az egyenes pedig ezekből a legkisebb négyzetes becslés alapján kapott illesztés eredménye.

A kísérletben vizsgált reakcióról azt tudjuk, hogy egész rendű egyszerű reakció, és a rendje lehet 1, 2, vagy 3. Azt is tudjuk, hogy ha másod- vagy harmadrendű, akkor a reaktánsok kiindulási c_0 koncentrációi megegyeznek. Ennek megfelelően a reakció sebességi egyenlete a következő alakú:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (\text{F3.1})$$

A fentiek alapján az a célunk, hogy meghatározzuk a reakció n rendjét, a c_0 kezdeti koncentráció tényleges értékét, valamint a reakció k sebességi együtthatóját. A reakciórend meghatározásának egyszerű módja a differenciális módszer alkalmazása. A (3.22) egyenlet szerint a $\log \left| \frac{dc}{dt} \right|$ transzformáltakat a $\log c$ transzformáltak függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek tengelymetszete (értéke $\log c = 0$ -nál) éppen $\log k$, meredeksége pedig n . Az F.1. ábra jobb oldali diagramja ennek a transzformációnak az eredményét, valamint a transzformált mérési adatokra illesztett egyenest mutatja. A transzformációhoz szükséges deriváltakat a Savitzky-Golay néven ismert módszerrel kaptuk, amely szerint a három pontból számítható másodfokú polinom lokális deriváltjait számítottuk ki a középső pontban. (Ez nem nagyon különbözik a három pontos mozgó átlagtól, de a három pont ezekben a számításokban nem azonos súllyal kerül átlagolásra, az eredmény pedig a mozgó átlagnál „simább” derivált függvény. Az alkalmazott deriválási módszer általában be van építve a statisztikai programcsomagokba.) Az ábrán látható egyenes paramétereit lineáris legkisebb négyzetes becslés alkalmazásával kaptuk: az egyenes meredekségének 95%-os konfidencia-intervallumára $n = 2,16 \pm 1,17$, a tengelymetszetére pedig $\log k = -0,39 \pm 0,76$ érték adódott – utóbbi az adott rendnek megfelelő egységben. A 95%-os konfidencia-intervallumokat a p paraméterek legkisebb négyzetes becslésből kapott $s^2(p)$ tapasztalati szórásnégyzetéből számíthatjuk a paraméterek Student-eloszlása alapján, felhasználva, hogy 15 adat és 2 paraméter esetén az eloszlás m szabadsági fokainak száma 13:

$$\{p\} = p \pm t_m(0,975) \sqrt{s^2(p)} \quad (\text{F3.2})$$

A képletben szereplő $\{p\}$ a konfidencia-intervallum, $t_m(0,975)$ pedig az m szabadsági fokú Student-eloszlás változójának az értéke ott, ahol az eloszlásfüggvény értéke éppen 0,975.

Az n rend konfidencia-intervalluma tartalmazza mind a 2, mind a 3 egész számokat, de az 1 is még éppen beleesik az intervallum alsó szélébe, ezért az első rendet sem zárhatjuk ki, így az adatok és a differenciális módszer alapján nem eldönthető, hogy a reakció hányad rendű – annak ellenére, hogy az első rend valószínűsége kisebb a másik kettőénél.

A sebességi együttható meghatározása a kapott $\log k$ értékéből számítható, hibájának számításához pedig alkalmazhatjuk a hibaterjedésre vonatkozó egyváltozós összefüggést, amely szerint

$$s^2(f(x)) = \left(\frac{df}{dx}\right)^2 s^2(x) . \quad (\text{F3.3})$$

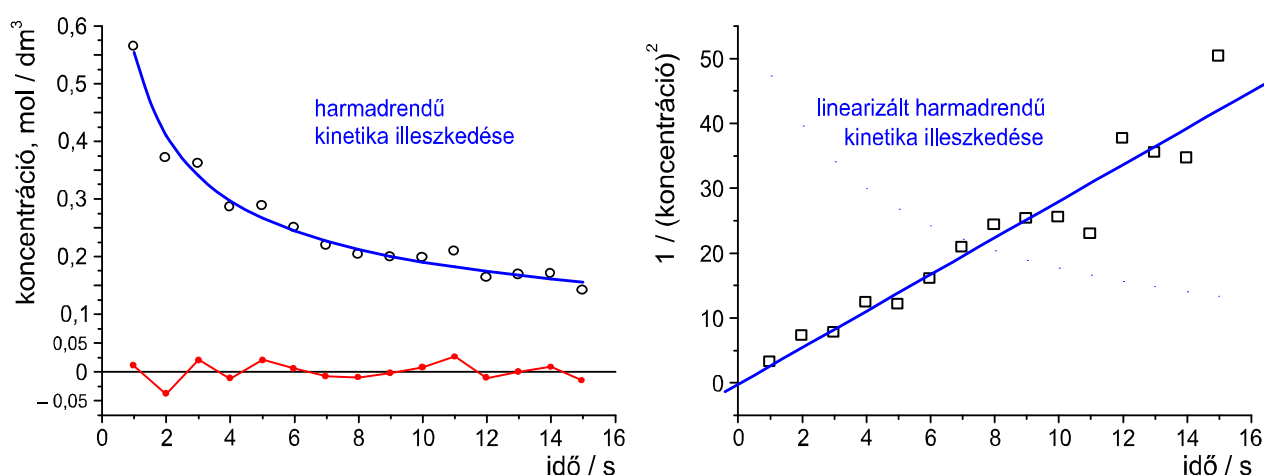
Az $s^2(x)$ az x valószínűségi változó tapasztalati szórásnégyzete, $s^2(f(x))$ pedig az ebből számítható $f(x)$ függvény tapasztalati szórásnégyzete. A tapasztalati szórásnégyzetek négyzetgyöke éppen a becsült várható értékek (x , illetve $f(x)$) standard hibáinak torzítatlan becslése.

Ezt a konkrét esetben a következőképpen alkalmazzuk. A becült $\log k$ értékéből k becült értékét a logaritmusfüggvény inverzével kapjuk, azaz (10-es alapú logaritmus esetén) $k = 10^{\log k}$. Ennek alapján a becült k sebességi együttható standard hibája

$$s(k) = \left| \frac{d 10^{\log k}}{d \log k} \right| \sqrt{s^2(\log k)} = 10^{\log k} \ln 10 \sqrt{s^2(\log k)} = k \ln 10 s(\log k). \quad (\text{F3.4})$$

A számítások elvégzése után k várható értékére $0,41 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}$, konfidencia-intervallumára pedig $\{-0,30; 1,12\} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}$ adódik. (Az F.1. ábra jobb oldali diagramját megnézve a nagymértékű bizonytalanságon nem is csodálkozhatunk.)

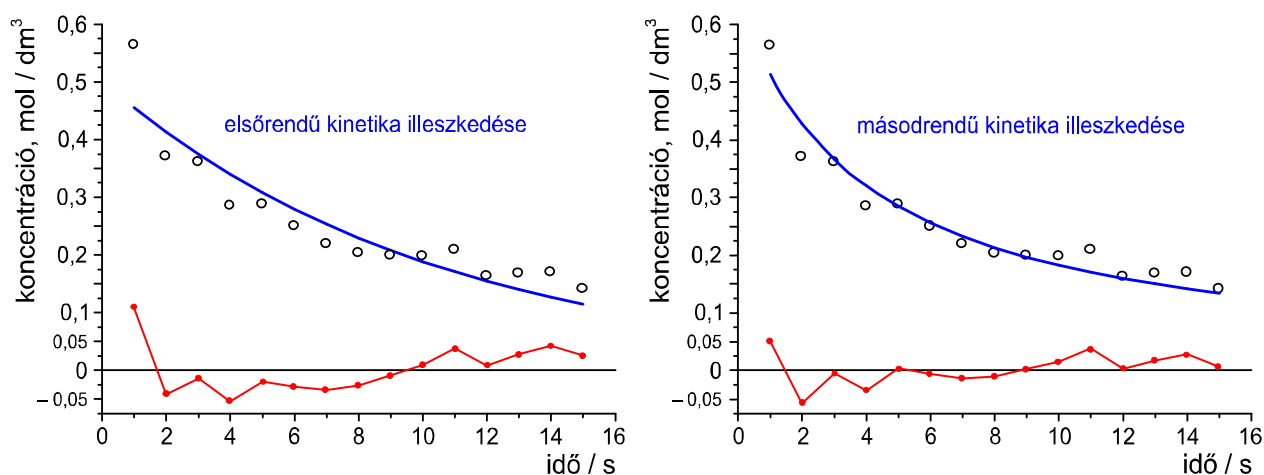
Kiseb torzítás és pontosabb eredmények reményében alkalmazzuk az integrált sebességi egyenlet által megadott koncentráció-idő függvényen alapuló módszert. Mivel az integrált eredmény rendenként különböző, ezért mindhárom rendre egyaránt el kell végezni a paraméterbecslést, ami a (3.30), (3.35) és (3.59) egyenletekben szereplő c_0 , illetve k paraméterek becslését jelenti.



F.2. ábra. Harmadrendű kinetikai modellfüggvény paramétereinek becslése az F.1. táblázatban található mért adatokból. A bal oldali diagramon az üres fekete körök az eredeti mérési adatokat jelölik. A folytonos kék görbe a (3.59) nemlineáris koncentráció-idő függvényben szereplő c_0 , illetve k paramétereknek a mérési adatokból történt becslése alapján készült. A zérus koncentráció körül ingadozó teli piros körök az illeszkedés reziduális eltéréseit mutatják. (Az őket összekötő piros vonalak csak az áttekinthetőséget segítik.) Vegyük észre, hogy a reziduális eltérések tendencia nélküli véletlen ingadozást mutatnak, ami azt jelenti, hogy a harmadrendű modellfüggvény jól illeszkedik a mérési adatokhoz. A jobb oldali diagram négyzetei a (3.63) összefüggés szerinti linearizált modellfüggvény transzformált adatait mutatják. A folytonos egyenes az ezek alapján becült c_0 , illetve k paraméterek felhasználásával készült.

A három különböző függvény paraméterbecsléseit elvégezve azt találjuk, hogy a másod- és harmadrendű modell illeszkedése meglehetősen jó, de köztük is vannak különbségek, az elsőrendű modell illeszkedése pedig nyilvánvalóan rosszabb ezeknél. A paraméterbecslések alapján illesztett függvényeket az F.2. és F.3. ábrán láthatjuk. Ezek összehasonlításából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a (3.59) harmadrendű kinetikai modellfüggvény illeszkedése esetén nem tapasztalható *szisztematikus különbség* a mérési pontokhoz képest, amit a piros színű *maradék eltérések* jól mutatnak. (A maradék eltérés vagy *reziduális eltérés* a mért adatok eltérése az illesztett

modellfüggvényből számítható koncentrációkhoz képest. Ezek az eltérések nemcsak grafikusan szemléltethetők, hanem statisztikai módszerekkel is számíthatók. A maradék eltérésekből számítható ún. *autokorreláció*, illetve a *Durbin-Watson statisztika* számszerűen méri a szisztematikus eltéréseket.) A (3.35) másodrendű kinetikai modellfüggvény már észrevehető szisztematikus eltérést mutat: a reakció elején a reziduális eltérések többségükben negatívak, míg a reakció vége felé pozitívak. Ez még feltűnőbb a (3.59) elsőrendű kinetikai modell esetén. (Azt is észrevehetjük, hogy a rosszul illeszkedő 1. és 2. rendű modellfüggvények esetén az 1 másodpercnél mért koncentrációt a modellfüggvények jelentősen alulbecslik, míg a helyes 3. rendű modellfüggvény esetén az eltérés csak egészen kicsi, a többi reziduális eltérés mértékénél nem nagyobb. Mindezekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a reakció a kísérletek tanúsága szerint harmadrendű.



F.3. ábra. Első- és másodrendű kinetikai modellfüggvény paramétereinek becslése az F.1. táblázatban található mért adatokból, amelyeket a diagramokban üres fekete körök jelölnek. A folytonos kék görbék a (3.30), illetve (3.35) nemlineáris koncentráció–idő függvényben szereplő c_0 , illetve k paramétereknek az eredeti mérési adatokból történt becslése alapján készült. A zérus koncentráció körül ingadozó teli piros körök az illeszkedés reziduális eltéréseit mutatják. (Az őket összekötő piros vonalak csak az áttekinthetőséget segítik.) Vegyük észre, hogy a reziduális eltérések nem véletlen ingadozást mutatnak, hanem a reakció elején főleg negatívak, a végén pedig főleg pozitívak. Ezek a szisztematikus eltérések azt jelentik, hogy sem az első, sem a másodrendű modell nem illeszkedik jól a mérési adatokhoz.

A legkisebb négyzetes paraméterbecslés minimalizálandó célfüggvénye a reziduális eltérések négyzeteinek összege. A reziduális eltérésekből számítható az ún. *reziduális szórás*, amely a paraméterbecslés egyik fontos eredménye. Ez ugyan nem méri a szisztematikus eltérést a mért és a modellből számított adatok között, de az eltérések abszolút értékét jól jellemzi. A számítások alapján a harmadrendű modellfüggvény esetén a reziduális szórás $0,018 \text{ mol dm}^{-3}$, másodrendű modellfüggvény esetén $0,028 \text{ mol dm}^{-3}$, elsőrendű modellfüggvény esetén pedig $0,044 \text{ mol dm}^{-3}$. Ezek az adatok is azt mutatják, hogy a harmadrendű modellfüggvény illeszkedik a legjobban a mért koncentráció–idő adatokra.

Az eddig leírt eredményeket az F.2. táblázatban foglalhatjuk össze. A táblázatból látható, hogy az itt elemzett kísérleti adatok esetében a differenciális módszer nem alkalmas a sebességi

együttható meghatározására – sőt, amint korábban láttuk, a reakció rendjét sem lehet ennek alapján eldönteni. Ennek egyik fő oka az, hogy a mért koncentráció–idő adatokból differenciálással kaptuk a paraméterbecsléshez felhasznált adatokat, a differenciálás pedig mindig megnöveli az adatok hibáit. A másik fő oka a „linearizálás”, amely eltorzítja az egyes adatok egymáshoz viszonyított hibáit, és – az F.1. ábra tanúsága szerint – éppen a kevésbé megbízhatóan mérhető kis koncentrációkból transzformált pontok határozzák meg a linearizált modellfüggvény illeszkedését. Az ún. „integrált” sebességi egyenletek, azaz a koncentráció időfüggésére közvetlenül érvényes kinetikai modellfüggvények paraméterbecslése alapján viszont meglehetősen jó pontossággal határozhatók meg a reakció paraméterei, és a rendje is megbízhatóan azonosítható. Amint az egyszerű reakciókról szóló fejezetből kiderül, harmadrendű reakciók lefutása során a koncentráció kezdetben igen gyorsan változik, de a reakció előrehaladtával a változás jelentősen lassul. Emiatt tapasztalhatjuk azt, hogy a kezdeti koncentráció ebben az esetben meglehetősen pontatlanul határozható meg; annyira, hogy a linearizációt megvalósító transzformáció erős torzító hatása következtében ez a paraméter teljességgel meghatározhatatlanná válik. A sebességi együttható becslése a linearizált modellfüggvény alkalmazása esetén is használható eredményt ad, de látható, hogy a torzításmentes nemlineáris paraméterbecslés eredménye pontosabb annál, és a sebességi együttható várható értékére is eltérő eredményt ad.

F.2. táblázat. Paraméterbecslések eredményének összehasonlítása. A táblázatban az előzetes tájékozódásra használt differenciális módszer eredményét, valamint a három szöbajóhető modell közül az egyetlen jól illeszkedő harmadrendű modell paramétereinek becsült értékeit láthatjuk az eredeti koncentráció–idő, illetve az abból „linearizálással” kapott reciproknégyzet koncentráció–idő függvények alapján. Látható, hogy a nemlineáris paraméterbecslés adja a legjobb eredményeket.

módszer \ adat	c_0 mol dm ⁻³	c_0 konfidencia- intervalluma	k dm ⁶ mol ⁻² s	k konfidencia- intervalluma
differenciális módszer	–	–	0,41	–0,30 – +1,12
linearizált harmadrendű	–4,36	–157 – +148	1,41	1,21 – 1,61
nemlineáris harmadrendű	1,34	0,60 – 2,08	1,35	1,19 – 1,51

A fenti példaszámítások alapján levonhatjuk azt az általános következtetést, hogy a legpontosabb kinetikai paramétereket olyan kinetikai modellfüggvény alapján becsülhetjük, amely nem torzítja el a mérési hibákat. Kerüljük ezért a felesleges adattranszformációkat, hiszen a számítógépek és a kinetikai-statisztikai programcsomagok elérhetősége és egyszerű használata teljesen indokolatlanná teszi a kinetikai modellfüggvények „kiegyenesítését” vagy egyéb módon történő „egyszerűsítését”.

Hasonló módon érdemes eljárni akármilyen bonyolult összetett reakció esetén is. Ilyenkor általában nem ismeretes zárt alakú megoldásfüggvény a koncentrációk időbeli változására, de az

összetett reakciónál említett numerikus integrátorok segítségével a paraméterbecslés ugyanúgy a koncentrációk közvetlen időfüggése alapján végezhető el.
