

SZERVES SI-VEGYÜLETEK GYÖKCSERÉS KÉMIAI REAKCIÓINAK TÁRGYALÁSA VALÓSZÍNŰÉGSZÁMÍTÁSI MÓDSZEREKKEL

SZÉKELY GÁBOR és SZÉKELY TAMÁS¹⁾

Bevezetés

Rényi A. [3] dolgozatában ioncserés kémiai reakciókkal foglalkozik. Gyökcsérés reakciók valószínűségi számítási módszerekkel való tárgyalása is előnyös, ugyanis a reakciómechanizmusra vonatkozóan semmit sem kell feltételezni, és a nyert eredmények és a kísérleti mérések egybevetésével lehet visszakövetkeztetni a tényleges mechanizmusra. Jelen dolgozat speciálisan szerves szilícium-vegyületek gyökcsérés reakcióival foglalkozik.

1. §. A kémiai probléma leírása

Mind a szerves, mind a szervetlen kémiában gyakori eset, hogy valamely centrális atomhoz vagy atomcsoportokhoz kapcsolódó (elemi vagy összetett) gyök azonos vegyértékű másik gyökre cserélődik ki.

E gyökcsérének különös jelentősége van a fém-hidridek, alkilek, illetve illékony halogénidek csoportjában.

E gyökcsérés reakciókat a következő csoportokba sorolhatjuk:

1° $X-X$ csere. Ide sorolhatók azok a gyökcsérék, melyekben ionos vagy erősen poláros kovalens kötések szakadnak meg, illetve alakulnak ki. Ezek legjellemzőbb példája halogénatomok cseréje.

2° $R-R$ csere. Ide sorolhatók azon gyökcsérék, melyek során kovalens, kevésbé poláros kötések szakadnak meg, illetve jönnek létre. Legjellemzőbb példa: alkil-, illetve aril-gyökök közti csere.

3° $X-R$ csere. Ennek során a poláros kötés apolárosra cserélődik ki vagy megfordítva. Legjellemzőbb példa erre az alkil-halogén csere.

A továbbiakban azon cseréket, melyek során teljesen azonos gyökök cserélődnek ki két atomon, illetőleg molekula-törzsen, *homogén*, míg a különböző csoportok cseréjét *heterogén* cserének fogjuk nevezni.

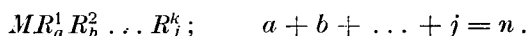
Ha valamely rendszerben gyökcsérés reakció játszódik le, úgy heterogén cserék esetében általában az egyes vegyületek koncentrációeloszlása megváltozik. Homogén csere esetében azonban az eloszlásban változás nem

¹⁾ Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Budapest, Általános és Szervetlen Kémiai Intézet.

történik. Heterogén cserével járó reakció lefolyását tehát jól nyomon követhetjük azáltal, hogy kísérletileg időről-időre megállapíthatjuk a vegyületek koncentrációeloszlását, illetőleg az egyes gyökök eloszlását a fématomok között. Homogén csere kimutatására egyedül rádióaktív indikáció módszere alkalmazható. Homogén csere rádióaktív indikáció útján való kimutatásának az esetben is jelentősége van, ha a rendszerben heterogén csere is lejátszódik, mert ily módon felvilágosítást nyerünk a kémiai reakció egészéről.

2. §. Heterogén $R-R$ és $X-X$ csere

Tekintsünk valamely M -fématomot, melyhez n számú, k -féle kovalens kötött gyök kapcsolódik. A vegyület általános képlete tehát :



Amennyiben azonos M -atomokból építjük fel a rendszert és két molekula között $R^j - R^k$ gyökcsere következik be, a megszakadó kötések energiája azonos a kialakuló kötések energiájával, amennyiben elhanyagoljuk az érintett kötéseknek a szomszédos többi kötésekkel való kölcsönhatását. A rendszer entalpiaváltozása így zérus.

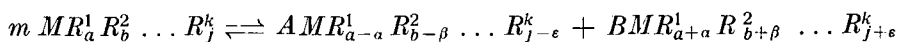
Ez esetben a folyamat szabadenergia-változását kizárólag az entrópia változása szabja meg :

$$\Delta F = T \Delta S.$$

Kézenfekvő, hogy a gyököknek a fématomok között történő véletlen eloszlására vonatkozólag egyszerű összefüggést várhatunk.

A tárgyalt rendszerekben — amennyiben megfelelő katalizátor van jelen — gyökcsérés átrendeződési reakciók mennek végbe, melynek eredményeként a rendszerben a különböző $MR^1 R^2 \dots R^k$ vegyületek koncentrációja egyensúlyi értékeket vesz fel, vagyis az egyes $R^1, R^2, \dots, R_k$ gyökök meghatározott eloszlás szerint kapcsolódnak az egyes M -atomokhoz.

Ismét hangsúlyoznunk kell, hogy az ilyen rendszerekben a kötések polaritásának közel azonossága folytán bármely gyöknek bármely másik gyökkel történő kicserélődése, például az alábbi típusú reakcióban :



$$\alpha, \beta, \dots, \varepsilon = \pm 1, \pm 2, \dots \quad A + B = m,$$

egyenlő valószínűséggel következhet be. A fentieknek megfelelően így a különböző vegyületfajták összes lehetséges számát egyszerű kombinatorikai úton számíthatjuk ki, és ez — mint már a kémiai irodalomban régen ismeretes — a fenti jelöléseknek megfelelően

$$\frac{(n + k - 1)!}{n! (k - 1)!}.$$

Calingaert több közleményben [1] a vegyületek egész során vizsgálta az egyensúly esetén várható véletlen eloszlást és azt találta, hogy itt egyszerű kombinatorikai módszerrel az előbb már említett feltevésekből kiindulva polinomális eloszlást lehet levezetni, mely szerint valamely $MR_aR_b^2 \dots R^k$ vegyület koncentrációja a következő:

$$(1) \quad \frac{n!}{a!b! \dots j!} (r^1)^a (r^2)^b \dots (r^k)^j,$$

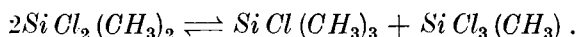
ahol r^i az R^i gyök koncentrációja móltörtben kifejezve.

Az említett szerző munkatársai a fémorganikus vegyületek egész sorára érvényesnek találták a fenti összefüggést. Hasonló megfigyelés származik tiszta illékony halogenidekre vonatkozólag. Ha azonban olyan vegyületek esetében vizsgáljuk a heterogén gyökcsere reakciókat, melyeknél már $X-R$ típusú csere is bekövetkezik, a fenti összefüggés nem mutatkozik érvényesnek, sőt sok esetben az elméletileg elképzelhető összes vegyület-fajták sem szerepelnek kivétel nélkül.

3. §. Heterogén $X-R$ csere

A polinomális eloszlástól való eltérés, a heterogén $X-R$ reakció egyik legtipikusabb példája az organohaloszilánok (organikus gyökökkel szubsztituált szilíciumhalogenidek) egyensúlyi átrendeződése. Ezen átrendeződési reakciónak elméleti érdekességén kívül komoly ipari jelentősége is van, mivel az említett szilánok képezik a műanyagipar egyik igen fontos termékének, a szilikonoknak monomérjét, alapanyagát. A különböző mértékben szubsztituált halogén szilánok a gyakorlat szempontjából igen különböző értékűek, és így különleges érdeklődésre tarthat számot e különböző monomerek egymásba történő átalakulásának kérdése. Elméleti síkon *P. D. Zemaný* és *F. D. Price* [2] foglalkoztak e kérdéssel. Megállapították, hogy egyensúlyi rendszerben az eloszlás távolról sem egyezik meg a polinomális eloszlással. Ebből arra következtettek, hogy az átrendeződési reakció entalpiaváltozással kapcsolatos folyamat, és ezt az egyensúlyi koncentrációkból hipotetikus módon ki is számították. A metil-, valamint fenil-klórszilánokban végbemenő átrendeződési reakció több szabadalmi bejelentés tárgyát is képezte.

A szilánoknál — nevezetesen metilklórszilánoknál — az egyensúlyi rendszerben fenti szerzők adatai szerint soha nem találunk úgynevezett tiszta termékeket, vagyis oly molekulákat, melyekben a szilícium valamennyi vegyértékét azonos gyök köti le. A fentiekben általános formában felírt átrendeződési reakció így metilklórszilánok egyensúlyi rendszerére vonatkozólag az alábbi egyenlettel jellemezhető egyetlen folyamatra redukálódik:

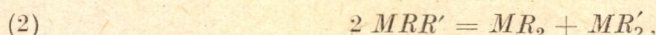


E reakciót formailag szokásos diszproporcionálódásnak is tekinteni.

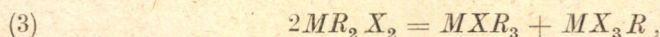
Szilánok rendszerében tehát a *Calingaert*-féle kombinatorikai megfontolások eleve használhatatlanok, azok érvényessége nem is várható,

hiszen a kiindulási feltétel (tudniillik bármely gyökcseré azonos valószínűségű) itt nem áll fenn; sőt, minden olyan gyökcserét a priori ki kell zárni, mely »tisztá molekula« [$SiCl_4$, $Si(CH_3)_4$] képződésére vezethetne. Másrészt nyilvánvaló, hogy nem lehet eleve zérusnak tekinteni olyan gyökcseré energetikai effektusát, amelynél például olyan $Si-Cl$ kötés szakad meg, amely két metil és egy klór szomszédságában helyezkedik el s olyan jön létre, amelynél a kötés szomszédságában két klór és egy metil foglal helyet. Hasonló jelenséget nemcsak a szilícium esetében észlelték, hanem minden olyan esetben, ahol az $X-R$ heterogén csere fennállhat.

Ha tehát az $X-R$ és az $X-X$, illetve az $R-R$ heterogén cserék közti lényeges különbséget kívánjuk tárgyalni, célszerű a következő két reakció-típust összehasonlítani:



illetve



melyek közül az első követi *Calingaert* formuláját, az utóbbi nem. Az utóbbi egyenlet-típusnak megfelel a metil-klórszilánok már említett diszproporcionálódása. A következőkben megkíséreljük, hogy egyszerű kombinatorikai eljárás helyett a modern valószínűségi számítás módszereinek segítségével exakt módon tárgyaljuk az utóbbi rendszereket.

4. §. Metilklórszilánok egyensúlyi rendszerének tárgyalása

Egy szilíciumatomhoz a szilán molekulában kétféle gyök kapcsolódhat. Jelöljük ezeket X -szel és R -rel. A lehetséges kombinációk és azok vegyülései táblázaton szemléltethetők.

A három X (pl. halogén) csoportot tartalmazó (úgynevezett trifunkciós) molekulát az irodalomban szokásos módon T -vel, a két X -et és két R -et tartalmazót (difunkciós) D -vel, az egy X -et és három R -et tartalmazót (monofunkciós) M -mel jelöljük. Az egyensúlyi rendszerben termodinamikailag nem lehetséges SiX_4 és SiR_4 jele fentieknek megfelelően Q és N volna.

A táblában törölt kombinációs lehetőségek nem jöhetnek számításba a már említett reakcióakadály folytán. Tehát $2D \rightleftharpoons M + T$ folyamatot kell csak tárgyalnunk. Vagyis egy M -típusú és egy T -típusú molekula egyesülésénél két D -típusú molekula keletkezik és megfordítva. Tehát a D -molekulák száma mindig páros számmal változik. Legyen $2N$ a molekulák száma a kezdeti állapotban. Ez a szám az egész folyamat alatt változatlan marad, mert a reakció mólszám-változással nem jár. Mint láttuk, elegendő a vizsgálatoknál arra az esetre szorítkoznunk, ahol csak D -típusú molekulákból indulunk ki, illetve külön-külön azonos számú M - és T -típusúakból.

Legyen $\mu \Delta t + o(\Delta t)$ annak a valószínűsége, hogy két D -típusú molekula Δt idő alatt valamely módon vegyüljön, és $\lambda \Delta t + o(\Delta t)$ annak a valószínűsége, hogy egy M és egy T Δt idő alatt vegyüljön.

	T SiX_3R	D SiX_2R_2	M $SiXR_3$
T SiX_3R			
D SiX_2R_2			
M $SiXR_3$			

Jelentse $P_{2n}(t)$ annak a valószínűségét, hogy t időpillanatban a folyamat D_{2n} állapotban van, vagyis hogy $2n$ számú D -molekula van jelen. $P_{2n}(t)$ meghatározására a teljes valószínűség tétele értelmében a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$(4) \quad \begin{aligned} P_{2n}(t + \Delta t) = & P_{2n}(t) [1 - \mu \binom{2n}{2} \Delta t] [1 - \lambda (N - n)^2 \Delta t] + \\ & + P_{2n-2}(t) \lambda (N - n + 1)^2 \Delta t \left[1 - \binom{2n-2}{2} \mu \Delta t \right] + \\ & + P_{2n+2}(t) \mu \binom{2n+2}{2} \Delta t [1 - \lambda (N - n - 1)^2 \Delta t] + o(\Delta t). \end{aligned}$$

Ha ugyanis t időpillanatban $2n$ számú D -molekula van, az M -, illetve T -molekulák száma pedig ugyanakkor $N - n$, t és $t + \Delta t$ időközben a folyamat D_{2n} állapotba oly módon kerülhet, hogy már t időpillanatban D_{2n} állapotban volt, aminek a valószínűsége $P_{2n}(t)$, és ekkor kell, hogy a következő Δt

idő alatt ne reagáljon el D -molekula, aminek a valószínűsége $1 - \mu \binom{2n}{2} \Delta t + o(\Delta t)$ és ne is keletkezzék D -molekula, aminek a valószínűsége $[1 - \lambda (N - n)^2 \Delta t] + o(\Delta t)$; vagy pedig t időpillanatban D_{2n-2} állapotban volt, aminek a valószínűsége $P_{2n-2}(t)$, ekkor viszont Δt idő alatt 2 újabb D -molekulának kell keletkeznie, aminek a valószínűsége $\lambda (N - n + 1)^2 \Delta t + o(\Delta t)$, és nem szabad D -molekulának elreagálnia, aminek a valószínűsége

$1 - \mu \binom{2n-2}{2} \Delta t + o(\Delta t)$. Végül pedig lehetséges, hogy a folyamat t

időpillanatban D_{2n+2} állapotban volt, aminek a valószínűsége $P_{2n+2}(t)$, ekkor azonban kell, hogy Δt idő alatt két D -molekula elreagáljon, aminek

a valószínűsége $\mu \binom{2n+2}{2} \Delta t + o(\Delta t)$, és nem szabad újabb D -molekulá-

nak keletkeznie, aminek a valószínűsége $1 - \lambda (N - n - 1)^2 \Delta t + o(\Delta t)$.

A (4) egyenletben elvégezve a beszorzásokat, Δt magasabb hatványait elhanyagolva (ez utóbbi azt jelenti, hogy kizárjuk annak a lehetőségét, hogy Δt idő alatt egy adott molekulával két reakció menjen végbe, vagy kettős gyökcsere következzen be), és az egyenletet rendezve, a

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{P_{2n}(t + \Delta t) - P_{2n}(t)}{\Delta t} = & - P_{2n}(t) \left[\binom{2n}{2} \mu + (N - n)^2 \lambda \right] + \\ & + P_{2n-2}(t) (N - n + 1)^2 \lambda + P_{2n+2}(t) \binom{2n+2}{2} \mu \end{aligned} \right.$$

egyenletre jutunk, amelyben a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet elvégezve

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} P'_{2n}(t) = -P_{2n}(t) \left[\binom{2n}{2} \mu + (N-n)^2 \lambda \right] + \\ + P_{2n-2}(t) (N-n+1)^2 \lambda + P_{2n+2}(t) \binom{2n+2}{2} \mu \\ (n = 0, 1, 2, \dots, N) \end{array} \right.$$

differentiálegyenletrendszerre jutunk, a

$$P_{2i}(0) = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, N-1), \quad P_{2N}(0) = 1$$

határfeltételek mellett.

Ha egyenlő, N számú M -, illetve T -molekulából indulunk ki, és ugyan-csak a keletkező D -molekulák számának a valószínűségeit vizsgáljuk t idő-pontban, az előbbivel azonos

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{P}'_{2n}(t) = -\bar{P}_{2n}(t) \left[\binom{2n}{2} \mu + (N-n)^2 \lambda \right] + \bar{P}_{2n-2}(t) (N-n+1)^2 \lambda + \\ + \bar{P}_{2n+2}(t) \binom{2n+2}{2} \mu; \quad (n = 0, 1, \dots, N) \end{array} \right.$$

differentiálegyenletrendszerre jutunk,

$$\bar{P}_0(0) = 1, \quad \bar{P}_{2i}(0) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

határfeltételek mellett.

Nyilvánvaló továbbá az is, hogy a D_{2n} állapot valószínűsége meg-egyezik a M_{N-n} , illetve T_{N-n} állapotok valószínűségeivel; ez a folyamat jellegéből következik.

Határozzuk meg a koncentráció időbeli változását. A koncentrációt célszerűen móltörtben fejezzük ki. Problémánk esetében tehát 1 a D , illetve 0,5 az M és T kezdeti koncentrációja a kiindulási pontban, a kiindulási elegy fajtájától (D , vagy M és T) függően. Megjegyezzük még azt, hogy a reakció-térfogat megváltoztatása rögzített molekulaszám mellett semmi változást

sem eredményez tárgyalásunkban, ugyanis a $\frac{\lambda}{\mu}$ hányados mindig konstans

marad, a folyamat lefolyása ugyanaz lesz, lényegében tehát a mólkoncentrációra áttérés mindössze a t változó lineáris transzformációját jelenti.

A koncentráció meghatározása céljából tehát meg kell határoznunk az átlagot, illetve annak időbeli változását.

Vezessük be a $P_{2n}(t)$ valószínűségeket

$$G(s, t) = \sum_{n=0}^N P_{2n}(t) s^{2n}$$

generátorfüggvényét. A (6) egyenletrendszer mindkét oldalát s^{2n} -nel ($n = 0, 1, 2, \dots, N$) szorozva, és n szerint összegezve a

$$(8) \quad \frac{\partial G(s, t)}{\partial t} = (s^2 - 1) \left(\frac{\lambda}{4} s^2 - \frac{\mu}{2} \right) \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2} + \\ + (s^2 - 1) s \left(\frac{\lambda}{4} - \lambda N \right) \frac{\partial G(s, t)}{\partial s} + \lambda N^2 (s - 1) G(s, t)$$

parciális differenciálegyenletre jutunk

$$G(1, t) = 1 \quad \text{és} \quad G(s, 0) = s^{2N}$$

kezdeti feltételek mellett.

Mint ismeretes, a $G(s, t)$ függvény s szerinti első deriváltja az $s = 1$ helyen az első momentumot (átlagot) szolgáltatja, a második derivált értéke pedig az $s = 1$ helyen a második és első momentum különbségét adja, tehát

$$\left[\frac{\partial G(s, t)}{\partial s} \right]_{s=1} = M_1(t) = \sum_{n=0}^N 2n P_{2n}(t) \\ \left[\frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2} \right]_{s=1} = M_2(t) - M_1(t), \quad \text{ahol} \quad M_2(t) = \sum_{n=0}^N (2n)^2 P_{2n}(t).$$

Tekintetbevéve továbbá még, hogy a szórásnégyzet

$$\sigma^2(t) = M_2(t) - [M_1(t)]^2$$

alakban írható, a (8) egyenlet s szerinti deriváltja az $s = 1$ helyen a

$$(9) \quad \frac{dM_1(t)}{dt} = \left(\frac{\lambda}{2} - \mu \right) M_1^2(t) + (\mu - 2\lambda N) M_1(t) + 2\lambda N^2 + \\ + \left(\frac{\lambda}{2} - \mu \right) \sigma^2(t)$$

differenciálegyenletet szolgáltatja az $M_1(t)$ átlag meghatározására $M_1(0) = 2N$ kezdeti feltétel mellett.

A (9) differenciálegyenlet tartalmazza az ismeretlen $\sigma^2(t)$ szórásnégyzetet. Az általában vizsgált anyagmennyiségeknél (kb. 10^{23} molekula) a szórás az átlaghoz viszonyítva igen kicsiny. A kísérleti metodikából származó szórás az előbbi több nagyságrendben meghaladja, így $\sigma^2(t)$ elhanyagolása nem jelent lényeges hibat. Méginkább igaz ez koncentrációk vizsgálata esetén, ahol 10^{23} -mal osztunk, s így a szórás értékét gyakorlatilag 0-nak

vehetjük. Egyébként általában bimolekuláris folyamatoknál ez a szórás elég nagy t esetén már nyugodtan elhanyagolható, mint azt *Rényi A.* [3] dolgozatában kimutatta. A (9) differenciálegyenlet $\sigma(t) = 0$ feltételezése melletti megoldása $2N$ -nel, az összmolekula-számmal való osztás után az $m_D(t)$ koncentrációra

$$\frac{M_1(t)}{2N} = m_D(t) = \frac{\frac{2\sqrt{2\kappa}}{\kappa-2}}{1 - e^{\mu^2(\kappa-2)} \frac{1}{1+4\kappa N(2N-1)t}} + \frac{\kappa - \sqrt{2\kappa}}{\kappa-2} \cdot \frac{2 + \sqrt{2\kappa}}{2 - \sqrt{2\kappa}}$$

függvényt szolgáltatja $\left(\kappa = \frac{\lambda}{\mu}\right)$. A függvény a $t = 0$ helyen természetesen leg 1-et ad. A $t = \infty$ érték szolgáltatja a stacionárius állapot koncentrációját, mely

$$m_D = \frac{\kappa - \sqrt{2\kappa}}{\kappa - 2}$$

értéknek adódik.

Az M - és T -anyagok koncentrációja $m_M(t) = m_T(t) = \frac{1 - m_D(t)}{2}$ lesz.

Stacionárius állapot esetén ez

$$m_T = m_M = \frac{-2 + \sqrt{2\kappa}}{2(\kappa - 2)},$$

az egyensúlyi állandó pedig

$$\frac{[m_D]^2}{m_T m_M} = 2\kappa = \frac{2\lambda}{\mu}$$

lesz.

Ha N db M -, illetve T -molekula van csak jelen a folyamat kezdetén, a D -molekulák $m_D^*(t)$ koncentrációjára az

$$m_D^*(t) = \frac{\frac{2\sqrt{2\kappa}}{\kappa-2}}{1 - e^{\mu^2(\kappa-2)} \frac{1}{1+4\kappa N(2N-1)t}} + \frac{\kappa - \sqrt{2\kappa}}{\kappa-2} \cdot \frac{\kappa + \sqrt{2\kappa}}{\kappa - \sqrt{2\kappa}}$$

képletet kapjuk. Stacionárius állapot beálltával ez a koncentráció az előbbivel megegyezik, mint az várható is volt, hiszen az egyensúlyi koncentrációk függetlenek attól, hogy az egyensúlyt melyik irányból közelítjük meg.

A stacionárius állapot eloszlása is könnyen meghatározható. Ugyanis stacionárius állapot esetén a (6) egyenletrendszer a

$$P_{2n+2} \binom{2n+2}{2} \mu - P_{2n} \left[\binom{2n}{2} \mu + (N-n)^2 \lambda \right] + P_{2n-2} (N-n+1)^2 \lambda = 0$$

$$n = 0, 1, \dots, N-1$$

közönséges differenciaegyenletrendszerre alakul.

Felírva az egyenleteket $n = 0$ -tól $n = k$ -ig és összegezve, a

$$P_{2k} = \frac{2\lambda}{\mu} \frac{(N-k+1)^2}{2k(2k-1)} P_{2k-2}$$

differenciaegyenletre jutunk, melynek megoldása után a stacionárius állapotbeli valószínűségekre a

$$P_{2k} = \left(\frac{2\lambda}{\mu} \right)^k \frac{[(N-k+1)(N-k+2) \dots (N-1)N]^2}{2k(2k-1) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1} P_0$$

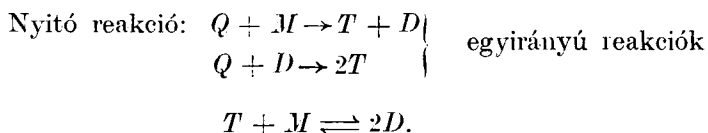
képletet kapjuk, ahol

$$P_0 = \frac{1}{\sum_{k=0}^N \left(\frac{2\lambda}{\mu} \right)^k \frac{[(N-k+1)(N-k+2) \dots (N-1)N]^2}{2k(2k-1) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1}}$$

5. §. Egyensúlyra vezető egyirányú gyökcsérés reakciók

Az eddigiekben olyan gyökcsérés reakciókról volt szó, amelyeknél a gyökcsere iránya tetszésszerűen lehet. A következőkben olyan rendszert tárgyalunk, melyben az ilyen reakciók mellett egyirányú reakciók is lejátszódnak, vagyis egyes molekulák között a gyökcsere csak egy irányban következhetik be.

Ilyen például a már eddig is tárgyalt szilánrendszerek esetében az az állapot, midőn kísérletünk kiindulási állapotának oly rendszert választunk, mely az úgynevezett »tisztá« termékeket (vagyis $SiCl_4$ -et, illetve $Si(CH_3)_4$ -et) tartalmazza. Egyszerűség kedvéért tekintsünk olyan rendszert, mely Q -ból és M -ből áll. E rendszerben az alábbi reakciók játszódhatnak le:



Vagyis a már előzőkben tárgyalt stacionárius állapot áll be ez esetben is, azonban eközben a Q koncentrációja kezdeti értékéről zérusra csökken. Q -ban a folyamat tehát egyirányú.

E rendszer tárgyalásával kapcsolatban elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt érdekes probléma az, hogy a Q mennyi idő alatt fogy el

és hogy elfogyásának időpontjában az egész rendszert milyen állapotban találjuk; továbbá, hogy mekkora a Q csökkenésével járó egyirányú reakciók valószínűsége.

A kiindulási anyag most Q és M , ahol Q SiX_4 -et és M pedig az előzőknek megfelelően $SiXR_3$ -at jelent. A reakcióban résztvevő X - és R -gyökök száma akkor lesz egymással egyenlő, ha N számú Q - és $2N$ számú M -molekulából indulunk ki. Jelöljük n_1 -, n_2 -, n_3 - illetve n_4 -gyel az M -, D -, T - illetve Q -molekulák számát egy tetszőleges időpillanatban. Az összes molekulák száma a reakciók folyamán mindig változatlan marad, tehát fennáll az

$$(10) \quad n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 3N$$

összefüggés. A rendszerben levő X - és R -gyökök száma sem változik. Az R -gyökök számának figyelembevételével a

$$(11) \quad 3n_1 + 2n_2 + n_3 = 6N$$

összefüggés érvényes bármely időpillanatban. E két alapösszefüggés előrebocsátása után vizsgáljuk az egyes reakciókat.

Legyen $\varrho \Delta t + o(\Delta t)$, $\nu \Delta t + o(\Delta t)$ és az előzőknek megfelelően $\lambda \Delta t + o(\Delta t)$, illetve $\mu \Delta t + o(\Delta t)$ annak a valószínűsége, hogy Δt idő alatt rendre egy Q - és egy M -, egy Q - és egy D -, egy T - és egy M -, illetve két D -típusú molekula vegyüljön. Minden ilyen vegyülésnél a reakcióegyenleteknek megfelelő termékek keletkeznek. Jelentse $P(n_1, n_2, n_3, n_4; t)$ annak a valószínűségét, hogy t időpillanatban n_1 , n_2 , n_3 és n_4 számú M -, D -, T - és Q -típusú molekulából áll a rendszer. $P(n_1, n_2, n_3, n_4; t)$ meghatározására az előző tárgyalásban szereplő (4) egyenlethez hasonlóan felírható Kolmogorov-egyenletek a következők:

$$(12) \quad \left| \begin{aligned} & \frac{d}{dt} P(n_1, n_2, n_3, n_4; t) = \\ & - \left[\lambda n_1 n_3 + n_4 (\varrho n_1 + \nu n_2) + \frac{\mu}{2} n_2 (n_2 - 1) \right] \cdot P(n_1, n_2, n_3, n_4; t) + \\ & + \varrho (n_4 + 1) (n_2 + 1) P(n_1 + 1, n_2 - 1, n_3 - 1, n_4 + 1; t) + \\ & + \nu (n_4 + 1) (n_2 + 1) P(n_1, n_2 + 1, n_3 - 2, n_4 + 1; t) + \\ & + \lambda (n_1 - 1) (n_3 - 1) P(n_1 + 1, n_2 - 2, n_3 + 1, n_4; t) + \\ & + \frac{\mu}{2} (n_2 + 2) (n_2 + 1) P(n_1 - 1, n_2 + 2, n_3 - 1, n_4; t), \end{aligned} \right|$$

ahol az egyenletrendszer létezik mindazon n_1, n_2, n_3, n_4 értékekre, melyek a (10) és (11) összefüggéseknek eleget tesznek. Természetesen a (10) és (11) egyenletek segítségével a négy paraméter közül bármely kettőt kiküszöbölhetjük.

Bevezetve a

$$G(s_1, s_2, s_3, s_4; t) = \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3, n_4 = 3N \\ 3n_1 + 2n_2 + n_3 = 6N}} P(n_1, n_2, n_3, n_4; t) s_1^{n_1} s_2^{n_2} s_3^{n_3} s_4^{n_4}$$

generátorfüggvényt, — ahol az összegezés az összes lehetséges n_1, n_2, n_3, n_4 kombinációkra terjesztendő ki — a

$$(13) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} = & \varrho (s_2 s_3 - s_4 s_1) \frac{\partial^2 G}{\partial s_4 \partial s_1} + \nu (s_3^2 - s_4 s_2) \frac{\partial^2 G}{\partial s_4 \partial s_2} + \\ & + \lambda (s_2^2 - s_1 s_3) \frac{\partial^2 G}{\partial s_1 \partial s_3} + \frac{\mu}{2} (s_1 s_3 - s_2^2) \frac{\partial^2 G}{\partial s_3^2} \end{aligned} \right.$$

parciális differenciálegyenletre jutunk, ahol a rövidség kedvéért $G = G(s_1, s_2, s_3, s_4; t)$ jelölést vezettünk be. A (13) alatti kifejezésnek rendre s_1 -, s_2 -, s_3 -, illetve s_4 -szerinti parciális deriváltjai az $s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1$ helyen a szó-rás elhanyagolása mellett az előző rendszer tárgyalásában a (9) egyenletnek megfelelő

$$(14) \left\{ \begin{aligned} \frac{da_1(t)}{dt} = & -\varrho a_4(t) - \lambda a_1(t) a_3(t) + \frac{\mu}{2} [a_2^2(t) - a_2(t)] \\ \frac{da_2(t)}{dt} = & \varrho a_4(t) a_1(t) - \lambda a_1(t) a_3(t) + 2\nu a_4(t) a_2(t) + \frac{\mu}{2} [a_2^2(t) - a_2(t)] \\ \frac{da_3(t)}{dt} = & \varrho a_4(t) a_1(t) + 2\lambda a_1(t) a_3(t) - \nu a_4(t) a_2(t) + \mu [a_2^2(t) - a_2(t)] \\ \frac{da_4(t)}{dt} = & -\varrho a_4(t) a_1(t) - \nu a_4(t) a_2(t) \end{aligned} \right.$$

differenciálegyenletet szolgáltatja

$$a_1(0) = 2N$$

$$a_2(0) = 0$$

$$a_3(0) = 0$$

$$a_4(0) = N$$

kezdeti feltételekkel, ahol $a_1(t)$, $a_2(t)$, $a_3(t)$, illetve $a_4(t)$ az M -, D -, T -, illetve Q -típusú molekulák átlagát jelenti t időpillanatban. Fenti egyenletek közül tetszőleges kettő kiküszöbölhető a (10) és (11) összefüggések segítségével.

Stacionárius állapotot feltételezve, az összmolekulaszámmal, $3N$ -nel való osztás után a 4. §-ban tárgyalt rendszer koncentrációjára jutunk.

A (14) differenciálegyenletek kvalitatív vizsgálatából kiderül, hogy azon t értéknél, amelynél $a_4(t) = 0$, $a_4(t)$ deriváltja is zérus, ugyanakkor azonban $a_1(t)$, $a_2(t)$ és $a_3(t)$ deriváltjai nem válnak zérussá, ami igazolja

a reakciómechanizmusra vonatkozóan azt a kémiai hipotézist, hogy időrend sorrendben a Q -molekulák előbb lebomlanak, és a stacionárius állapot koncentrációjának közelségébe csak jóval később kerül a rendszer.

Kísérleti adatok birtokában a (14) egyenletrendszer numerikusan könnyen kezelhető, ugyanis az $a_4(t) a_1(t)$, $a_1(t) a_3(t)$, $a_4(t) a_2(t)$ és $[a_2^2(t) - a_2(t)]$ változókban a (14) egyenlet jobboldala lineáris. Exakt megoldásuk, bármennyire is kívánatos, nem-lineáris voltuknál fogva majdnem reménytelennek látszik.

6. §. Az eredmények értékelése

Mindenekelőtt vizsgáljuk meg, hogy tárgyalásunk eredményeként nyert összefüggések hogyan viszonyulnak a Calingaert-féle összefüggéshez, vagyis milyen eredményre vezetnek $R-R$ típusú heterogén cserék esetében.

E célból vizsgáljuk meg az általunk tárgyalt $X-R$ heterogén cserének megfelelő $R-R$ reakciót [(lásd (2)]. A reakciót az előző jelölést használva $2D = M + T$ formában is írhatjuk.

Legyen $\mu' \Delta t + o(\Delta t)$ annak a valószínűsége, hogy két kiszemelt D találkozik Δt időn belül. Feltevés szerint e találkozás minden esetben reakcióra vezethet, illetve az ütközéseknek bármely gyökcseréje esetében azonos hányada lesz hatásos, mivel e rendszerben bármely gyöknek bármely más gyökkel való cseréje azonos mértékben valószínű. Egyszerűség kedvéért tekintsük úgy, mintha minden ütközés reakcióra vezetne, hiszen az eloszlás szempontjából a kétféle tárgyalási mód teljesen azonos értékű. A bekövetkező gyökcseréknek azonban csak azon része fog a (2) szerinti reakcióra vezetni, mely heterogén csere. A találkozási valószínűség tehát nem lesz azonos a reakció valószínűséggel, hanem annál mindig nagyobb lesz, vagy azzal egyenlő. Két D ütközése esetén homogén csere akkor következik be, ha az ütközés során azonos gyökök találkoznak, míg heterogén csere bekövetkezésének feltétele különböző gyökök találkozása és ütközése. A viszonyokat az alábbi táblázat szemlélteti, valamely D^i és D^j ütközése esetében, ha D^i képlete $R^i M X^i$ és D^j képlete $R^j M X^j$:

A D^i molekulán ütköző gyök	A D^j molekulán ütköző gyök	Csere	Reakció
R^i	R^j	homogén	nincs
R^i	X^j	heterogén	van
X^i	R^j	heterogén	van
X^i	X^j	homogén	nincs.

Fel kell tételeznünk továbbá azt is, hogy D^i és D^j ütközésekor a fenti négy eset egyenlően valószínű.

Látható, hogy a reakció és az ütközés eseménysűrűsége között a

$$(15) \quad \mu' = 2\mu$$

összefüggés áll fenn.

Ha $\lambda \Delta t + o(\Delta t)$ jelenti annak a valószínűségét, hogy valamely kiszemelt M és T találkozzék Δt idő alatt, akkor a fentivel azonos feltételek mellett azt kapjuk, hogy $\lambda' = \lambda$ mivel minden ütközésnek heterogén cseréhez kell vezetnie.

Mivel pedig a találkozások valószínűségére semmiféle a priori kikötésünk nincs, a $D-D$ ütközés és $M-T$ ütközés azonos valószínűségű, amiből következik, hogy

$$(16) \quad \lambda' = \mu',$$

de (15) folytán és (16) alkalmazásával

$$\lambda = 2\mu \quad \text{és} \quad \frac{2\lambda}{\mu} = K = 4,$$

ahol K a (2) egyenlet szerinti reakció egyensúlyi állandója, ez pedig teljesen azonos azzal az eredménnyel, amelyet (1)-gyel kapunk a vizsgálat rendszerre *Calingaert* szerint.

Ebből látható, hogy amennyiben a priori feltevésekből vagy kísérleti adatokból kiindulva a reakció valószínűségekre vonatkozólag megállapításokat tudunk tenni, úgy a vázolt tárgyalási mód lehetőséget nyújt az egyensúlyi állapot koncentrációviszonyainak leírására. Másrészt viszont az egyensúlyi állandó ismeretében a reakció-valószínűségek hányadosát egyszerűen kiszámíthatjuk, és kinetikai vizsgálatokból származó adatok arra is módot nyújtanak, hogy ezek tényleges értékét is meghatározzuk. Ugyanis a (9) egyenlet $t = 0$ helyen vett közelítő értéke,

$$\left[\frac{dM_1(t)}{dt} \right]_{t=0} \approx -4\mu N^2,$$

lehetőséget nyújt μ és így λ kísérleti úton való meghatározására. Nem kell mást tennünk, mint a reakció kezdete utáni elegendő kis idő elteltével meghatározni a D koncentrációját. Tekintettel arra, hogy a stacionárius állapot beálltához szilánok esetén több órára van szükség, a fenti rövid időintervallum a kísérleti lehetőségek keretein belül van.

Mint ismeretes, az ily módon meghatározott valószínűség számértéke annak az átlagos időtartamnak a reciprokát jelenti, amely alatt az illető esemény bekövetkezik. Másrészt az időegység alatt bekövetkező molekula-ütközések száma ugyancsak kiszámítható. E két adat egybevetéséből ki lehet számítani, hogy az ütközések hányadrésze vezet gyökcsereire, illetve kémiai reakcióra. Ez az adat magában véve is igen értékes, és következtetni lehet belőle az egyes kémiai reakciók aktiválási energiájának viszonylagos nagyságára.

Mint látható, e tárgyalási módnak a szokásos kémiai tárgyalási módokkal szemben az az előnye is megvan, hogy a reakció-rend, illetőleg a reakció-mechanizmus ismerete nélkül a bruttó folyamat reakció-valószínűségei kiszámíthatók. Ez viszont megnyitja a lehetőséget annak, hogy exakt alapon felderítsük a reakció valódi mechanizmusát anélkül, hogy valamilyen hipotetikus reakciómechanizmust eleve feltételeznénk. Természetesen ehhez további kísérleti anyagra van szükség.

A módszer, mint látható, általánosabb a szokásos tárgyalásmódoknál és a modern valószínűségszámítási módszerek fokozottabb alkalmazásának előnyeire mutat rá kémiai reakciók leírásában.

IRODALOM

- [1] D. CALINGAERT: »The redistribution reaction.« *Journal of the American Chemical Society* 61 (1939) 2755—
[2] P. D. ZEMAM—F. P. PRICE: »Kinetics and thermodynamic properties of the disproportionation of Aethylchlorosilanes.« *Journal of the American Chemical Society* 70 (1948) 4222—
[3] RÉNYI A.: »Kémiai reakciók tárgyalása a sztochasztikus folyamatok elmélete segítségével.« *A Magyar Tudományos Akadémia Alkalmazott Matematikai Intézetének Közleményei* 2 (1953) 83—103.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ОБМЕНОМ РАДИКАЛОВ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

Г. Секель и Т. Секель

Резюме

Авторы исследуют при помощи стохастических процессов реакции с обменом радикалов органических кремнегалогенидов, и сравнивают полученные результаты с формулой, примененной Калингером для описания других металлоорганических равновесий с обменом радикалов. Авторам удалось установить связь между отдельными вероятностями реакций и постоянной химического равновесия на примере силанов. В работе дается также истолкование расхождения между полученными результатами и теорией Калингера.

Кинематическое истолкование полученных результатов позволяет определить значение вероятностей, из которых можно вывести заключение насчет относительной величины энергии активации отдельных химических реакций. Таким образом можно получить данные о механизме химической реакции, без применения какой-либо предварительной гипотезы.

Исходя из уравнений Колмогорова реакций и пренебрегая дисперсией, авторы сообщают явное выражение для зависимости от времени средней концентрации, дающее одновременно и концентрацию в стационарном состоянии. Из стационарных концентраций определяется постоянная равновесия. Дается также распределение для стационарного состояния.

В случае силановых реакций с обменом радикалов, в которых часть реакций происходит только в одном направлении, теория Калингера непригодна, ибо она применима только к определенным равновесным системам. При помощи вышеупомянутого метода и исходя из данного значения, авторы исследуют и такие системы, в которых концентрация исходного значения от $SiCl_4$ или от $Si(CH_3)_4$.

LA DISCUSSION D'ÉCHANGE DE RADICALES DES HALOGENIDES ORGANIQUES DE SILICIUM À L'AIDE DU CALCUL DES PROBABILITÉS

G. SZÉKELY et T. SZÉKELY

Résumé

À l'aide des processus stochastiques, les auteurs discutent les réactions des halogénures organiques du silicium et mettent les résultats obtenus en parallèle à la formule de Calingaert appliquée pour la description de l'équilibre d'échanges de radicaux metallo-organiques. On a réussi de déterminer la relation entre les probabilités de réactions et la constante de l'équilibre chimique pour le cas des silanes. Le travail interprète la différence entre les résultats obtenus et ceux de Calingaert.

Par l'interprétation cinétique des résultats devient possible la détermination de la valeur effective des probabilités, dont on peut obtenir des conclusion sur la grandeur relative de l'énergie d'activation des réactions chimiques individuelles. De telle manière nous obtenons des indications sur le mécanisme de la réaction chimique sans qu'il foudrait faire des hypothèses préliminaires.

Les auteurs donnent pour la variation en temps de la concentration moyenne une formule explicite à l'aide des équations de *Kolmogoroff* conformes aux réactions, en négligeant la dispersion. À l'aide des concentrations stationnaires ils déterminent la constante d'équilibre. Ils donnent aussi la distribution pour l'état stationnaire.

En cas de réactions des silanes à échange de radicales, ou une partie de la réaction est unilatérale, la méthode de *Calingaert* n'est pas applicable, parceque celle-ci ne convient qu'à la discussion de systèmes d'équilibre. Les auteurs, à l'aide de la méthode précédente, discutent des systèmes, dans lesquelles la concentration du $SiCl_4$, et du $Si(CH_3)_4$, respectivement, diminuent à zero d'une concentration initiale donnée.