

A reakciókinetika alapjai

egyetemi jegyzet

írta Keszei Ernő



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2015

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 rendelkezésre álló eszközei 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 leközlött 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	5
2. Elemi reakciók elmélete	8
2.1. Ütközési elmélet	9
2.2. Átmenetiállapot-elmélet	12
2.2.1. Potenciálfelületek reagáló rendszerekben	12
2.2.2. A kvázi-egyensúlyi átmenetiállapot-elmélet	16
2.2.3. Az átmenetiállapot-elmélet dinamikai megfogalmazása.	22
3. Egyszerű reakciók sebességének formális kinetikai leírása	25
3.1. Egész rendű reakciók sebességi egyenleteinek megoldása	27
3.1.1. Nulladrendű reakciók	30
3.1.2. Elsőrendű reakciók	31
3.1.3. Másodrendű reakciók	33
3.1.4. Harmadrendű reakciók	37
3.2. A reakciórend általánosítása és kiterjesztése; részrend és pszeudo-rend	39
4. Összetett reakciók kinetikája	41
4.1. Elemi reakciók kapcsolódási lehetőségei	42
4.2. Párhuzamos reakciók kinetikája	44
4.3. Sorozatos reakciók kinetikája	46
4.4. Megfordítható reakciók kinetikája	48

1. Bevezetés

A reakciókinetika a fizikai kémiának az az ága, amely a kémiai folyamatok időbeli lefolyásával foglalkozik. Magyarázatot ad arra, 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. Ezen kívül azzal is foglalkozik, hogyan függ a reakciók sebessége a körülményektől; pl. a hőmérséklettől, a nyomástól, az oldószertől, stb.

A reakciókinetikai kutatások egyik legfontosabb feladata már régóta azoknak a molekuláris „eseményeknek” az azonosítása, amelyekben 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 százas 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* anyagfajtán, 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 a **Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** egyenlet alkalmazása során *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 *reakcióértéket*, 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

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

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 kapjuk a reakciósebességet. Ennek megfelelően *állandó térfogaton lejátszódó reakciók esetén* azt mondhatjuk, hogy a koncentrációváltozás sebessége éppen a *térfogattal osztott reakciósebesség*:

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

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 térfogat. Mivel folyadékreakciókban általában jó közelítés a térfogat állandósága kémiai reakciók során, ezért ilyen esetekben nem okoz problémát ez a leírasmód. 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.

Amint láttuk, a reakciósebesség definíciója egy meghatározott sztöchiometriai egyenletre vonatkozik. Érdekes 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 csökkenési, ill. növekedési 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 *törekcsenek*, 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 törekcsenek semmire akkor sem, ha eltávolítjuk a falat. *Pontosan ezért* keverednek el egyenletesen. Ha az össze-vissza mozgáson felül bármi másra 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 nagy 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

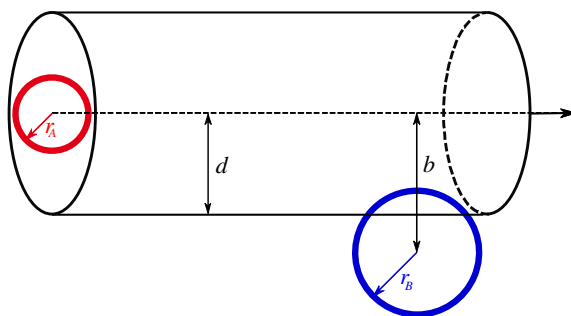
Kémiai reakciók molekuláris szinten történő leírására több lehetőségünk is van. Egyik legegyszerűbb a kinetikus gázelmélet alkalmazása, aminek segítségével kiszámíthatjuk a molekulák

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 $S = d^2\pi$.)



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 a 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 energianál 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 nevezünk:

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

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 (2.2) egyenlettel adható meg, amely a

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.)

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 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

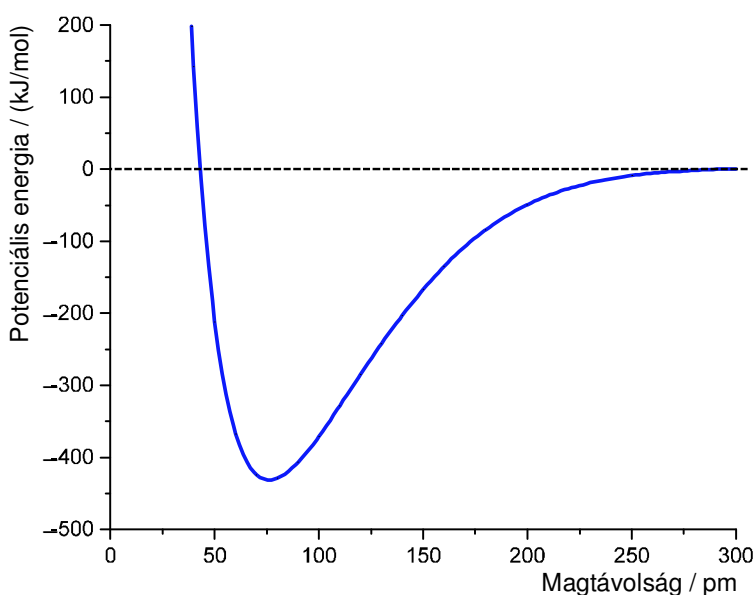
Az átmenetiállapot-elmélet az ütközési elméletnél lényegesen nagyobb figyelmet fordít a molekulák szerkezetére mind a nem-reaktív, mind a reaktív ütközések tekintetében. Alapvető feltételezése az, hogy két molekula ütközése során a molekulákban található összes atom helyzete és azok kölcsönhatása határozza 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.

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*. 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.



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

A kémiai reakciót úgy képzeljük el, mint az atommagok helyzetének (*konfigurációjának*) megváltozását, azaz a kiindulási anyagokéra (*reaktánsokéra*) jellemző helykoordináták kijelölt ponttól „haladást” a potenciálisenergia-felületen a *termékekére* jellemző helykoordináták kijelölt 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

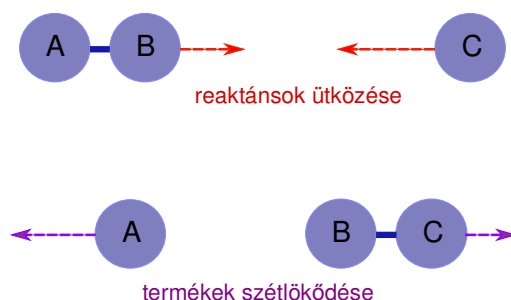
egyensúly a reaktánsok és egy kitüntetett konfiguráció, az *átmeneti állapot* között. Ezt a módszert nevezzük *kvázi-egyensúlyi leírásnak*.

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

Legyen ez a két távolság a két szélső atommag távolsága a közöttük elhelyezkedő atommagtól. 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 következő ábrán látható egyszerű sémával szemléltethetjük.

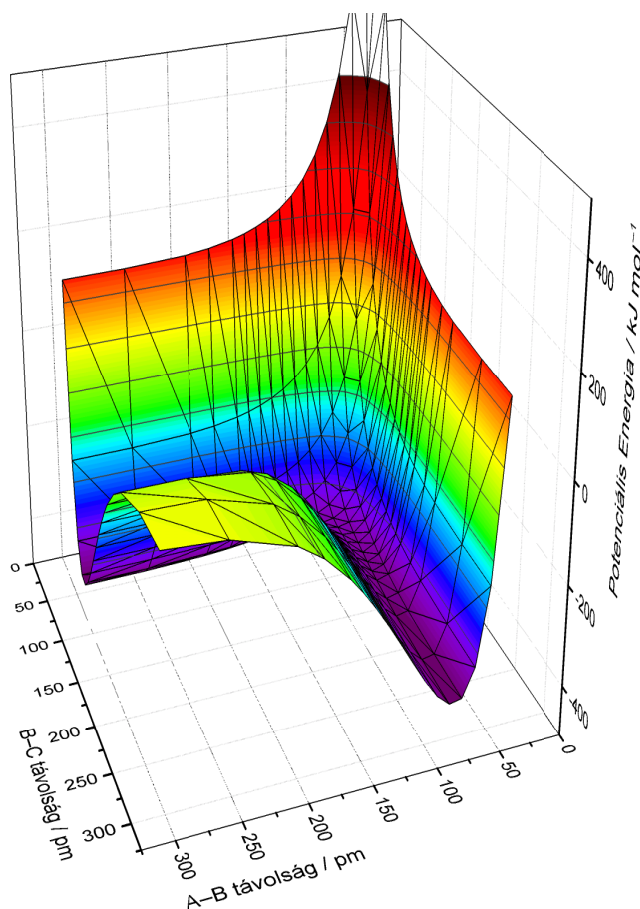


X. ábra. A $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ kollineáris reakció sematikus vázlata. Felül a reaktánsok láthatók az átmeneti állapot elérése előtt, alul a termékek, az átmeneti állapoton átjutást követően. A szaggatott nyilak a megfelelő atom/molekula sebességét mutatják.

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 az 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.

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



kollineáris

távolságok

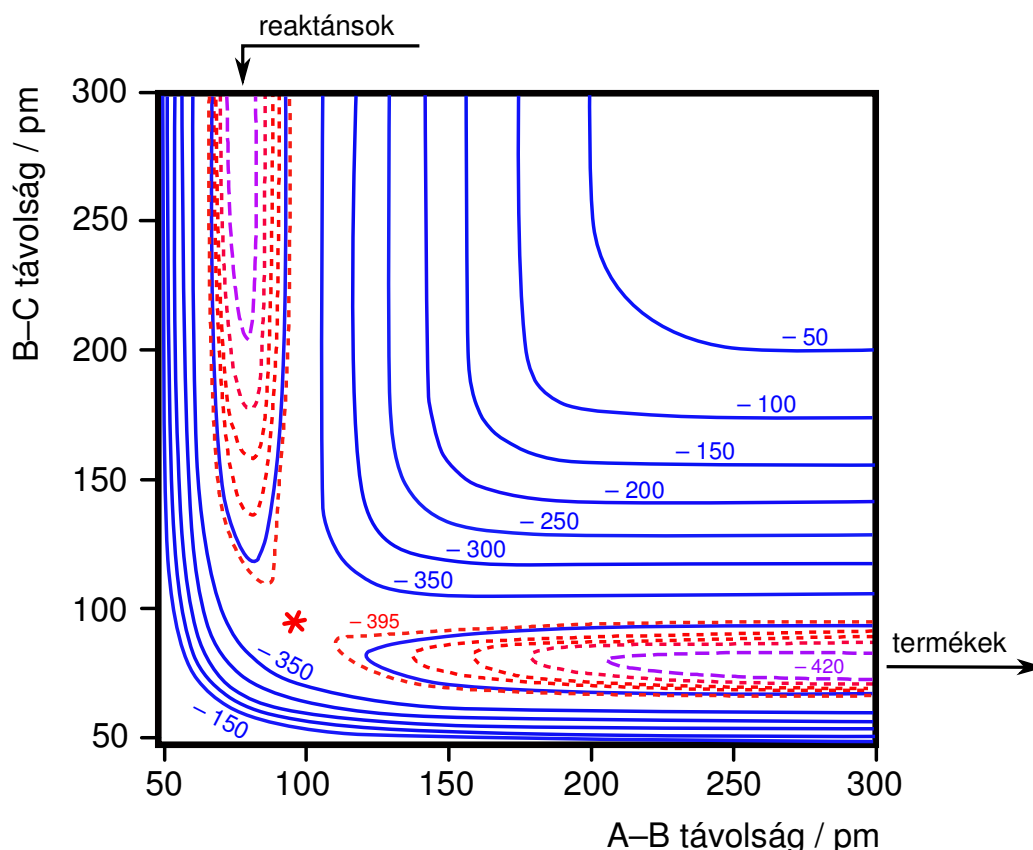
al azonos a

kétatomos hidrogénmolekula potenciálgörbéjével.

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

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 Czako Gábort illeti a köszönet. A reakció minden adata a továbbiakban is ebből a számításból származik.)

azonos energiához tartozó lokuszait összekötő folytonos vonalakat levetítjük egy – a három-dimenziós 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.



X. 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.

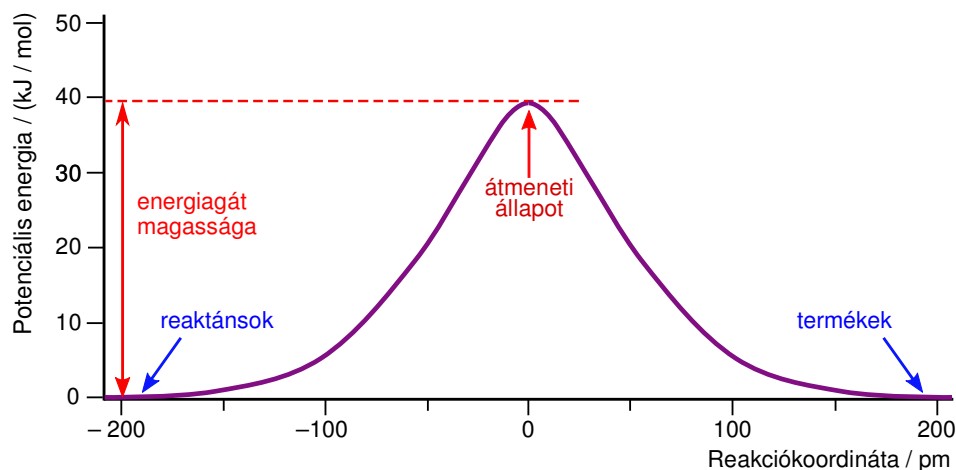
2.2.2. A kvázi-egyensúlyi átmenetiállapot-elmélet

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:

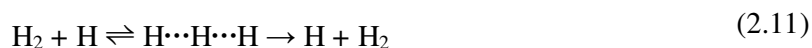


Az átmeneti állapotban a szélső hidrogénatomok a középsőtől azonos távolságra vannak, amely távolság (94,5 pm) jelentősen nagyobb az egyensúlyi 76,2 pm távolságnál. Ennek megfelelően a két kötés lazább, és könnyen felhasadhat. Ahhoz, hogy a reaktáns AB molekula és C atom eljusson ebbe az állapotba, energiájukból 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 kinyújtjuk”, és az ennek megfelelő konfigurációk függvényében ábrázoljuk a potenciális energiát.



X. 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.

A (2.1?) reakció azt az állapotot jeleníti meg, amikor a kiindulási anyagok és a termékek egyensúlyban vannak. A kváziegyensúlyi 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:



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

$$K^\ddagger = \frac{[ABC^\ddagger]}{[AB][C]} \quad (2.12)$$

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 „kettőskereszt” jelet alkalmazzuk felső indexként.) Ebből egyszerűen kifejezhető az átmeneti állapotban lévő molekulák koncentrációja:

$$[ABC^\ddagger] = K^\ddagger [AB][C] \quad (2.13)$$

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

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{ABC^\ddagger}^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.14)$$

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

$$[ABC^\ddagger] = \frac{N_A q_{ABC^\ddagger}^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} [AB][C] \quad (2.15)$$

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 átmeneti transzlációba, 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 $q_{ABC^\ddagger}^\ominus$ standard molekuláris partíciós függvényből kiemeljük az $A\cdots B$ nyújtási rezgés standard molekuláris partíciós függvényét, és helyébe az A és BC transzlációs standard molekuláris partíciós függvények szorzatát írjuk be. (Ezt azért tehetjük meg, mert 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 kis értékének megfelelő közelítést a $k_B T$ hőmozgási energiához képest, ami az ekvipartíciós elv 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:

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \quad (2.16)$$

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 $1 - k_B T$ eredményt adja. Helyettesítsük ezt be a partíciós függvény kifejezésébe:

$$q^V = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu} \quad (2.17)$$

Írjuk be az eredményt a kiemelt vibrációs partíciós függvény helyére:

$$q_{ABC^\ddagger}^\ominus = \frac{k_B T}{h\nu} q_\ddagger^\ominus \quad (2.18)$$

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 $q_{ABC^\ddagger}^\ominus$ partíciós függvény helyére:

$$[ABC^\ddagger] = \frac{k_B T}{h\nu} \frac{N_A q_\ddagger^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} [AB][C] \quad (2.19)$$

A fenti egyenlet bal oldalán az átmeneti állapotú molekulák koncentrációja, a jobb oldal első tényezőjének nevezőjében pedig azok bomlásának 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:

$$R = \nu[ABC^\ddagger] = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_\ddagger^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} [AB][C] \quad (2.20)$$

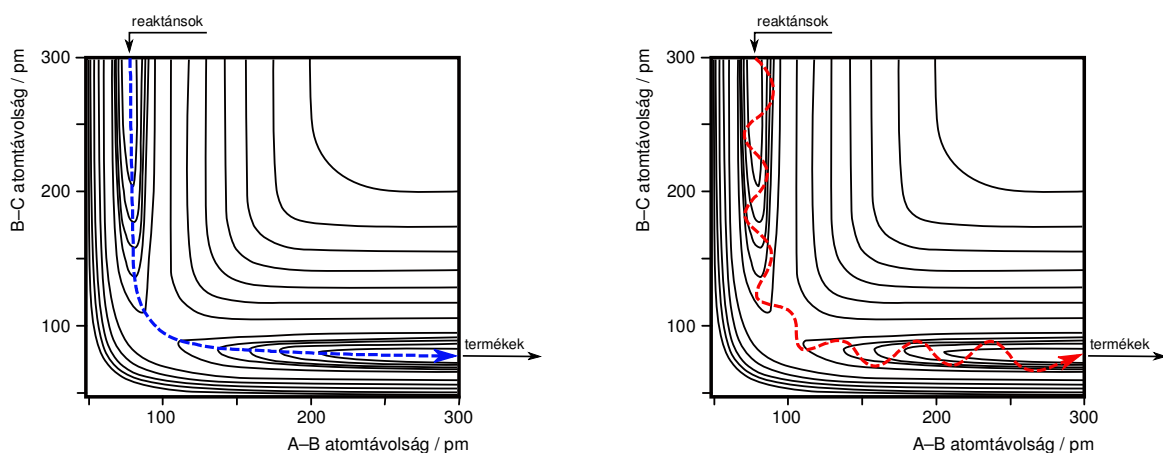
Vegyük észre, hogy most is hasonló összefüggéshez jutottunk, mint az ütközési elmélet esetén; a reakció sebessége $R = k N_A N_B$ alakban írható fel. A k sebességi együttható azonban ebben az esetben nagyon különbözik az ütközési elmélet alapján számítottól:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_\ddagger^\ominus}{q_{AB}^\ominus q_C^\ominus} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.21)$$

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 kváziegyensúlyi feltevést, amely szerint a reaktánsoknak a nyeregpontnak megfelelő konfigurációjú átmeneti állapottal kell egyensúlyt tartani, hiszen azon okvetlenül át kell haladni a reakció során.



X. ábra. A $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$ 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 megfelelő, a H_2 molekulák rezgését is figyelembe vevő nyomvonalat láthatjuk.

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 (2.1?) 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 (2.1?) ábrán szemléltetjük. A baloldali PES vetületben a rezgésmentes folyamatnak megfelelő hipotetikus reakciótut 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 állapotnak.

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 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 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 el metsző 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 nyeregpontot, amit átmeneti állapotként értelmezhetünk. A nyeregpont megtalálása után a (2.1R) 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 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:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{N_A q_{\ddagger}^{\ominus}}{q_A^{\ominus} q_B^{\ominus}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.23)$$

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.

2.2.3. 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 nyomvonallra. 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 $H_2 + H \rightarrow H + H_2$ 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,

hogyan 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 koordináta-rendszerben, 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 fázistételemben adott n kvantumszámú állapot betöltöttsége

$$f^\ddagger ds dp_s = \frac{ds dp_s}{h} \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{q}. \quad (2.24)$$

A képletben $\frac{ds dp_s}{h}$ a $ds dp_s$ infinitezimális fázistételemben 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:

$$E = E_n(s) + \frac{p_s^2}{2\mu} + V_1(s) \quad (2.25)$$

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 $0 < p_s < \infty$), végül ezt összegezni minden lehetséges n kvantumszámra. A teljes reakciósebesség ennek megfelelően:

$$k = \sum_n \int_0^\infty \frac{1}{h q} \frac{ds}{dt} e^{-\frac{(E_n(s) + \frac{p_s^2}{2\mu} + V_1^\ddagger)}{k_B T}} dp_s \quad (2.26)$$

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

$$\frac{d\left(\frac{p_s^2}{2\mu}\right)}{dp_s} = \frac{p_s}{\mu} = \frac{ds}{dt} \quad (2.27)$$

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 (2.1?) kifejezését ennek megfelelően, kiemelve a konstans tényezőket az integrálás elé:

$$k = \sum_{\forall n} \frac{1}{h q} e^{-\frac{E_n^\ddagger}{k_B T}} e^{-\frac{V_1^\ddagger}{k_B T}} \int_0^\infty e^{-\frac{x}{k_B T}} dx \quad (2.28)$$

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:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{q} e^{-\frac{V_1^\ddagger}{k_B T}} \sum_{\forall n} e^{-\frac{E_n^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.29)$$

Vegyük észre, hogy $\sum_{\forall n} e^{-\frac{E_n^\ddagger}{k_B T}}$ 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:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q} e^{-\frac{V_1^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.30)$$

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 tartozó 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 az 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, csak megemlítjük, hogy általában a reagáló molekulák PES-en történő mozgatása képezi az alapjukat, amit lehet klasszikus, illetve kvantummechanikai egyenletekkel is leírni. Sok esetben a klasszikus mechanikai leírás is jó közelítéseket ad.

3. Egyszerű reakciók sebességének formális kinetikai leírása

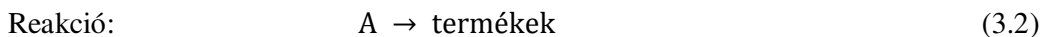
Az előző fejezetben több elméleti módszert is megvizsgáltunk, amelynek segítségével kiszámítottuk kémiai reakciók sebességét molekuláris történések modellezésével. Azt tapasztaltuk, hogy mindegyik módszer arra az általános eredményre vezetett, hogy az $A + B \rightarrow$ termékek reakcióegyenlettel jellemezhető 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 sztöchiometriaival 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. 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:

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

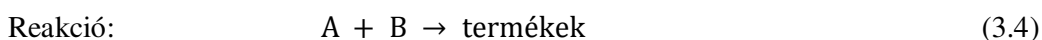
Ebben az egyenletben szereplő k sebességi együttható természetesen nem azonos azzal, amelyik a molekula/cm³ egységben kifejezett N (számsűrűség) koncentrációt tartalmazó egyenletekben szerepel, de tekintsünk most el attól, hogy más jelölést alkalmazzunk; innentől fogva a k sebességi együttható vonatkozzon 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. Értelmszerűen az n mennyiség a reakcióban résztvevő molekulák száma.

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



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



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



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

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 n -ed fokú polinom. 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.

Érdemes még megjegyezni, hogy három molekula ütközésének lényegesen kisebb a valószínűsége, mint két molekuláénak. 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.

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, amelyekben 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 és a második tényező 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 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”.

Érdemes 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:

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

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 $c - t$ 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 „vonalzos” 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:

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

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 mindig növeli is egyúttal a hibákat, így a kinetikai paraméterek meghatározását szükségképpen 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 az **X. függelékben** találhatunk 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 paraméter-értékeket 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

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

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.

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

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

Ebből a függvényből 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 koncentráció-feleződésekhez 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 sztöchiometriaai együtthatója 1, a terméké pedig ν_P , akkor a termék koncentrációja az idő függvényében

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

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 sztöchiometriaival 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 adott 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, ugyancsak koncentrációfüggetlen felezési időhöz juthatunk.)

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 együtthatójának 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 reciprokértéke, akkor a reakcióedényben egyenél 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 az **X.X. ábrán** is: a koncentrációváltozás mértéke a reakció előrehaladásával jelentősen csökken.

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 járunk 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*.

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 reaktánsmolekula alakul át egy másodrendű reakcióban, akkor annak koncentrációja feleannyi idő múlva feleződik, mintha csak egy 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 anyagszámszámra, 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 $c_{A,0}$ és $c_{B,0}$, a 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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 (exponenciális) függvény alkalmazásával a következő alakra juthatunk:

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

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

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

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 feltétellel ($t = 0$ 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 reciprokok 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 reciprokok értékét számítva a következő egyenletet kaphatjuk:

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

Látható ebből, hogy a koncentráció reciproknégyzetét 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 reakciónál már megismert módon járunk el. Kiindulva a megfelelő reakció-egyenletből:



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:

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

A felezési időt is hasonlóképpen származtathatjuk:

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

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.

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

$$-\frac{dc_i}{dt} = k \prod_{i=1}^r c_i^{\alpha_i}, \quad (3.72)$$

akkor a benne szereplő r a reaktánsok számát, α_i pedig az i -edik reaktáns *részrendjét* jelenti. A $\sum_{i=1}^r \alpha_i = n$ a reakció *bruttó rendje*. A fenti példákban például az általános másodrendű reakcióról is mondhatjuk, hogy mind az A, mind a B komponensre nézve egyes részrendje van, és a bruttó rendje 2. Fontos azonban tudni, hogy ha valamely részrend nem egész, 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 (3.72) 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 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 (3.72) szerint, és legalább egy komponensének valamilyen meghatározott – általában egész – rendje legyen. Ennek a „kényszernek” a legegyszerűbb módja az adott reaktánstól különböző másik (vagy többi) reaktáns nagy feleslegének alkalmazása a kiindulási reakcióelegyenben. 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:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = kc_1c_2, \quad (3.73)$$

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:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k'c_1 \quad (3.74)$$

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 (3.73) sebességi egyenletnek és a kc_2 szorzatnak megfelelően $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$. Az

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

egyenes vonalzóval végzett grafikus paraméterbecslések időszakában másodrendű reakciók sebességi együtthatójának meghatározására is fel szokták használni a pszeudo-elsőrendű körülmények között végzett kísérletek eredményeit. Ilyenkor különböző c_2 koncentrációk estén mért kísérleti adatsorokból számított linearizált $(\ln c_1 - t)$ transzformáltakat rajzolták be egy diagramba. Az elsőrendű reakciónál említett módon ezekből meghatározták a különböző adatsorokra illesztett egyenes meredekségét. Az így kapott pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat a megfelelő c_2 koncentrációk függvényében ábrázolva egy újabb egyenes vonalzós illesztéssel egy origón átmenő egyenest rajzoltak ebbe a második diagramba. A $k' = kc_2$ összefüggésnek megfelelő illesztett egyenes meredeksége adta ki a másodrendű sebességi együttható (grafikus) becslését.

A 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 az összes mérési eredményre a másodrendű reakció (3.56) megoldásfüggvényét illeszteni, és annak paramétereiként becsülni a másodrendű sebességi együtthatót és annak hibáját.

A pszeudo-rendű reakciók módszerét (elterjedt angol neve: *flooding*) 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 sebességi együtthatót is.

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 képződésével játszódódnak le. Általában több elemi reakció eredményezi a folyamatok termékeit, 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 termékcsoporthoz, 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 néhány 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 az elemi reakciókra emlékeztető sztöchiometriai egyenleteket szokás felírni olyan módon, hogy azok sebességi egyenlete ugyanúgy tömeghatás-kinetika szerint legyen felírható. 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 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 forrás, illetve nyelő néven szokás említeni.

4.1. Elemi reakciók kapcsolódási lehetőségei

A mechanizmust alkotó elemi reakciók szerencsére csak kevés különböző kapcsolódási lehetőség szerint csatolódhatnak. A reakciók lejátszódhatnak *párhuzamosan*, azaz ugyanabból a reaktánsból kiindulva, más termék képződésével; *sorozatosan*, azaz egymást követően, illetve olyan módon, hogy ugyanaz a reakció mindkét irányban lejátszódhat, amely kapcsolódási módot *reverzibilis reakció* néven szokás említeni.

A párhuzamos reakciókat szokás még *elágazó* reakciónak, illetve *versengő* (vagy latin eredetű változatban *kompetitív*) reakcióknak is nevezni. Ez utóbbi elnevezés arra utal, hogy a két reakcióút „verseng” egymás közt a kiindulási anyag átalakításáért, eredete pedig az élettani folyamatokban előforduló reakciótípusok képszerű elnevezésére vezethető vissza. Legegyszerűbb példa erre az 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 *kaszkádreakciónak* 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 *tranzien*s keletkezik, majd abból keletkezik a C *végtermék*.

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



Ha valamely elemi lépésben két (vagy több) termék is van, azt ezzel a kapcsolódási szemléltetési móddal 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.)

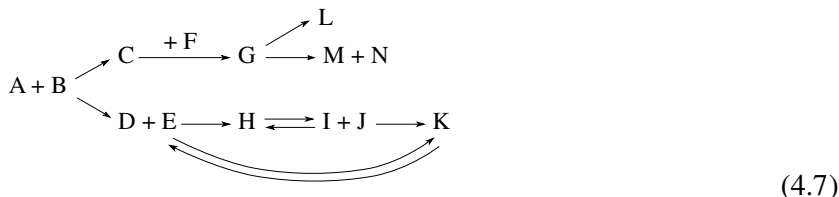
A reverzibilis reakció néven emlegetett kapcsolódást szokás még *megfordíthatónak*, vagy *egyensúlyi* reakciónak is nevezni. Ez utóbbi elnevezés kissé félrevezető lehet, mert nem csak valódi egyensúlyra vezető reakciókra vonatkozhat, hanem minden olyanra, amely visszafelé is lejátszódhat, de nem feltétlenül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



Megjegyezzük, hogy az $\rightleftharpoons$ 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, de nyilván az olvasó is tud erre 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 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 tévésével jelölni. Ennek megfelelően a fenti reakciómechanizmusra a következő három sebességi egyenletet írhatjuk fel:

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

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. Ennek megfelelően az első egyenlet azt fejezi ki, hogy az A komponens a k_1 -el jelölt lépésben a saját koncentrációjával arányosan fogy, és a k_2 -vel jelölt lépésben is a saját koncentrációjával arányosan fogy. A B komponens a k_1 -gyel jelölt lépésben az A reaktáns koncentrációjával arányosan keletkezik, míg a C komponens a k_2 -vel jelölt lépésben ugyancsak az A reaktáns koncentrációjával arányosan keletkezik.

Észrevehetjük, hogy a három egyenletből álló közönséges differenciálegyenlet 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

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

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

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

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.

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:

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

A megoldásfüggvények pedig az alábbiak:

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

$$[P_2] = [A]_0 \frac{k_1}{(k_1 + k_2 + \dots + k_n)} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_n)t}) \quad (4.15)$$

...

$$[P_n] = [A]_0 \frac{k_n}{(k_1 + k_2 + \dots + k_n)} (1 - e^{-(k_1 + k_2 + \dots + k_n)t})$$

Az elágazási arányok is 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 reakciónál 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:

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

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 $[C] = 0$:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (4.18)$$

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 deriváltját. A behelyettesítés után a következő egyenletet kapjuk:

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

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, akkor 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:

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

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 mindig azonos marad a kiindulási $[A]_0$ koncentrációval:

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

Ennek alapján 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 továbbiakban.

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 az 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 reakcióknál megismert konstansvariálás módszerével. Van azonban egy közvetlenebb megoldási módszer is. Rendezzük át az egyenletet:

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A jobb oldal második és harmadik tagjából kiemelhetünk $[A]_o e^{-(k_1 + k_{-1})t}$ -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

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

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.

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 reakcióelegyben. 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:

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

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

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

Érdekes 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 folyamatával. 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 $[A]_o + [B]_o = [A]_\infty + [B]_\infty$ összefüggésbe. Látható, hogy a megoldásfüggvényekben szereplő konstans ezáltal egyszerűsödik:

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

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

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

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

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

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

