



Lente Gábor

A reakciómérték általános definíciójáról

Már diákkoromban is voltak olyan gondolataim, hogy amit a tudomány részeként tanítanak nekem, az valójában néhány esetben nem is logikus. Meglehet, hogy ez a saját jellemem hiányosságából is fakadt: soha nem tudtam elfogadni, hogy egy tudományos gondolatmenet megértéséhez elégtelenek a szellemi képességeim. Ha valamiről én beláttam, hogy logikus, akkor az tényleg logikus is. Ha valamiről beláttam, hogy nem logikus, akkor az hibás. Persze tévedni tévedtem időnként, de az kijavítható volt, és maradt azért harmadik kategória is: nem tettem elegendő erőfeszítést a kérdés eldöntéséhez. De az ilyen esetekben is mindig hittem, hogy kellő idő alatt képes vagyok erre (már ha elég fontos az ügy).

Azt nagyon hamar megtanultam, hogy az órán tanultakról ilyen típusú kétségeimet csak nagyon korlátozottan szabad a tanárainkkal megosztani. Ilyesmit csak akkor tettem, ha már ismertem az adott oktatót annyira, hogy tudtam, nem lesz valamiféle büntetés egy ilyen kérdés következménye. Így aztán előszörban gondolkodással és persze könyvekben kerestem a válaszokat.

Volt olyan logikai bukfenc is, amelynek a feloldásáig évtizedek teltek el. Csak egyetlen példát hozok erre: már általános kémiából tanultuk azt, hogy a Schrödinger-egyenlet megoldásait a komplex számok halmazában keressük. Ezt pusztán a kijelentés alapján nem tudtam elfogadni, és sokáig senki nem tudta nekem megmondani, miért jó ez így. Mi több, magát a kérdést sem értették: az, hogy ez le van írva a tankönyvekben, már elegendő ok volt (majdnem) mindenkinek. De nem nekem. Az egyenlet független változói az idő és a térkoordináták, valós számok. Azokat a fizikai mennyiségeket, amiket meg akarunk tudni belőle (elektronsűrűség, energia, impulzuszóránymomentum stb.) szintén valós számokkal írjuk le, időnként valós számokból alkotott vektorokkal. Akkor mi szükség van arra, hogy a komplex számok halmazában keressük a megoldásokat? Vagy ha már a valós számok valami miatt nem jók, akkor miért nem egy külön erre a célra definiált Schrödinger-térben tesszük?

Ez a kérdés akkor vált égetően fontossá, amikor először tanítottam egyetlen bevezető kvantummechanikát. Nagy szerencsémre ekkor szembe is jött a válasz, méghozzá Geszti Tamás (fizikus!) *Kvantummechanika* című könyvének 42. oldalán. A válasz az, hogy ha a hullámfüggvényt valósaként képzeljük el, akkor időnként ellentmondásba kerülünk az anyagmegmaradás törvényével. Ellenben ilyesmi soha nem történik, ha a komplex számok halmazában keressük a megoldásokat. Természetesen ezt a magyarázatot matematikailag is alátámasztotta a könyv. 2019 augusztusában Sopronban, a Magyar Fizikus Vándorgyűlésen volt szerencsém személyesen is találkozni Geszti Tamással, el is mondtam neki, hogy a könyve milyen dilemmától szabadított meg.

Ilyen előélettel talán már senkit nem lep meg, hogy saját szűk tudományterületemen, a reakciókinetikán belül is számos logikai

bukfencre akadtam. Olyannyira, hogy angolul megjelent könyvemben (*Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology. The Dynamics of Complex Reaction Networks*, Springer, 2015) külön fejezetet szenteltem azoknak a tévhiteknek, amelyek még a terület kutatóiban is gyakran élnek. Ezek közül több is a reakciósebesség meghatározásához kapcsolódik.

Peter Atkins nagy híré tankönyvének 1990-es évek elején készült magyar fordítása például egy reakcióban részt vevő J anyagfajta [J] koncentrációjának időbeli változásán keresztül definiálja a ν reakciósebességet a következőképpen:

$$\nu = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[J]}{dt}$$

Itt ν_j (ν a görög nú betűt jelenti, ellentétben a reakciósebesség nyomtatásban éppen ugyanígy kinéző latin „vé” betűjével) a J anyagfajta előjeles sztöchiometriai együtthatója a reakcióban. A tankönyv csak angolul elérhető 12. kiadására (2023) mindez annyit változott, hogy először a ξ reakciómértéket vezeti be a J anyagfajta n_j anyagmennyiségének megváltozása és a sztöchiometriai együttható segítségével:

$$dn_j = \nu_j d\xi$$

Ezután a reakciósebességet a reakciómérték időbeli deriváltja (a reakciómérték megváltozásának sebessége) és a térfogat (V) hányadosaként adja meg:

$$\nu = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Ez a definíció már kicsit jobb az előzőnél, mert nem kell állandó térfogatra korlátozni: a korábbinál bizony kellett volna, de a tankönyvíró számára annyira magától értetődő volt, hogy nem is említette. A súlyosabb problémát viszont még mindig nem szünteti meg: a második módszer is csak akkor alkalmazható, ha egyetlen reakciólépés történik a rendszerben. Ha több reakciólépés van, akkor biztosan lesz néhány olyan anyagfajta, amelynek az anyagmennyisége egynél több folyamatban változik, így sebességeket ez alapján nem lehet definiálni.

A megoldás az, hogy ilyenkor annyi reakciómértékre van szükségünk, ahány reakciólépés van. Ezzel azonban további probléma is akad. Turányi Tamás *Reakciómechanizmusok vizsgálata* című könyvét olvasgatva (Akadémiai Kiadó, 2010) egészen világos, hogy a sztöchiometriailag egyszerűnek tűnő reakcióknak is lehet elég bonyolult mechanizmusa, az ilyenekben pedig a reakciólépések száma rendszeresen nagyobb, mint a részt vevő anyagfajtaé. Ezekben az esetekben még csak próbálkozni sem érdemes azzal, hogy a komponensek anyagmennyiségéből kiindulva definiáljuk a reakciómértékeket, hiszen ehhez biztosan nem lesz elég adat.

Ilyen jellegű probléma az összetett egyensúlyi rendszerek világában is létezik: az egyensúlyokban részt vevő anyagfajta száma általában lényegesen kisebb, mint a lehetséges egyensúlyi reakcióké. Részben emiatt fejlesztette ki a néhai Nagypál István professzor kutatórsaival együtt a válaszreakciók elméletét,



amelynek rövid összefoglalóját magyarul is el lehet olvasni (*Magy. Kém. Foly.* **1998**, 104, 395–401). Ezen a területen szerencsés körülmény, hogy a különböző reakciók egyensúlyi állandói a termodinamika potenciálfüggvényein keresztül kapcsolódnak. A reakciókinetikában az ilyen kényszerkapcsolatok rendszere viszont sokkal korlátozottabb.

A többlépcsés rendszerek reakciómértékeinek meghatározásához két magyar kollégám, Gáspár Vilmos és Tóth János talált logikus utat, amit a nemzetközi szakirodalomban nemrég publikáltak is (*Chaos* **2023** 33, 043141). Gáspár Vilmos fizikai kémikus, még a Debreceni Egyetemen tanított engem: azon kevesek közé tartozott, akinek mertem az általam logikátlanak tartott tankönyvi dolgokról is beszélni, mi több, néha ellent is mertem neki mondani. Tóth János matematikus a Műegyetemen, őt csak később ismertem meg, az utóbbi két évtizedben viszont elég rendszeresen beszélgettünk a reakciókinetika matematikai problémáiról.

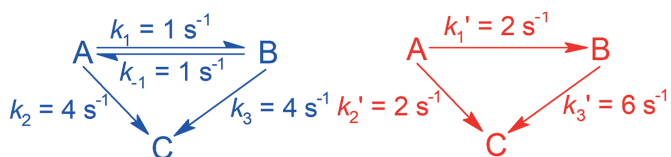
Ahogy már volt róla szó, többlépcsés folyamatokban a reakciómérték definiálásához általában nem elegendő a koncentrációk ismerete, plusz információra van szükség. Vilmos és János a szükséges plusz információt az egyes lépések sebességi egyenleteként azonosította. Ez valóban remek ötlet: egyrészt a kinetikában azt gondoljuk, hogy még a legbonyolultabb reakciórendszert is vissza tudjuk fejteni elemi reakciók sokaságára, másrészt az elemi reakciók sebességi egyenletének alakját a kinetikai tömeghatás törvényének következtében elméletileg is ismerjük.

Ezen logika mentén szabatos definíciót tudtak megadni. Ha $f_i(\mathbf{c})$ az a függvény, amely megadja az i -edik reakciólépés sebességének függését a koncentrációktól, akkor az ehhez tartozó ξ_i reakciómérték:

$$\xi_i(t) = V(t) \int_0^t f_i(\mathbf{c}(\tau)) d\tau$$

Ebben az egyenletben $\mathbf{c}(\tau)$ a koncentrációk vektorát jelenti, a zárójelben lévő τ pedig arra emlékeztet, hogy ez bizony az idő függvénye. A kinetikában fontos apróság, hogy $f_i(\mathbf{c})$ csakis a koncentrációkon keresztül függ az időtől, más módon nem. Ezt a sebességi egyenletek autonóm tulajdonságának nevezik. A reakciómértékek a koncentrációk időfüggésére és a sebességi egyenletekre alapozva mindig kiszámíthatóak az előző képlettel. Az így definiált reakciómérték nem okoz zavart a korábbival való összevetésben sem: tulajdonságai egyetlen reakciólépésre alkalmazva pontosan megegyeznek a tankönyvekben definiált, előbb bemutatott változatával.

Az új definíció használatát és hasznát két példa mutatja be a következőkben. Tekintsük a következő két mechanizmust:



A **kék mechanizmusban** A és B megfordítható elsőrendű reakcióban egymásba alakul, s irreverzibilis folyamatban mindkettő ugyanazt a C végterméket adja. Az egyes részlépések reakciómértékei:

$$\begin{aligned} \xi_1(t) &= V(t) \int_0^t k_1[A](\tau) d\tau & \xi_{-1}(t) &= V(t) \int_0^t k_{-1}[B](\tau) d\tau \\ \xi_2(t) &= V(t) \int_0^t k_2[A](\tau) d\tau & \xi_3(t) &= V(t) \int_0^t k_3[B](\tau) d\tau \end{aligned}$$

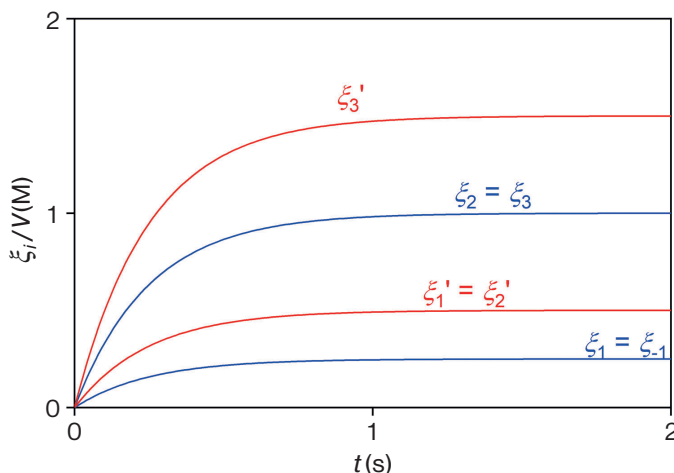
A **piros mechanizmusban** ellenben csak A alakulhat át B-vé, megfordítva nem, és a sebességi állandók értéke is különböző. Itt a reakciómértékek:

$$\begin{aligned} \xi_1'(t) &= V(t) \int_0^t k_1'[A](\tau) d\tau & \xi_2'(t) &= V(t) \int_0^t k_2'[A](\tau) d\tau \\ \xi_3'(t) &= V(t) \int_0^t k_3'[B](\tau) d\tau \end{aligned}$$

A két példa összevetésének érdekessége, hogy ha A és B kezdeti koncentrációja azonos, amit az egyszerűség kedvéért 1 mol/dm³-nek veszünk ($[A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ M}$), C kezdeti koncentrációja pedig 0, akkor az egyes részecskék koncentrációjának időfüggését a különböző mechanizmusokban éppen azonos koncentráció-idő görbék írják le:

$$[A](t) = [B](t) = e^{-4t/s} \times 1 \text{ M} \quad [C](t) = (1 - e^{-4t/s}) \times 2 \text{ M}$$

Az általános módon definiált reakciómértéket a következő ábra mutatja be:



Noha, mint már észrevettük, a kék és a piros mechanizmus pontosan azonos időfüggést jósol ilyen kiindulási körülmények között az összes anyagfajta (A, B, és C) koncentrációjára, a reakciómértékek látványosan különböznek, hiszen nem azonos mechanizmusokról van szó.

A definícióból látható, hogy a reakciómérték dimenziója az anyagmennyiségével egyezik meg, és szemléletes jelentése a valóban lejárt reakcióesemények száma molban kifejezve. Komplex reakciórendszerek, például periodikus vagy kaotikus folyamatok esetében ennek nagy a jelentősége, mert segíti a rendszer időbeli változásainak megértését: ezért is publikálták a szerzők a *Chaos* című folyóiratban.

Azt gondolom, hogy a két magyar kutató javaslata alapvető elvi problémára nyújt kényelmes megoldást, s ezt a gondolatmenetet a jövő tankönyveiben is szívesen viszontlátnám.