

Kémiai reakciókról, matematikai szigorral

A nádcukor enyhén savanyú, híg vizes oldatban hidrolízist szenved: szőlőcukorrá és gyümölcscukorrá alakul. A reakciót egyebek mellett onnan lehet észrevenni, hogy az oldat optikai forgatóképessége (a poláros fényre gyakorolt hatása) megváltozik. 160 éve annak, hogy egy német kémikus, Wilhelmy, ennek a jelenségnek a segítségével határozta meg a reakció sebességét, vagyis a nádcukor töménységének az időegységre eső változását; szabatosabban szólva a koncentráció idő szerinti első deriváltját. Megállapította, hogy a sebesség arányos a nádcukor pillanatnyi koncentrációjával, vagyis a koncentráció exponenciálisan csökken az időben. Ez a munka az első és mindmáig példászerű reakciókinetikai vizsgálat: a mérés egy jól definiált fizikai mennyiség meghatározásán alapul, a koncentráció mérése nem zavarja meg a reakciót, végül az eredmények a matematikai analízis fogalmai szerint tárgyalhatók. A tudománytörténet furcsasága, hogy ezt az alapvető munkát évtizedekre elfelejtették a vegyészek.

Mai felfogásunk szerint egy kémiai átalakulást három szinten vizsgálhatunk. A *sztochiometria* arról ad felvilágosítást, hogy miből mi és mennyi keletkezik. A *kinetika* az átalakulások sebességének mérésével, majd az eredmények matematikai diszkussziójával foglalkozik. A *dinamika* a folyamatok atomi-molekuláris részleteit, az átalakulások mikrofizikai okait igyekszik felderíteni. A három szint között az átjárás sajnos nem könnyű. A sztochiometriai egyenlet együtthatói csak ritkán egyeznek meg a kinetikai renddel (azzal a számmal, amely megmondja, hogy a sebességi egyenletben hányadik hatványon szerepel egy anyag koncentrációja), és a rend meg az ütközések dinamikája között sincs biztos összefüggés.

Turányi Tamás könyve a középso szinttel foglalkozik; a rendkívül bonyolult és igényes matematika néhány alapvető, a kutató kémikus és az ipari felhasználó vagy a klímát vizsgáló vegyész számára nagyon lényeges vonatkozását tárja fel példamutató szigorral. Voltaképpen Wilhelmy nyomán jár, a kémia azonban másfél évszázad alatt igen bonyolulttá vált. Az a kinetikai kép, amelyet egy mégoly egyszerűnek látszó (mert egyszerű sztochiometriájú) és jól ismert reakció tár elénk, például a metán égése, nagyon összetett folyamatokra utal. A reakciósebesség függése az időtől, a reaktánsok koncentrációjától, hőmérséklettől, nyomástól, esetleg a reakcióban színleg részt nem vevő komponensek jelenlététől általában nem enged meg egyszerű leírásokat.

A reakciókinetikában általános felfogás és eljárás szerint minden reakció, bármilyen összetett is, olyan elemi lépésekre bontható, amelyeknek a sebessége a koncentrációknak lineáris vagy kvadratikus, nagy ritkán köbös függvénye. Az elemi reakcióknak ezt a rendszerét nevezik az összetett reakció mechanizmusának. E mögött a felfogás mögött az a kép áll, hogy nagyon valószínűleg minden dolog két reaktánsnál többnek az egyidejű találkozása. Vagyis egy dinamikai megmondoláson nyugszik a mechanizmusokról kialakult felfogás. Megfigyelt kinetika és megszerkesztett mechanizmus között azonban nem áll fenn kölcsönös és egyértelmű megfelelés. Az elemi reakciók rendszerét akkor gondoljuk elfogadhatónak (nem bizonyítottnak!), ha a koncentrációknak a segítségével kiszámított időbeni változása megegyezik a mért görbékkel.

De mit tekintünk elfogadható egyezésnek? Milyen pontosan lehet az elemi reakciókat leíró sebességi koefficienseket számítás és mérés összehasonlításából meghatározni? Hogyan befolyásolják egymást az elemi reakciók sebességei? Hogyan lehet egy bonyolult reakcióháló leíró differenciálegyenlet-rendszerrel integrálni? Egyáltalán: hány elemi reakciót kell tekintetbe vennünk? (Boldog Wilhelmy! Az ő mechanizmusa egyetlen folyamatból áll.)

Az utolsó kérdésre Turányi a könyv elején meglehetősen pragmatikus választ ad: „A felírt reakciólépések száma függ attól, milyen pontosan akarjuk jellemezni a kémiai folyamatot.” Például a metán alaposan tanulmányozott égésének egyik mechanizmusát, amelynek kidolgozásában a szerző is részt vett, a megkívánt pontosság elérése érdekében 175 elemi lépésből kellett felépíteni. Ennek matematikai analízise még akkor is rendkívüli feladatot jelent, ha a metánláng geometriáját nagymértékben egyszerűsítik, stacionárius viszonyokat vizsgálnak csak, és minden térbeli inhomogenitástól, tehát diffúziótól, migrációtól, hővezetéstől eltekintenek. A könyv egyébként, néhány közbevetett megjegyzéstől eltekintve, mindvégig csak homogén folyamatokról szól.

A munka egyik legfontosabb fejezete az *Érzékenység- és bizonytalanságanalízis* címet viseli. A mechanizmusban szereplő valamennyi elemi folyamatot egy-egy sebességi együttható jellemez, ezeknek a hőmérsékletfüggését további, legalább két paraméter szabja meg. Ezek a mennyiségek egymástól függetlenek lennének, ha *a)* nem létezne mérési hiba és *b)* biztosak lehetnének abban, hogy a mechanizmus lépései szükségesek és elégségesek. Minthogy egyik feltétel se teljesül, vizsgálni kell a modell paramétereit és a megoldása közti összefüggést – ez az érzékenységanalízis feladata. Meg sem kíséreltem az igényes és nehéz matematikai módszereket, az alkalmazásaikhoz szükséges numerikus eljárásokat, programokat áttekinteni. A számítások haszna a szerző szerint abban áll, hogy egyfelől a segítségükkel megbecsülhetjük egy modell prediktív erejét, másfelől megtalálhatjuk azokat a paramétereket, amelyek a fő okozói a számított eredmények bizonytalanságának.

A *Reakciómechanizmusok redukciója* című fejezet azokról a matematikai módszerekről szól, amelyek feltárják, hogy egy mechanizmusból mely anyagfajtákat vagy mely folyamatokat lehet elhagyni anélkül, hogy a számítások eredményei számottevően torzulnának. Ennek fogalmi és a számítások gépidő-igényét illető fontossága nyilvánvaló. Ebben a fejezetben nagy örömmel olvastam a kvázistacionárius (Bodenstein-féle) közelítés érvényességi feltételeinek szabatos elemzéséről. Ez az évszázados eljárás, amely nagyon megkönnyíti sok bonyolult mechanizmus számítását, meglehetősen intuitív alapokon nyugodott; ez a fejezet meg szabja használatának pontos feltételeit.

Turányi Tamás könyve nem könnyű olvasmány, és a fizikai kémikusok közül se fogja mindenki részletesen tanulmányozni. Azok azonban, akik a reakciókinetika tudományát matematikai szabotossággal és szigorral kívánják üzni, elengedhetetlen tankönyvnek fogják tekinteni ezt a munkát.

(Turányi Tamás: *Reakciómechanizmusok vizsgálata. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2010.*)

SCHILLER RÓBERT