

# A REAKCIÓKINETIKA RÖVID TÖRTÉNETE

Turányi Tamás, MTA Központi Kémiai Kutatóintézete

A kémia a különböző anyagok tulajdonságaival foglalkozik, és e tulajdonságok között fontos helyet foglal el az a képességük, hogy másféle anyagokkal reakcióba léphetnek. Ilyen reakciókat már az ókorban és a középkorban is ismertek és használtak. Később tudatosodott csak az emberekben, hogy a reakciók lezajlásához időre van szükség, és ez az idő a reagáló anyagfajtától és a reakció körülményeitől függ (pl. hőmérséklet, nyomás).

A reakciókinetika tárgya tehát a kémiai átalakulások időbeli viselkedése. A kinetika fejlődése során kiderült, hogy a fenti kérdés értelmetlen a reakciók mechanizmusának vizsgálata nélkül, tehát annak tanulmányozása nélkül, milyen elemi reakciókból épül fel a bruttó reakció.

A reakciókinetika nemcsak a kémia fontos részterülete, hanem az ipar számára is döntő jelentőségű. Nem is kell semmit hozzátenni ahhoz, amit Ostwald írt 1909-ben: „Jelentős gyakorlati fontossága van a reakciósebességi törvények sikeres megértésének . . . fontos, amennyire csak lehet, felgyorsítani a lassú reakciókat az ipari kémia számára, mert az idő pénz.”

A továbbiakban kinetikán homogén kinetikát értünk, mert a heterogén katalízis igazából külön tudományág, bár eszközei és terminológiája részben azonos a kinetikával.

A kinetika fejlődését korszakokra osztva fogjuk tárgyalni. Ezek beosztása természetesen önkényes, elhatárolásukat az indokolja, hogy az egyes korszakokban más-más volt a kutatások fő iránya.

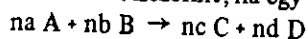
## I. korszak (1850–1900)

A kémiai reakciók kinetikájának rendszeres tanulmányozása a XIX. század közepén kezdődött. Ludwig Ferdinand Wilhelmy a nádcukor inverziójának (optikai forgatóképesség változásának) sebességét vizsgálta (1850), és az eredményt matematikai képlettel is leírta. Dolgozatát csak harminc évvel később ásták elő a feledésből, kortársaira nem gyakorolt hatást.

A laboratóriumi technikák és az analitika (főleg titrimetria) fejlődése nyomán a hatvanas években lehetőség nyílt reprodukálható kísérletek végzésére és koncentrációk mérésére. Egyszerre több laboratóriumban vált lehetővé a reakciósebesség kísérleti meghatározása.

A korszak fő problémája: hogyan változik a reakciósebesség a koncentráció és a hőmérséklet változtatásával?

A reakciósebesség koncentrációfüggését Guldberg és Waage írták le 1864-ben a tömeghatástörvény felfedezésével. Eszerint, ha egy reakció egyenlete



akkor a reakció sebessége:

$$r = k [A]^{n_a} [B]^{n_b}$$

ahol  $k$  a reakció sebességi együtthatója,  $A$ ,  $B$ , . . . a reagáló anyagok,  $n_a$ ,  $n_b$ , . . . a sztöchiometriai együtthatók és  $[A]$ ,  $[B]$ , . . . a reagáló anyagok koncentrációi.

Guldberg és Waage törvényük felállításakor a következő kísérleti eredményeket vették figyelembe:

|                         |      |                                  |
|-------------------------|------|----------------------------------|
| Berthelot, M            | 1862 | észter képződés                  |
| Peau de Saint Gilles, L |      |                                  |
| Brodie, B. C.           | 1863 | BaO <sub>2</sub> + HCl reakciója |

Guldberg és Waage megkülönböztettek egyszerű és összetett reakciókat, és az utóbbit egyszerű reakciók sorozatának tekintették. Törvényüket már világosan az egyszerű reakciókra mondták ki. Guldberg és Waage ugyancsak gondot fordítottak a csak egy irányba folyó és a reverzibilis reakciók megkülönböztetésére.

A korszak másik nagy kérdése a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggése. A kutatók a nyolcvanas években jutottak el a kérdés kísérleti vizsgálatához, amikor sikerült kidolgozni módszereket a reakcióedény állandó hőmérsékleten tartására. Arrhenius 1889-ben közölte a róla elnevezett törvényt:

$$k = A \exp(-E/RT)$$

ahol  $T$  a hőmérséklet Kelvin mértékegységben,  $R$  az egyetemes gázállandó,  $E$  és  $A$  kísérleti állandók. Arrhenius saját nádcukor inverziós kísérletein kívül a következő kísérleteket vette figyelembe:

| szerző                 | reakció  | hőm. tartomány (C) |
|------------------------|--|--------------------|
| Hood (1885)            | Fe(II) oxidációja ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -tal | 10– 32             |
| Warder (1881)          | etil-acetát lúgos hidrolízise                        | 4– 38              |
| Urech (1884)           | cukor inverzió                                       | 1– 40              |
| Spohr (1888)           | cukor inverzió                                       | 25– 55             |
| Hecht és Conrad (1889) | etoxid–metil-jodid reakció                           | 0– 30              |
| van't Hoff (1884)      | klórecetsav bomlása vízben                           | 80–130             |
| van't Hoff (1884)      | klórecetsav bomlása lúgban                           | 70–130             |
| van't Hoff (1884)      | dibrom-szukcinsav bomlása                            | 15–101             |

Arrhenius előtt általában különböző hatványformulákat javasoltak, részben a kísérleti adatok empirikus leírására. Akkor nevezünk egy képletet empirikusnak, ha ugyan a mérési pontokat leírja, de a jelenség fizikai alapjaihoz semmi köze.

Az Arrhenius-törvény máig tartó sikerének oka, hogy nem empirikus törvény, hanem a dolgok lényegével van szoros kapcsolatban. A nyolcvanas évek mérési adataira azonban sok képletet lehetett hasonló sikerrel illeszteni, így Arrhenius képlete nem okozott sem meglepetést, sem elismerést, és nem is fogadták el a kortársak. Arrhenius sem tudott többet kortársainál, de az ő képlete bizonyult igaznak.

Egyesek azt állítják, hogy van't Hoff megelőzte Arrheniust, hiszen van't Hoff már 1884-ben alkalmazta az Arrhenius törvényt kísérleti adatainak leírására. Van't Hoffnak ekkor azonban három kísérleti adatsora volt, és a három közül csak az egyiknek

a leírására alkalmazta ezt a képletet, tehát nem általános törvénynek tartotta, csak empirikus összefüggésnek.

Az Arrhenius-törvény győzelmét Bodenstein híres mérései hozták el (1899), amelyekben a hidrogén-jodid bomlását és a hidrogén és a jód gázfázisú reakcióját vizsgálta. Bodenstein új kísérleti technikával, a gázreakciók nyomásmérésével nagy pontossággal és széles hőméreklattartományban végzett méréseket, és ezek egyértelműen mutatták az Arrhenius-törvény fölényét.

Ezzel le is zárult a reakciókinetika első korszaka. Ennek során kialakult a reakciósebesség fogalma, megkülönböztettek egyszerű és összetett reakciókat, és leírták az egyszerű reakciók sebességének koncentráció- és hőmérsékletfüggését.

## II. korszak (1901–1950)

A századforduló után a reakciókinetika első ötven évében teremtett alapokon nagyszabású építkezés kezdődött. Széleskörűen elterjedtek a reakciósebesség-mérések, a reakciósebességekre empirikus törvényeket állapítottak meg. A reakciósebesség a reagáló anyagok koncentrációjának negatív vagy törtkitevős hatványaként változott.

A jelenség kulcsa az összetett reakciókban, tehát a reakciók mechanizmusában rejlett. Ezt már akkor is tudták, de ez nem sarkallta őket a mechanizmus vizsgálatára, mivel a korabeli technikákkal általában nem volt lehetőség a köztitermékek kimutatására, illetve koncentrációjuk megmérésére, valamint számítástechnikai eszközök sem voltak a mechanizmusra vonatkozó feltételezések ellenőrzésére.

A mechanizmus vizsgálata a láncreakciók felfedezésével vált kötelezővé. A láncreakció elemi reakciók olyan sorozata, amelynél egy reakciólépésben reaktív gyökök keletkeznek, és minden ilyen gyök olyan reakciókban vesz részt, amelyek során a kiindulási anyagok termékeké alakulnak át, és közben egy vagy több gyök keletkezik. Így ezek a gyökök katalizálják az átalakulást. Ha ebben a folyamatban egyetlen gyök keletkezik, egyszerű, ha több, elágazó láncreakcióról beszélünk. Láncreakció esetén a reakciósebesség rendkívüli módon megnő. Ez nemcsak ipari szempontból jelentős: a reakciókinetikusok szemléletét is megváltoztatta.

Az első láncreakciót Bodenstein fedezte fel (1913) a  $H_2-Cl_2$  fotokémiai reakció vizsgálatával. Ez egy egyszerű vagy el nem ágazó láncreakció. Bodenstein az észlelt jelenséget, hogy egy fénykvantum százezer termékmolekulát eredményez, értelmezni is tudta azzal, hogy a fénykvantum hatására keletkező gyök katalizálja a további átalakulásokat. Igazából Bodenstein még nem a gyököket, hanem töltött részecskéket tartott lánccvívőknek. A gyökök feltételezése Nernst nevéhez fűződik.

A láncreakciók kutatását Szemjonov és Hinshelwood vitte tovább. Szemjonov megalkotta az elágazó láncreakciók elméletét, (1928) és ezzel értelmezni tudta az égéseket és robbanásokat is.

Bodenstein és iskolája nagy pontosságú mérései nyomán merült fel a kutatókban az az igény, hogy elméleti levezetést találjanak arra, hogy a reakciósebességi együttható milyen kapcsolatban áll a reagáló anyagok tulajdonságaival, és honnan ered, hogyan vezethető le az Arrhenius-törvény. A fentiekkel foglalkoznak a reakciósebességi elméletek.

Elemi reakció akkor megy végbe, ha egy nagy energiatartalmú molekula elbomlik vagy izomerizálódik, vagy ha két molekula ütközik és reagál egymással. Az előbbit unimolekulás, az utóbbit bimolekulás reakciónak nevezzük. Az alábbiakban a bimolekulás reakciósebességi elméletek fejlődését tekintjük át. Hasonló többlépcsős fejlődésen mentek át az unimolekulás sebességi elméletek is. A reakciósebességi elméleteknek rendkívül szoros a kapcsolata a fizikával és a matematikával. Jellemző a fizika eredményeinek igen gyors átvétele és alkalmazása.

A kinetikus gázelmélet talaján a század első negyedében fogalmazták meg a merev gömb elméletét vagy más néven az ütközési elméletet (Trautz, 1916), (Lewis, 1918). Trautz kapcsolatba hozta az Arrhenius-egyenlet A faktorát a reagáló molekulák közti ütközések számával, és az utóbbira nagyságrendi becsléseket tett. William Cudmore McCullagh Lewis tőle függetlenül két évvel később hasonló következtetésre jutott, sőt a számolásait Bodenstein 1899-es mérési eredményeivel is alátámasztotta.

Az ütközési elmélet kvalitatíve jó volt, de az általa adott sebességi együttható becslések gyakran erősen eltértek a mértéktől. A harmincas években Hinshelwood több finomítással próbálta megmenteni, de ezek alapvetően sikertelennek bizonyultak.

**Eyring átmeneti állapot elmélet** vagy „abszolút sebességi elmélet” felfedezői Henry Eyring és Polányi Mihály voltak (1931). Jellemző a fizika és a reakciósebességi elméletek közötti élő kapcsolatra, hogy Eyring és Polányi elmélete úgy keletkezett, hogy azonnal hasznosították London levezetését a három atom közötti kölcsönhatási energia kiszámolására.

Ettől kezdve kap fontos szerepet a potenciálfelület, tehát a rendszer energiájának változása a reagáló részecskék atomjai közötti távolság függvényében. Eyring és Polányi felrajzolták a potenciálfelületet, de valójában nem számították ki, csak a potenciálfelület egyes jellemző pontjaival számoltak.

A reakciókinetika második korszaka tehát alapjában megváltoztatta a vizsgálatok irányát. Többé már nem a koncentrációváltozások sebességének leírása vált a fő kérdéssé, hanem az, hogy milyen a reakciók mechanizmusa, amely ezeket a koncentrációváltozásokat létrehozza. Gázreakciók esetén kedvelt és nagy pontosságú módszer volt a gázelegy nyomásának méréséből következtetni a reakciósebességre. A reakciósebességi együttható elméleti becslésének módszereit is kidolgozták.

### III. korszak (1951–1970)

A reakciókinetika harmadik szakaszának fő kérdése az elemi folyamatok tanulmányozása. A folyamatok mechanizmusát az elemi folyamatok megismerésén keresztül állapítják meg. Az elemi reakciók sebességi együtthatóit ugyanakkor nem képesek közvetlenül mérni, hanem a reakcióelegy mérhető komponenseinek arányából számolással határozzák meg. Nagyarányú adatgyűjtés folyik, a mért sebességi együttható értékeket táblázatokban teszik közzé. A munkát segíti az analitika fejlődése: robbanásszerűen újabb és újabb analitikai technikák jelennek meg, amelyek egyre kisebb koncentrációtartományba eső változásokat is képesek követni. Kisebb hatású, de ugyancsak jelentős az egyre kifinomultabb kísérleti technikák alkalmazása.

A reakciókinetikának ebben a korszakában kísérleti és elméleti vonalon is evolúciós jellegű fejlődés zajlott le, amikor nagy tömegű adat és tapasztalat gyűlt össze előkészítve az utat a következő korszakhoz.

#### IV. korszak (1971– )

A reakciókinetika napjainkig tartó szakaszában a technika fejlődése megteremtette a lehetőséget az elemi folyamatok közvetlen tanulmányozására. Lehetőség nyílt arra, hogy a rendkívül kis koncentrációban jelen levő átmeneti termékek koncentrációját közvetlen mérésekkel határozzák meg. Az impulzus lézerek nanoszekundum pikoszekundum, sőt újabban femtoszekundum időtartamú villanásaival ilyen átmeneti termékeket, gyököket hoznak létre és megfelelő detektálási módszerekkel ezek koncentrációja nyomon követhető. Ezek a módszerek igen gyorsan elterjedtek, és átfomálták a kinetikai kutatások képét. Ez felgyorsította az elmélet fejlődését is. Most már nem csak az elemi reakciókat vizsgálják, hanem azt is, hogy milyen kvantumállapotban vannak a reagáló és termék molekulák.

Az elemi reakciók dinamikájáról új ismereteket lehet nyerni kísérleti eszközökkel a keresztezett molekulásugár kísérletekkel, és elméleti úton a dinamikus reakciósebességi elméletekkel. Ezek az eredmények minőségileg újak és mérföldkövet jelentenek a kinetika fejlődésében.