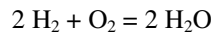


2. NÉHÁNY REAKCIÓKINETIKAI ALAPISMERET

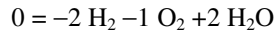
2.1. Sztöchiometria és reakciósebesség

Tételezzük fel, hogy egy kémiai folyamat egyetlen *szttöchiometriai egyenlettel* leírható. A szttöchiometriai egyenlet azt adja meg, hogy milyen arányban reagálnak egymással a kiindulási anyagok és azokból milyen arányban keletkeznek végtermékek. A szttöchiometriai egyenletet szokták a reakció *bruttó egyenletének* is nevezni. Nagyon ritka az, hogy a szttöchiometriai egyenlettel leírt reakció valóban így játszódik le, tehát hogy az egyenletben szereplő reaktánsok reagálnak egymással, és rögtön az egyenletben szereplő termékek keletkeznek. A legtöbb esetben a reaktánsok reakciójukor először köztitermékek keletkeznek, ezek a köztitermékek a reaktánsokkal és egymással is reagálhatnak, és újabb köztitermékek keletkeznek. A szttöchiometriai egyenletben megadott termékeket általában csak sok reakciólépés együttes hatásaként és végeredményeként kapjuk meg.

A hidrogén oxidációját leíró [458, 273, 185] részletes mechanizmusok 30–40 reakciólépést és több köztiterméket tartalmaznak, de a víz keletkezésének bruttó egyenlete hidrogénből és oxigénből nagyon egyszerű:



Egy kémiai egyenlet a szttöchiometriai információ szempontjából ugyanúgy átrendezhető, mint egy matematikai egyenlet. Például a jobb oldalra vihetünk minden tagot:



Ha ebben az egyenletben a kémiai anyagok képletét az $\mathbf{A}=(A_1, A_2, A_3)$ vektorban, és ezek szorzótényezőit a $\mathbf{v}=(v_1, v_2, v_3)$ vektorban adjuk meg, akkor ebben az esetben $A_1 = \text{„H}_2\text{”}$, $A_2 = \text{„O}_2\text{”}$, $A_3 = \text{„H}_2\text{O”}$, és $v_1 = -2$, $v_2 = -1$, $v_3 = +2$, így a kémiai átalakulás a következő egyenlettel jellemezhető:

$$0 = \sum_{j=1}^3 v_j A_j . \quad (2.1)$$

Tetszőleges számú anyagfajta esetén is hasonlóan adhatjuk meg a sztöchiometriai egyenletet, ahol v_j a j -edik anyagfajta *szttöchiometriai együtthatója*, A_j pedig a j -edik anyagfajta képlete a bruttó reakcióegyenletben. A sztöchiometriai együttható reaktánsokra negatív, termékekre pozitív. A sztöchiometriai együtthatók egy szorzótényező erejéig határozatlanok, így a $0 = -2 \text{ H}_2 - 1 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ és a $0 = -1 \text{ H}_2 - \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ egyenlet (azaz szokásos tankönyvi felírásban a $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$ és a $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ egyenlet) ugyanazt a kémiai folyamatot jelöli. Ugyancsak önkényes az egyes anyagfajták számozásának sorrendje. Megjegyezzük, hogy sok olyan kémiai folyamat van, amelyet nem lehet egyetlen bruttó sztöchiometriai egyenlettel jellemezni.

Ha sok egymás utáni időpontban megmérjük a j -edik anyagfajta Y_j moláris koncentrációját, abból végesdifferencia-közelítéssel megkapható az anyagfajta dY_j/dt *koncentrációváltozási sebessége*, vagy másnéven *termelőési sebessége*. A (2.1) sztöchiometriai egyenlettel jellemezhető reakció sebessége:

$$r = \frac{1}{v_j} \frac{dY_j}{dt} . \quad (2.2)$$

Az r *reakciósebesség* független a j indextől, azaz bármelyik anyagfajta koncentrációváltozási sebességét mérjük is, mindig ugyanazt az értéket kapjuk. A reakciósebesség értéke függ viszont a sztöchiometriai egyenlet felírásától, ezért reakciósebesség mindig csak adott sztöchiometriai

egyenlethez adható meg. A reakciósebességet lehet értelmezni úgy is, ha nem moláris koncentrációt (pl. mol dm⁻³), hanem egyéb koncentrációegységet (pl. móltört, tömegtört) használunk.

Kis koncentrációtartományban az r reakciósebesség koncentrációfüggése mindig felírható az alábbi alakban:

$$r = k \prod_j Y_j^{\alpha_j}, \quad (2.3)$$

ahol a k pozitív szám a reakciósebességi együttható, a kitevők pedig nemnegatív egész számok. Egyes reakciók esetén ugyanaz a (2.3) alakú egyenlet jellemzi a reakciósebesség koncentrációfüggését széles koncentrációtartományban is. Ha a reakciósebességet (2.3) alakú egyenlettel számítjuk, akkor mindig moláris koncentrációt (pl. mol dm⁻³) kell használni. A k reakciósebességi együttható független a koncentrációktól, de függhet a hőmérséklettől, a nyomástól és az elegyen található nemreaktív anyagfajták (oldószer, hígítógáz) koncentrációjától és anyagi minőségétől. Emiatt nem szerencsés a reakciósebességi együtthatót „reakciósebességi állandónak” nevezni. A (2.3) egyenletben az α_j kitevő a reakció A_j anyagfajta vonatkozó *részrendje*, a kitevők összege pedig a reakció *bruttó rendje*. Bruttó reakció esetén az α_j rend általában nem egyenlő a sztöchiometriai együtthatóval.

Kémiai reakciók csaknem mindig több reakciólépés egyidejű lejátszódásának eredményeképpen mennek végbe. A felírt reakciólépések száma függ attól, milyen pontosan akarjuk jellemezni a kémiai folyamatot; a felírt reakciólépések száma néhány tíztől több tízezerig terjedhet. A reakciólépéseket egyenként is egy-egy sztöchiometriai egyenlettel jellemezhetjük:

$$\sum_j \nu_{ij}^B A_j = \sum_j \nu_{ij}^J A_j, \quad (2.4)$$

ahol most megkülönböztetjük az i -edik reakciólépés baloldali (ν_{ij}^B) és jobboldali (ν_{ij}^J) sztöchiometriai együtthatóit. Hagyományosan a ν_{ij}^B baloldali sztöchiometriai együtthatók pozitív egész számok, és az i -edik reakciólépés j -edik anyagfajta vonatkozó sztöchiometriai együtthatója

$v_{ij} = v_{ij}^J - v_{ij}^B$ alakban írható fel. A jobboldali sztöchiometriai együtthatók és emiatt a v_{ij} bruttó sztöchiometriai együtthatók is tetszőleges valós számok lehetnek. Egy reakciórendszer esetén a v_{ij}^J , v_{ij}^B , illetve v_{ij} elemek alkotják a jobboldali, a baloldali, illetve a bruttó *sztöchiometriai mátrixot*.

Hogy megmutassuk az analógiát a matematikai egyenletekkel, a fenti egyirányban lejátszódó reakciók egyenletében egyenlőségjelet használtunk. A továbbiakban is a reakciókat általában egyirányban lejátszódóknak tekintjük és ezt az $A \rightarrow B$ jelöléssel hangsúlyozzuk. Ha egy reakciót megfordíthatóként kezelünk, azt az $A = B$ jelöléssel fogjuk mutatni.

Az egyes reakciólépésekhez a bruttó reakciónál leírtakhoz hasonló módon egy-egy reakciósebességi együtthatót lehet rendelni. A *kémiai reakciók mechanizmusa* tartalmazza az egyes reakciólépések (2.4) alakú kémiai egyenletét és az azokhoz tartozó sebességi együtthatókat. Ez utóbbiak lehetnek adott reakciókörülményekhez tartozó fizikai állandók, de a sebességi együtthatókat gyakran a reakciómechanizmus minden reakciólépéséhez úgy adják meg, mint a hőmérséklet, nyomás stb. függvényét. A sebességi együttható dimenziója a reakciólépés rendjétől függ. Ha a reakciólépés rendje 0, 1, 2, illetve 3, akkor a sebességi együttható rendre koncentráció \times (idő) $^{-1}$, (idő) $^{-1}$, (koncentráció) $^{-1}\times$ (idő) $^{-1}$, illetve (koncentráció) $^{-2}\times$ (idő) $^{-1}$ dimenziójú.

Homogén gázfázisú reakciók mechanizmusai esetén a reakciólépések általában *elemi reakciók*, tehát a reakciólépés kémiai egyenlete megfelel a molekuláris átalakulásoknak. Sok olyan reakciókinetikai mechanizmus van azonban, amelyeknél egyes felírt reakciólépések több elemi reakció együttes eredményét tükrözik.

Az elemi reakciólépések sebességét a *tömeghatás-kinetika* feltételezésével számíthatjuk ki. A reakciókinetika *tömeghatás-törvénye* [425] szerint

$$r_i = k_i \prod_j Y_j^{v_{ij}^B}, \quad (2.5)$$

ahol r_i és k_i az i -edik reakciólépés sebessége, illetve sebességi együtthatója, Y_j pedig a j -edik anyagfajta moláris koncentrációja. A (2.5)

egyenlet hasonlít a (2.3) egyenletre, de itt a hatványkitevő nem egy tapasztalati szám (a reakciórend), hanem a megfelelő sztöchiometriai együttható. Ha a tömeghatás törvénye teljesül, akkor az i -edik reakciólépés rendje a $\sum_j \nu_{ij}^B$ szám.

Megjegyezzük, hogy az általános kémiában nem ezt hívják tömeghatás-törvénynek, hanem kémiai egyensúly esetén az egyensúlyi állandó és a koncentrációk hatványai közötti összefüggést. Ennek alapján megkapjuk, hogy a kémiai egyensúlyt a termékek felé lehet eltolni a reaktánsok hozzáadásával és a reaktánsok felé a termékek hozzáadásával.

A koncentrációváltozási sebességek és az egyes reakciólépések sebessége között a *kinetikai differenciálegyenlet-rendszer* adja meg a kapcsolatot:

$$\frac{dY_j}{dt} = \sum_i \nu_{ij} r_i; \quad j = 1, 2, \dots, N_s. \quad (2.6)$$

A (2.6) egyenletrendszer az \mathbf{Y} koncentrációvektor, a \mathbf{v} sztöchiometriai mátrix és az \mathbf{r} reakciósebesség-vektor felhasználásával az alábbi alakban is fel lehet írni:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{v}\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer tehát annyi egyenletből áll, ahány anyagfajta van a rendszerben. Ezek az egyenletek egymással csatoltak, tehát csak egyszerre oldhatók meg. A (2.6) egyenlettel analóg egyenletet lehet felírni akkor is, ha a koncentrációkat más egységekben számítják (móltört, tömegtört), de a (2.5) egyenletnek csak akkor van fizikai értelme, ha “anyagmennyiség per térfogat” koncentrációegységet használunk. Az anyagmennyiséget mol vagy molekula egységben adhatjuk meg, míg a térfogatot általában dm^3 vagy cm^3 egységben adják meg.

Adiabatikus vagy ismert hővesztésű rendszerekben (N_s+1) -edik egyenletként felírhatunk egy egyenletet a hőmérséklet időbeni változására is:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{N_R} \Delta_r H_i^\ominus r_i - \frac{\chi S}{V} (T - T_0), \quad (2.8)$$

ahol T a rendszer pillanatnyi hőmérséklete, T_0 a környezet hőmérséklete, C_p a reakcióelegy állandó nyomáson vett hőkapacitása, $\Delta_r H_i^\ominus$ az egyes reakciólépések standard moláris reakcióentalpiája, S a rendszer felülete, V a rendszer térfogata és χ a hőátadási tényező a rendszer és környezete között.

A hőmérséklet változása tehát az anyagfajták koncentrációjának változásával együtt, azokkal analóg módon számítható. A továbbiakban a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer változói csak a koncentrációk lesznek, bár minden abból származó egyenlet könnyen kiegészíthető a hőmérsékletre vonatkozó taggal is.

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer és a kezdeti értékek együtt az alábbi kezdetiérték-problémát adják:

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{k}), \quad \mathbf{Y}(t_0) = \mathbf{Y}_0. \quad (2.9)$$

Az anyagfajták koncentrációváltozási sebességére felírt differenciálegyenlet-rendszer matematikailag elsőrendű és általában nemlineáris, mert csak elsőrendű idő szerinti deriváltat tartalmaz, ami a koncentrációk nem feltétlenül lineáris függvénye. Általában minden anyag több reakcióban is részt vesz, ezért az anyagok koncentrációváltozásai erősen csatoltak. A reakciólépések sebessége nagyon különböző lehet, több nagyságrendet is átfoghatnak (akár 10–25 nagyságrend különbség is lehet köztük). Az ilyen differenciálegyenleteket merev differenciálegyenleteknek nevezik. A reakciókinetikai differenciálegyenletek merevségét, s az ezáltal felvetődő problémákat részletesebben is jellemezzük majd az 5.4. szakaszban.

Ha egy laboratóriumi kísérletet egy órával később hajtunk végre, attól még pontosan ugyanazokat a koncentráció–idő görbéket kellene kapnunk. Ennek megfelelően a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerben szereplő idő nem a laboratóriumi idő, hanem a kísérlet kezdetétől mért relatív idő. Az ilyen differenciálegyenlet-rendszert *autonómnak* nevezik. Más esetekben, mint például légkörkémiail modellekben vagy a napi ciklust

számító biológiai modellekben fontos az aktuális fizikai idő, mert a paraméterek egy része (például a fotokémiai reakciók sebessége) a napsugárzás erősségétől függ, ami az abszolút idő függvénye. A megfelelő differenciálegyenlet-rendszer ekkor *nemautonóm* [382]

Laboratóriumban nagy erőfeszítésekkel el tudjuk érni, hogy a reakciókinetikai méréseknél néhány köbc centiméter vagy akár csak néhány köbmilliméter térrészben mindenhol közel azonos legyen az egyes anyagfajták koncentrációja, a hőmérséklet és a nyomás. A laboratórium falain kívül a kémiai folyamatok azonban mindig térben inhomogén környezetben játszódnak le, és ekkor a kémiai folyamatok mellett a transzportfolyamatokkal is számolni kell. Emiatt a reakciókinetikai szimulációknál gyakran egy olyan parciális differenciálegyenlet-rendszert oldanak meg, amely kémiai folyamatok mellett az anyagdiffúziót, hődiffúziót, és a konvekciós (keveredési) folyamatok hatását is leírja. Ezekben az egyenletekben a (2.9) egyenlet jobb oldalán szereplő \mathbf{f} kifejezés mint úgynevezett *kémiai forrástag* jelenik meg.

A következőkben gyakran fogjuk használni a Jacobi-mátrixot:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{k})}{\partial \mathbf{Y}} = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial Y_j} \right\}. \text{ Elsőrendű reakciók esetén a Jacobi-mátrix elemei}$$

állandó valós számok, minden más esetben a Jacobi-mátrix elemei függenek az \mathbf{Y} koncentrációvektortól. Gyakran érdemes a Jacobi-mátrix

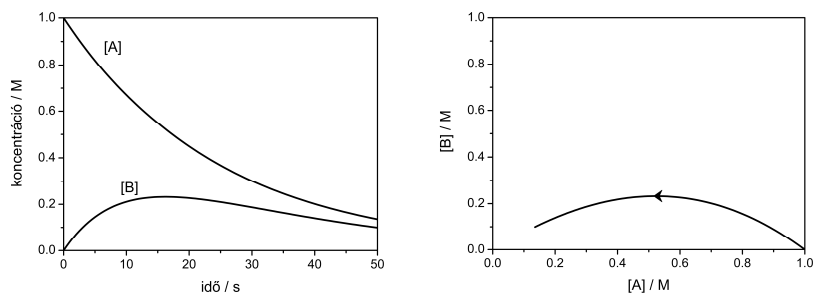
helyett a normált Jacobi-mátrixot használni: $\tilde{\mathbf{J}} = \left\{ \frac{k_j}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial k_j} \right\}$. Hasonló

módon értelmezhetjük az F-mátrixot: $\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial k_j} \right\}$. Itt is

használhatjuk az analóg normált mátrixot: $\tilde{\mathbf{F}} = \left\{ \frac{k_j}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial k_j} \right\}$

A (2.9) kezdetiérték-probléma megoldását ábrázolhatjuk úgy, hogy a számított koncentrációkat az idő függvényében adjuk meg. Érdemes ugyanakkor a megoldást a koncentráció térben is megvizsgálni. Ekkor tehát az idő nem jelenik meg, és a tengelyeken a koncentrációk vannak. A pillanatnyi koncentrációkészlet egy pont a koncentráció térben. Ennek a pontnak a mozgása egy görbét ír le, amelyet a megoldás *trajektóriájának*

neveznek. Zárt rendszerben a trajektória a kezdeti értéknek megfelelő pontból indul és az egyensúlyi ponthoz tart. Nyílt rendszerben, ahol folyamatosan pótoljuk a reaktánsokat és távolítjuk el a termékeket, a trajektória stacionárius ponthoz tart, vagy zárt görbét közelít meg (határciklus), illetve kaotikus rendszerben egy furcsa attraktorhoz közelít.



2.1. ábra: Az $A \rightarrow B \rightarrow$ reakció szimulációjának eredménye: (a) koncentráció–idő görbék; (b) trajektória a koncentrációk terében.

Ha a mechanizmus csak elsőrendű reakciólépésekből áll, akkor kinetikai differenciálegyenlet-rendszerének mindig van elemi függvényekkel zárt alakban (tehát képlettel) felírható megoldása [318]. Az ilyen megoldást a természettudományos és műszaki szakirodalomban analitikus, a matematikai és informatikai szakirodalomban szimbolikus megoldásnak nevezik. Elsőrendű és másodrendű reakciólépésekből álló kis mechanizmusok analitikus megoldását is tartalmazza Szabó Zoltán könyvfejezete [368] és Atkins Fizikai kémia könyve [14]. Szinte minden gyakorlati esetben azonban a (2.9) kinetikai differenciálegyenlet-rendszert csak numerikusan lehet megoldani.

Érdekes a fenti egyenletek felírását egy adott reakciómechanizmus esetére végignézni. A Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) oszcilláló reakció [26, 450, 27] egy egyszerűsített mechanizmusát Field, Körös és Noyes dolgozta ki [105]. Ezen a mechanizmuson alapul a BZ reakció Oregonátor modellje [106]. Ennek az Oregonátor modellnek egy újabb változata [397] a következő:

1.	$X + Y \rightarrow 2 P$	k_1	$r_1 = k_1xy$
2.	$Y + A \rightarrow X + P$	k_2	$r_2 = k_2ya$
3.	$2 X \rightarrow P + A$	k_3	$r_3 = k_3x^2$
4.	$X + A \rightarrow 2 X + 2 Z$	k_4	$r_4 = k_4xa$
5.	$X + Z \rightarrow 0,5 X + A$	k_5	$r_5 = k_5xz$
6.	$Z + M \rightarrow Y - Z$	k_6	$r_6 = k_6zm$

ahol az X, Y, Z, A, P és M betűk rendre a HBrO_2 , Br^- , Ce^{4+} , BrO_3^- , HOBr és malonsav anyagfajta képviselik. Jelölje a megfelelő kisbetű ezen anyagfajta moláris koncentrációját és k_1, \dots, k_6 az egyes reakciólépések sebességi együtthatóját. Az egyes reakciólépések sebességét (r_1, \dots, r_6) a reakciókinetikai tömeghatás-törvény feltételezésével könnyen fel lehet írni. Tételezzük fel, hogy a BrO_3^- (A) és a malonsav (M) olyan nagy feleslegben van, hogy koncentrációjuk gyakorlatilag nem változik (nagy feleslegben alkalmazott reaktáns feltételezése, l. a következő szakaszt), a HOBr (P) pedig nem reaktív termék.

A formális reakciókinetikai modellekben szokás *belső anyagfajtáknak* nevezni azokat az anyagfajtaikat, amelyek koncentrációváltozása fontos a vizsgált folyamat szempontjából. Ezek az anyagok általában az ábécé végéről kapnak jelölést (X, Y, Z). A *külső anyagfajta* koncentrációját vagy állandónak tekintjük (M), vagy a koncentráció változik ugyan, de elhanyagoljuk ennek visszahatását a folyamatra (P).

A HBrO_2 (X), Br^- (Y), és Ce^{4+} (Z) koncentrációjának változását az időben az alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\frac{dx}{dt} = -1r_1 + 1r_2 - 2r_3 + 1r_4 - 0,5r_5$$

$$\frac{dy}{dt} = -1r_1 - 1r_2 + 1r_6$$

$$\frac{dz}{dt} = +2r_4 - 1r_5 - 2r_6$$

Mindegyik fenti egyenletben, azok jobb oldalán minden tagban a reakciólépés során a megfelelő anyagfajtahoz tartozó mólszám-változást szoroztuk meg a reakciólépés sebességével. Például az X anyagból az 1. reakciólépésben egy fogy (tehát megváltozása a reakciólépés lezajlása

során -1 mol), a 2. reakciólépésben egy keletkezik (+1), és a 3. reakciólépésben kettő fogy (-2). A 4. reakciólépés során egy X fogy és kettő X keletkezik, tehát a megváltozása +1.

Ebbe az egyenletrendszerbe az $r_1 - r_6$ reakciósebességekre vonatkozó kifejezéseket beírva:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1xy + k_2ya - 2k_3x^2 + k_4xa - 0,5k_5xz$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_1xy - k_2ya + k_6zm$$

$$\frac{dz}{dt} = 2k_4xa - k_5xz - 2k_6zm$$

A fenti egyenletekkel kapcsolatban tehetünk néhány tanulságos megjegyzést. Több elemi reakciólépés összevonásával olyan reakciólépéshez juthatunk (l. a fenti 4., 5. és 6. reakciólépések), amelynek mindkét oldalán megjelenik ugyanaz az anyagfajta. A reakciólépés sebességének felírásakor ((2.5) egyenlet) ezen anyagfajta esetén csak a baloldali sztöchiometriai együtthatót kell figyelembe venni, míg a (2.6) differenciálegyenlet-rendszer felírásakor a jobboldali és baloldali sztöchiometriai együtthatók különbségét, tehát az anyagfajta mólszámának megváltozását a reakciólépés során. A ν_j^B baloldali sztöchiometriai együtthatók mindig pozitív egész számok, de a (2.4) és (2.5) egyenletekkel megadott tömeghatáskinetikai formalizmusnak nem mond ellent, ha a ν_j^J jobboldali sztöchiometriai együtthatók tetszőleges valós számok, tehát lehetnek törtszámok és negatív számok is (l. a fenti 5. és 6. reakciólépést). Ilyen sztöchiometriai együtthatókhöz elemi reakciólépések összevonásával juthatunk, amit részletesen a 6.4. szakaszban mutatunk be.

Érdeemes a fenti példára meghatározni a **J** és az **F** mátrixot. A megfelelő deriválásokat elvégezve a következő mátrixokat kapjuk:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial x} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial y} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial z} \\ \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial x} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial y} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial z} \\ \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial x} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial y} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 y - 4k_3 x + k_4 a - 0,5k_5 z & -k_1 x + k_2 a & -0,5k_5 x \\ -k_1 y & -k_1 x - k_2 a & k_6 m \\ 2k_4 a - k_5 z & 0 & -k_5 x - 2k_6 m \end{pmatrix}$$

Illetve

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial k_1} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial k_2} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial k_3} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial k_4} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial k_5} & \frac{\partial \frac{dx}{dt}}{\partial k_6} \\ \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial k_1} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial k_2} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial k_3} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial k_4} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial k_5} & \frac{\partial \frac{dy}{dt}}{\partial k_6} \\ \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial k_1} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial k_2} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial k_3} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial k_4} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial k_5} & \frac{\partial \frac{dz}{dt}}{\partial k_6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -xy & ya & -2x^2 & xa & -0,5xz & 0 \\ -xy & -ya & 0 & 0 & 0 & zm \\ 0 & 0 & 0 & 2xa & -xz & -2zm \end{pmatrix}$$

Ebből az egyszerű példából is leszűrhető néhány tanulság. Látható, hogy a Jacobi-mátrix főátlója általában negatív elemeket tartalmaz. Csak $A + X \rightarrow B + 2 X$ típusú egy lépéses autokatalitikus reakciólépésnél kaphatunk pozitív tagot a Jacobi-mátrix főátlójában. Az \mathbf{F} mátrix ritka mátrix, hiszen sok eleme nulla. Az \mathbf{F} mátrix nullától különböző elemei az r_1, \dots, r_6 reakciósebességi kifejezésekből származtathatók úgy, hogy elhagyjuk a szorzást a megfelelő k sebességi együtthatóval.

Sok reakciómechanizmus olyan rendszert ír le, amelyben *megmaradó tulajdonságok* vannak. A legegyszerűbb megmaradó tulajdonság, ha a moláris koncentrációk összege állandó. Ez akkor jelentkezik, ha minden reakciólépésre teljesül, hogy $0 = \sum_j v_{ij}^J - v_{ij}^B$, tehát ha a mólszámváltozás

minden reakciólépés során nulla. Zárt rendszerben kémiai reakciók nem változtathatják meg az elemek mólszámát, tehát minden elem összes mólszáma megmaradó tulajdonság. Megmaradó tulajdonság az összes entalpia adiabatikus rendszerben vagy a töltés elektrokémiai rendszerben. A megmaradó tulajdonság egy másik neve *reakcióinvariáns* [119]. Ha egy atomcsoport nem változik meg a reakciólépések során, az is megmaradó tulajdonságként jelenik meg (*megmaradó atomcsoport*). Ilyen megmaradó atomcsoport lehet például az adenzin-csoport, ebben az esetben az AMP, ADP és ATP összege a megfelelő zárt biokémiai reakciórendszerben állandó [411].

Megmaradó elemek és megmaradó atomcsoportok léte lineáris összefüggéseket okoz a \mathbf{v} sztöchiometriai mátrix sorai között, és ez csökkenti a sztöchiometriai mátrix rangszámát. A legtöbb esetben sokkal kevesebb anyagfajta (N_S) van, mint reakciólépés (N_R), tehát $N_S < N_R$. A \mathbf{v} sztöchiometriai mátrixnak N_R sora és N_S oszlopa van, és ha nincs megmaradó tulajdonság, akkor általában feltételezhető, hogy a sztöchiometriai mátrix rangja N_S . Ha a reakciómechanizmusban N_C számú független megmaradó tulajdonság van, akkor a sztöchiometriai mátrix rangja $N = N_S - N_C$. Ekkor elegendő, ha a kinetikai differenciálegyenlet-rendszernek N változója van, hiszen a többi koncentrációt ki lehet számítani az ismert koncentrációkból a megmaradó tulajdonságok miatt fennálló algebrai összefüggések alapján.

2.2. Kinetikai egyszerűsítő elvek

Láthattuk, hogy a megmaradó tulajdonságok felhasználásával csökkenthető a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer változóinak száma. A *kinetikai egyszerűsítő elvek* segítségével a mechanizmus vagy a

kinetikai differenciálegyenlet-rendszer tovább egyszerűsíthető. Ezekben az esetekben ugyan nem pontosan azonos megoldást kapunk, de a vegyészeket általában kielégíti, ha az így elkövetett hiba kicsi, például ha ilyen módon 1%-nál kisebb hibával számítjuk a bennünket érdeklő anyagfajták koncentrációját.

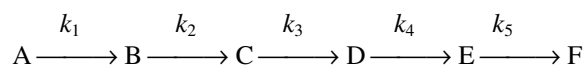
A következő négy kinetikai egyszerűsítő elvet szokás használni: nagy feleslegben alkalmazott reaktáns, gyors előegyensúly, sebességmeghatározó lépés és kvázistacionárius közelítés.

A *nagy feleslegben alkalmazott reaktáns-közelítés* akkor alkalmazható, ha az egyik reaktánsból olyan sok van, hogy a reakció során koncentrációja elhanyagolható mértékben változik meg, és így állandónak tekinthető. Ennek alapján például másodrendű reakciólépés elsőrendűvé alakítható át a nagy feleslegben alkalmazott B reaktáns b koncentrációjának a sebességi együtthatóba való beolvasztásával: $dc/dt = kab = k'a$, ahol $k' = kb$ gyakorlatilag állandó. Ebben a speciális esetben ezt a közelítést *pszeudo-elsőrendű közelítésnek* szokás nevezni.

A *gyors előegyensúly-közelítés* akkor alkalmazható, ha egy gyors egyensúlyi reakciólépés-pár anyagfajtáit lassú reakciók fogyasztják vagy termelik. Beállt egyensúly esetén az *odairányú* és a *visszairányú reakció* sebessége egymással egyenlő, emiatt a résztvevő anyagfajták koncentrációinak aránya számítható a reakciólépések sztöchiometriája és az egyensúlyi állandó alapján. A gyors előegyensúly-közelítés szerint ha az egyensúlyi reakciólépések sebessége sokkal nagyobb, mint az azokban résztvevő anyagfajtákat fogyasztó vagy termelő reakciólépések sebessége, akkor a reaktánsok és a termékek koncentrációaránya az egyensúly feltételezése alapján ugyanúgy számítható, mintha a lassú reakciólépések nem is lennének ott. Például egy $A = B$ egyensúlyi reakció sebességi együtthatóit jelölje k_1 és k_2 , az egyensúlyi állandó pedig legyen $K = k_1/k_2$. Beállt egyensúly esetén az ellentétes irányú reakciólépések sebessége azonos: $k_1a = k_2b$, és innen $b = k_1/k_2 a = Ka$. Ha az $A = B \rightarrow C$ reakciórendszert nézzük, ahol a B anyagfajtát egy lassú, kis k_3 sebességi együtthatójú reakció is fogyasztja, továbbra is feltételezhetjük, hogy $b = Ka$ jó közelítéssel teljesül. Tudjuk, hogy $dc/dt = k_3b$, tehát $dc/dt = k_3Ka$. Gyakori helyzet, hogy egy nagy szerves molekula egyensúlyi reakcióban sokkal reaktívabb izomerré alakul, és ez a reaktív izomer alakul tovább. A $dc/dt = k_3Ka$ alak lehetővé teszi, hogy C

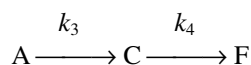
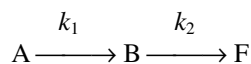
keletkezésének sebességi egyenletében a jól mérhető, nagy koncentrációban jelenlevő A izomer koncentrációját szerepeltessük.

Nagy reakciómechanizmusok esetén is előfordulhat, hogy az egyik reaktáns vagy végtermék koncentrációváltozási sebességét gyakorlatilag egyetlen reakciólépés sebességi együtthatója határozza meg; ezt a reakciólépést *sebességmeghatározó lépésnek* nevezik. Sorozatos elsőrendű reakciólépések esetén a legkisebb sebességi együtthatójú reakciólépés a sebességmeghatározó, és a végtermék keletkezési sebessége egyenlő a sebességmeghatározó lépés sebességi együtthatója és az ahhoz tartozó reaktáns koncentrációjának szorzatával.



Ha $k_2 \ll k_1, k_3, k_4, k_5$, akkor $d f / d t \approx k_2 b$.

Tetszőleges mechanizmus esetén az a reakciólépés a sebességmeghatározó, amelyik sebességi együtthatójának kis megváltoztatására a végtermék termelődési sebessége jelentősen megnő. Ez általában nem a legkisebb sebességi együtthatójú reakció! Ha például az F anyag az A anyagból párhuzamos reakcióutakon keletkezik, akkor a sebességmeghatározó lépés éppen egy viszonylag nagyobb sebességi együtthatóhoz tartozhat. Az alábbi példában például a k_1 sebességi együtthatóhoz tartozó reakciólépés lesz a sebességmeghatározó ($k_3, k_4 \ll k_1 \ll k_2$):



Általános esetben tehát azt kell vizsgálni, hogy a k_j sebességi együttható megváltoztatása milyen mértékben változtatja meg az Y_i terméknek a $d y_i / d t$ termelődési sebességét. Ezt a $\partial (d c_i / d t) / \partial k_j$ lokális sebességérzékenységi együttható mutatja meg (l. a 4.1. szakaszt). Ha ez a hatás sokkal nagyobb, mint a többi sebességi együttható

megváltoztatásának hatása, akkor a j -edik reakciólépést sebességmeghatározónak nevezzük [394].

A *kvázistacionárius közelítést* egyik első alkalmazója után szokás Bodenstein-elvnek, illetve angol nevének (quasi steady-state approximation) rövidítése után *QSSA*-nak nevezni. A reakciómechanizmus anyagfajtái közül kiválasztunk egyes anyagokat, melyeket kvázistacionárius (QSSA) anyagoknak fogunk nevezni. A QSSA anyagok általában nagy reaktivitású és kis koncentrációjú köztitermékek, mint pl. a gyökök. Az ezen anyagok koncentrációváltozását leíró differenciálegyenletek bal oldalát nullával tesszük egyenlővé. A megfelelő jobb oldalak egy implicit algebrai egyenletrendszer alkotnak, amely megadja, hogyan függ a QSSA anyagok koncentrációja a többi (nem-QSSA) anyag koncentrációjától. A nem-QSSA anyagokra vonatkozó differenciálegyenlet-rendszer és a QSSA anyagokra vonatkozó algebrai egyenletrendszer együtt úgynevezett csatolt differenciál-algebrai egyenletrendszer ad. Ezt az egyenletrendszer megoldva az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszerével csaknem azonos megoldást kaphatunk. Szerencsés esetben az algebrai egyenletrendszer külön is megoldható, tehát az egyes QSSA-anyagfajták koncentrációját explicit algebrai egyenletekkel ki tudjuk számítani, és ezeket az explicit algebrai egyenleteket be tudjuk írni a nem-QSSA anyagok differenciálegyenlet-rendszerébe.

A kvázistacionárius közelítés úgy is felfogható, hogy a nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációjából algebrai úton kiszámítható az összes kvázistacionárius anyagfajta koncentrációja. Bármilyen kezdetben a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja, előbb-utóbb ezek a koncentrációk a QSSA-közelítésből kapott algebrai egyenletek megoldásából adódó értékek közelében lesznek. A kvázistacionárius közelítés azon alapul, hogy reakciókinetikai modellekben általában az időskálák nagyon különbözők (l. az 5.1. szakaszt).

Míg a másik három kinetikai egyszerűsítő elv alkalmazhatóságát könnyű belátni, a kvázistacionárius közelítés egyáltalán nem magától értetődő. Már az is furcsa, miért közel azonos egy differenciálegyenlet-rendszer és a csatolt differenciál-algebrai egyenletrendszer megoldása. A kvázistacionárius közelítés kulcsa, hogy mely anyagokat választjuk kvázistacionárius anyagfajtnak, és hogy mekkora hibát követünk el a

QSSA alkalmazásával. A kvázistacionárius közelítés értelmezésével és a QSSA alkalmazása okozta hiba kérdésével a 6.5. szakaszban foglalkozunk majd.