

KÉMIAI REAKCIÓK TÁRGYALÁSA A SZTOCHASZTIKUS FOLYAMATOK ELMÉLETE SEGÍTSÉGÉVEL

RÉNYI ALFRÉD

Összefoglalás

A dolgozat bizonyos egyszerű kémiai reakciók időbeli lefolyását mint sztochasztikus folyamatot tárgyalja. Ez a tárgyalásmód nemcsak az átlagokra vonatkozó törvények az ismertnél valamivel szabatosabb alakjának levezetését, hanem az átlag körüli véletlen ingadozások nagyságrendjének megbecsülését is lehetővé teszi.

Az 1. § a bimolekuláris reakciókkal foglalkozik abban az esetben, amikor a reakció csak az egyik irányban megy végbe; a 2. §-ban figyelembe vesszük azt az esetet is, amikor a létrejött molekulák szétbomolhatnak, míg a 3. § az ionizáció és rekombináció problémájával foglalkozik. A 4. §-ban visszatérünk a 2. §-ban tárgyalt probléma tüzetesebb vizsgálatára, míg a függelék annak szabatos matematikai bizonyítását tartalmazza, hogy a 2. §-ban, ill. 3. §-ban tárgyalt kémiai problémáknál egyensúlyi állapot alakul ki.

Bevezetés

Ebben a dolgozatban a kémiai reakciók néhány legegyszerűbb típusát tárgyaljuk a sztochasztikus folyamatok elmélete segítségével. Ez a tárgyalásmód bonyolultabb esetekben is alkalmazható. Azonban már a bimolekuláris reakciók egyszerű esetében is megmutatkoznak a korszerű valószínűség-számítási módszerrel való tárgyalás előnyei. Ez a tárgyalásmód a kémiában szokásos — többé-kevésbé heurisztikus — módszerrel szemben azzal az előnnyel bír, hogy matematikailag teljesen szabatos, és így megmutatja, hogy milyen feltevések szükségesek az ismert eredmények (pl. a kinetikus tömeghatástörvény) levezetéséhez, megmutatja, hogy ezek az eredmények csak közelítőleg érvényesek, és egyben megadja az (átlagokra vonatkozó) pontos összefüggéseket is. Abban is többet nyújt ez a módszer, mint a szokásos tárgyalásmód, hogy számot ad nemcsak az átlagokról, hanem az átlag körüli véletlen ingadozások nagyságáról is. A tárgyalás eredménye, amint ez várható volt — az, hogy ezek a véletlen ingadozások a gyakorlatban előforduló koncentrációk mellett elhanyagolhatóan kicsinyek, és közönséges észlelési módszerrel nem észlelhetők. Előfordulhatnak azonban olyan esetek, amikor kis mennyiségű anyagok között végbemenő reakcióról van szó és így az említett véletlen ingadozások számottevővé válnak és mérésük a mérés-technika mai fejlettségi fokán lehetségesnek látszik. (Pl. rádióaktív izotópok segítségével.)

Azonban még ha el is tekintünk olyan esetektől, amikor az említett ingadozások számottevővé válnak, úgy hisszük, nem érdektelen az a tény sem,

hogy az említett ingadozások gyakorlatilag elhanyagolható voltát matematikailag szabatosan ki lehet mutatni.

Ezúton is megköszönöm *Schay Géza* akadémikusnak, hogy a dolgozatot volt szíves átnézni és néhány megjegyzését velem közölni; megjegyzéseit a dolgozat végleges megfogalmazásánál felhasználtam.

1. §. Bimolekuláris reakciók tárgyalása

Az **A** és **B** anyagok legyenek egy folyadékban (pl. vízben) oldva. Tegyük fel, hogy ha az **A** anyag egy molekulája a **B** anyag egy molekulájával »találkozik« (elég közel kerülnek egymáshoz), akkor bizonyos valószínűséggel egy **C** molekulává egyesülnek. Feltesszük, hogy a létrejött **C** molekulák nem alakulnak vissza **A** ill. **B** molekulákká; utóbbi lehetőséggel a 2. §-ban foglalkozunk. Tegyük fel, hogy $t = 0$ időpontban az oldatban A számú **A** molekula és B számú **B** molekula van jelen. Jelentse γ_t a t időpontig keletkezett **C** molekulák számát; γ_t minden pozitív értékére véletlentől függő mennyiség, valószínűségi változó és így a γ_t változók összessége ($0 \leq t < \infty$) egy sztochasztikus folyamatot alkot. Ha α_t ill. β_t jelenti a t időpontban még meglévő **A** ill. **B** molekulák számát, úgy nyilvánvalóan

$$(1) \quad \alpha_t = A - \gamma_t \quad \text{és} \quad \beta_t = B - \gamma_t.$$

Legyen $C = \min(A, B)$ és jelentse $W_n(t)$ annak a valószínűségét, hogy $\gamma_t = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots, C$) akkor, ha feltesszük, hogy Δt idő alatt egy tetszőleges még meglévő A molekula egy tetszőleges, még meglévő **B** molekulával $\lambda \Delta t + o(\Delta t)^*$ valószínűséggel egyesül, akkor — bevezetve a

$$(2) \quad h_n = (A - n)(B - n)$$

jelölést

$$(3) \quad W_n(t + \Delta t) = W_n(t) (1 - \lambda h_n \Delta t) + W_{n-1}(t) \lambda h_{n-1} \Delta t + o(\Delta t),$$

ha $n = 0, 1, 2, \dots, C$ [$W_{-1}(t)$ legyen azonos zérus], ugyanis az, hogy $t + \Delta t$ időpontig n számú **C** molekula jött létre vagy úgy lehetséges, hogy t időpontig n számú **C** molekula jött létre és a t és $t + \Delta t$ időpontok között újabb **C** molekula nem keletkezett (ennek valószínűségét adja meg (3) jobboldalán az első tag), vagy úgy, hogy t időpontig $(n - 1)$ számú **C** molekula keletkezett és t és $t + \Delta t$ időpontok között egy további **C** molekula keletkezett (ennek valószínűségét adja meg (3) jobboldalán a második tag), vagy úgy, hogy t és $t + \Delta t$ időpontok között két — vagy még több — **C** molekula keletkezett, aminek a valószínűsége $o(\Delta t)$ nagyságrendű.

(3) mindkét oldalából $W_n(t)$ -t kivonva, Δt -vel osztva és elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet, kapjuk, hogy

$$(4) \quad W'_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n] \quad (n = 0, 1, 2, \dots, C)$$

* $o(\Delta t)$ olyan mennyiséget jelent, amely Δt -vel osztva 0-hoz konvergál, ha $\Delta t \rightarrow 0$.

A (4) differenciálegyenletrendszerből a $W_n(t)$ függvények szukcesszíve explicit alakban is meghatározhatók; e célból képezzük a $W_n(t)$ függvények Laplace-transzformáltjait.

Legyen

$$(5) \quad V_n(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} W_n(t) dt \quad (n = 0, 1, 2, \dots, C)$$

akkor (4)-ből

$$(6) \quad V_n(s) = \frac{\lambda V_{n-1}(s) h_{n-1}}{s + \lambda h_n} \quad (n = 1, 2, \dots, C).$$

Mivel (4)-ből

$$W_0'(t) = -\lambda W_0(t) AB \quad \text{és} \quad W_0(0) = 1$$

tehát

$$W_0(t) = e^{-\lambda AB t}$$

és így

$$(7) \quad V_0(s) = \frac{1}{s + \lambda AB}$$

tehát (6)-ból következik, hogy

$$(8) \quad V_n(s) = \frac{\lambda^n \prod_{k=1}^n h_{k-1}}{\prod_{k=0}^n (s + \lambda h_k)} \quad (n=0, 1, 2, \dots, C).$$

A $V_n(s)$ függvényt könnyen parciális törtekre bonthatjuk:

$$(9) \quad V_n(s) = \sum_{k=0}^n \frac{C_{nk}}{s + \lambda h_k},$$

ahol

$$(10) \quad C_{nk} = \frac{h_0 h_1 \dots h_{n-1}}{(h_0 - h_k)(h_1 - h_k) \dots (h_{k-1} - h_k)(h_{k+1} - h_k) \dots (h_n - h_k)},$$

tehát

$$(11) \quad V_n(s) = h_0 h_1 \dots h_{n-1} \sum_{k=0}^n \frac{1}{(s + \lambda h_k) \prod_{\substack{j \neq k \\ 0 \leq j \leq n}} (h_j - h_k)}$$

és így elvégezve a visszatranszformálást, kapjuk, hogy

$$(12) \quad W_n(t) = \sum_{k=0}^n e^{-\lambda h_k t} \left(\prod_{j=0}^{n-1} h_j \right) \left(\prod_{\substack{j \neq k \\ 0 \leq j \leq n}} \frac{1}{h_j - h_k} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots, C).$$

A következőképpen nyerhetünk egy közelítő képletet $W_n(t)$ -re: ha n és t értékét rögzítjük, $A \rightarrow \infty$ és $B \rightarrow \infty$, ugyanakkor pedig $\lambda \rightarrow 0$ úgy, hogy $AB\lambda \rightarrow \mu$, akkor, amint azt egyszerű számolással beláthatjuk, $W_n(t)$ konvergál a

$$(13) \quad W_n^*(t) = \frac{(ut)^n e^{-\mu t}}{n!}$$

határértékhez. Így tehát λ , t és n kicsiny értékeire $W_n(t)$ jól közelíthető $W_n^*(t)$ -vel, ha abba μ helyett az $AB\lambda$ értéket helyettesíthetjük, vagyis

$$W_n(t) \approx \frac{(AB\lambda t)^n e^{-\lambda AB t}}{n!},$$

vagyis kicsiny n , λ és t és nagy A és B értékekre a $\{W_n(t)\}$ eloszlás a (13) Poisson-eloszlással közelíthető, ahol $\mu = AB\lambda$.

Gyakorlati szempontból a t időpontig létrejött C molekulák várható számának ismeretére van szükség, vagyis a

$$(14) \quad C(t) = \sum_{n=0}^C n W_n(t)$$

függvény meghatározására.

A (4) egyenletet n -nel beszorozva és n szerint összegezve kapjuk, hogy

$$C'(t) = \sum_{n=0}^C n W_n'(t) = \lambda \sum_{n=0}^C n [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n].$$

A jobboldalon álló összeget átrendezve adódik (figyelembe véve, hogy $h_C = 0$), hogy

$$C'(t) = \lambda \sum_{n=0}^C W_n(t) h_n.$$

Mivel $h_n = (A - n)(B - n)$ következik, hogy

$$\begin{aligned} C'(t) &= \lambda \sum_{n=0}^C W_n(t) [AB - (A + B)n + n^2] = \\ &= \lambda \left[AB - (A + B)C(t) + \sum_{n=0}^C n^2 W_n(t) \right]. \end{aligned}$$

Mivel azonban

$$\sum_{n=0}^C n^2 W_n(t) = \left(\sum_{n=0}^C n W_n(t) \right)^2 + \sum_{n=0}^C [n - C(t)]^2 W_n(t),$$

tehát következik, hogy

$$C'(t) = \lambda [A - C(t)][B - C(t)] + \lambda S^2(t),$$

ahol

$$S^2(t) = \sum_{k=0}^c [k - C(t)]^2 W_k(t)$$

tehát azt kaptuk, hogy $C(t)$ a következő differenciálegyenletnek tesz eleget:

$$(15) \quad C'(t) = \lambda [A - C(t)][B - C(t)] + \lambda S^2(t),$$

tehát

$$(16) \quad C'(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)].$$

ahol $M(\alpha_t)$ illetve $M(\beta_t)$ jelöli az **A** ill. **B** anyagból t időpontban még meglévő molekulák várható számát és $D^2(\gamma_t) = S^2(t)$ a t időpontig létrejött **C** molekulák számának a *szórásnégyzetét*. A (16) egyenlet a következő egyszerűbb alakra hozható:

$$(17) \quad C'(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t)$$

ahol $M(\alpha_t \beta_t)$ az $\alpha_t \beta_t$ szorzat várható értékét jelenti; ugyanis

$$M(\alpha_t \beta_t) = M[(A - \gamma_t)(B - \gamma_t)] = AB - (A + B)M(\gamma_t) + M(\gamma_t^2)$$

és

$$M(\gamma_t^2) = M^2(\gamma_t) + D^2(\gamma_t)$$

tehát

$$M(\alpha_t \beta_t) = AB - (A + B)M(\gamma_t) + M^2(\gamma_t) + D^2(\gamma_t) = M(\alpha_t)M(\beta_t) + D^2(\gamma_t).$$

Mivel $D^2(\gamma_t)$ elég kicsiny $M(\alpha_t)M(\beta_t)$ -hez képest, első közelítésben *elhanyagolhatjuk* és így nyerjük (15)-ből a

$$(18) \quad C'(t) = \lambda (A - C(t))(B - C(t))$$

egyenletet.

Ez az úgynevezett kinetikus tömeghatás-törvény. *A kinetikus tömeghatás-törvény tehát csak közelítőleg érvényes.* Ugyanis a kinetikus tömeghatás-törvény szerint

$$C'(t) = \lambda (A - C(t))(B - C(t)) = \lambda M(\alpha_t)M(\beta_t)$$

kellene hogy legyen, azonban valójában

$$C'(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t)$$

és mivel α_t és β_t nem függetlenek (sőt egyik a másiknak lineáris függvénye), tehát

$$M(\alpha_t \beta_t) \neq M(\alpha_t)M(\beta_t)$$

A (18) egyenlet, mint ismeretes, explicit alakban egyszerűen megoldható, mégpedig

$$(19) \quad C(t) = \frac{e^{-A\lambda t} - e^{-B\lambda t}}{\frac{1}{A}e^{-A\lambda t} - \frac{1}{B}e^{-B\lambda t}}.$$

Ha $t \rightarrow \infty$, úgy $C(t) \rightarrow C = \min(A, B)$.

Ha t igen kicsiny, úgy $C(t) \approx AB\lambda t$

A $D^2(\gamma_t)$ korrekciós tag nagyságrendjéről képet kapunk abból a megjegyzésből, hogy γ_t közelítőleg Poisson-eloszlású, ha A és B igen nagyok. Ennélfogva $D^2(\gamma_t)$ és $M(\gamma_t)$ nagyságrendje megegyezik. Ebből már nyilvánvaló, hogy $D^2(\gamma_t)$ elhanyagolhatóan kicsiny a (15) egyenlet jobb oldalának első tagjához képest, kivéve, ha $M(\alpha_t)$ vagy $M(\beta_t)$ már igen kicsiny, vagyis amikor a folyamat már befejezéshez közeledik.

Külön figyelmet érdemel az az eset, amikor az egyik pl. a **B** anyag mennyisége a másikhoz képest igen nagy. Ezt az esetet úgy kaphatjuk meg, hogy a (4) egyenletrendszerben elvégezzük a $B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ egyidejű határátmeneteket, feltéve, hogy $B\lambda = A$ állandó. Ez esetben a

$$(3^*) \quad W'_n(t) = \Lambda(W_{n-1}(t)(A - n + 1) - W_n(t)(A - n)) \quad (n = 0, 1, \dots, A)$$

egyenletrendszerre jutunk, amelynek megoldása

$$(12^*) \quad W_n(t) = \binom{A}{n} e^{-\Lambda(A-n)t} (1 - e^{-\Lambda t})^n$$

vagyis $A(1 - e^{-\Lambda t})$ várható értékű A -adrendű binomiális eloszlás. Ebben a speciális esetben

$$(14^*) \quad C(t) = A(1 - e^{-\Lambda t})$$

és így $C(t)$ eleget tesz a

$$(15^*) \quad C'(t) = \Lambda(A - C(t))$$

differenciálegyenletnek. Ebben az esetben tehát nincs semmi eltérés a szokásos tárgyalásmód és a fenti szabatos tárgyalásmód között, legalább is ami a várható értéket illeti: a korrekciós tag ebben az esetben nem lép fel, a folyamat exponenciális törvény szerint megy végbe.*

2. §. Egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakciók

A gyakorlatban számos bimolekuláris reakciónál figyelembe kell venni, hogy minden létrejött **C** molekula Δt idő alatt $\mu\Delta t + o(\Delta t)$ valószínűséggel újból szétbomolhat **A** ill. **B**-molekulákra. Az ilyen reakcióknál nem fogy el

* Ugyanúgy, mint a rádióaktív bomlásnál. A különbség oka abban rejlik, hogy a (15*) egyenlet *lineáris*, ellentétben a (15) egyenlettel, amely $C(t)$ -re nézve *nem lineáris*.

sem az **A** sem a **B** anyag, hanem egy egyensúlyi állapot alakul ki. Ez esetben a (3) egyenlet a következőképpen módosul :

$$(3b) \quad W_n(t + \Delta t) = W_n(t) (1 - \lambda h_n \Delta t) (1 - n \mu \Delta t) + W_{n-1}(t) \lambda h_{n-1} \Delta t + W_{n+1}(t) \mu (n+1) \Delta t + o(\Delta t)$$

és így

$$(4b) \quad W'_n(t) = \lambda (h_{n-1} W_{n-1}(t) - h_n W_n(t)) + \mu [(n+1) W_{n+1}(t) - n W_n(t)].$$

Ez a differenciálegyenletrendszer is hasonló módon oldható meg, mint a (4) egyenletrendszer. A

$$V_n(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} W_n(t) dt$$

Laplace-transzformáltakra a

$$V_{n+1}(s) = V_n(s) \frac{[s + (\lambda h_n + \mu n)]}{\mu (n+1)} - V_{n-1}(s) \frac{\lambda h_{n-1}}{\mu (n+1)}$$

$(n = 0, 1, 2, \dots, C-1)$

rekurziós formulát nyerjük ; ebből a $V_n(s)$ függvények szukcesszíve kifejezhetők $V_0(s)$ -sel, és mivel

$$\sum_{n=0}^C W_n(t) \equiv 1 \quad \text{tehát} \quad \sum_{n=0}^C V_n(s) \equiv \frac{1}{s} \quad \text{és így a}$$

$V_n(s)$ függvények meghatározhatók. A $C(t) = M(\gamma t)$ középértékre ebben az esetben a

$$(15b) \quad C'(t) = \lambda (A - C(t)) (B - C(t)) - \mu C(t) + \lambda S^2(t)$$

differenciálegyenlet áll fenn ; $S^2(t)$ -t elhanyagolva az ismert

$$(16b) \quad C'(t) = \lambda (A - C(t)) (B - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletre jutunk ; (16b) tehát szintén csak közelítőleg érvényes. A (16b) egyenlet megoldása, mint ismeretes

$$(18b) \quad C(t) = \frac{e^{-A^* \lambda t} - e^{-B^* \lambda t}}{\frac{1}{A^*} e^{-A^* \lambda t} - \frac{1}{B^*} e^{-B^* \lambda t}}$$

ahol A^* és B^* az

$$(19) \quad (A - X)(B - X) - \frac{\mu}{\lambda} X = 0$$

egyenlet gyökei ($A^* < B^*$).

Nilvánvaló, hogy $\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = A^*$.

Jelentsék A_∞ , B_∞ és C_∞ az egyensúlyi állapotban az **A**, **B** és **C** anyagokból jelenlévő mennyiségeket. Akkor tehát

$$A_\infty = A - A^*, \quad B_\infty = B - A^* \quad \text{és} \quad C_\infty = A^*$$

és így (19) szerint

$$\frac{A_\infty B_\infty}{C_\infty} = \frac{(A - A^*)(B - A^*)}{A^*} = \frac{\mu}{\lambda}$$

független a kezdeti koncentrációktól (A -tól és B -től). Ez az úgynevezett tömeghatás-törvény. Abban az esetben, ha B igen nagy A -hoz képest, úgy elvégezve a $B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ ($B\lambda = \Lambda$ állandó) határátmenetet (4.b) helyett a

$$(4b^*) \quad W'_n(t) = \Lambda ((A - n + 1) W_{n-1}(t) - (A - n) W_n(t)) + \\ + \mu ((n + 1) W_{n+1}(t) - n W_n(t))$$

differenciálegyenletrendszerre jutunk. Ebből

$$C'(t) = \sum_{n=0}^A n W'_n(t) = \Lambda \sum_{n=0}^A (A - n) W_n(t) - \mu \sum_{n=0}^A n W_n(t)$$

és így nyerjük a

$$(15b^*) \quad C'(t) = \Lambda (A - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletet. Az $S^2(t)$ korrekciós tag tehát ebben az esetben sem lép fel.

A későbbiekben látni fogjuk, hogy $\lim_{t \rightarrow \infty} S^2(t) = D^2$ létezik és pozitív. Ennélfogva C_∞ valójában a

$$\lambda (A - C_\infty) (B - C_\infty) - \mu C_\infty + \lambda D_\infty^2 = 0$$

egyenletnek tesz eleget és így

$$\frac{A_\infty B_\infty}{C_\infty} = \frac{\mu}{\lambda} - \frac{D_\infty^2}{C_\infty}$$

Ennélfogva a tömeghatás-törvény is valójában csak közelítőleg érvényes. A $\frac{D_\infty^2}{C_\infty}$ tag általában azonban elhanyagolhatóan kicsiny. Így pl. a 3. § eredményeiből következik (az $A = B$ speciális esetre nézve), hogy a $\frac{D_\infty^2}{C_\infty}$ korrekciós tag $\frac{1}{\sqrt{A}}$ nagyságrendű.

3. §. Az ionizáció és rekombináció problémája

Az előző §-ban tárgyalt probléma $A = B$ speciális esetével matematikailag megegyező módon tárgyalható egy másik kémiai probléma, az *ionizáció és rekombináció problémája*.* Ha egy $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ anyag minden molekulája valamilyen külső hatás (pl. sugárzás) hatására Δt idő alatt $\mu \Delta t + o(\Delta t)$ valószínűséggel ionjaira bomlik, és bármely szabad pozitív ion bármely szabad negatív ionnal Δt idő alatt $\lambda \Delta t + o(\Delta t)$ valószínűséggel molekulává rekombinálódik, és $W_n(t)$ jelenti annak a valószínűségét, hogy t időpontban n számú \mathbf{C} -molekula legyen jelen, úgy $W_n(t)$ -re a (4.b) egyenlet áll fenn $A = C$ és $B = C$ mellett, ahol C jelenti a $t = 0$ időpontban jelenlévő \mathbf{C} molekulák számát és feltesszük, hogy a $t = 0$ időpontban még egy molekula sem ionizálódott. $C(t)$ -vel jelölve a t időpontban jelenlévő molekulák várható számát, $C(t)$ -re közelítőleg a (16.b) egyenlet érvényes ($A = C$ és $B = C$ mellett), vagyis

$$(20) \quad C'(t) = \lambda(C - C(t))^2 - \mu C(t).$$

Megjegyzendő, hogy ebben a problémában célszerűbb a t időpontban jelenlévő pozitív (ill. negatív) ionok számát vizsgálni. Ha $P_n(t)$ jelenti annak a valószínűségét, hogy t időpontban n pozitív (és n negatív) ion van jelen, és C jelenti a $t = 0$ időpontban jelenlévő molekulák számát, úgy feltéve, hogy a $t = 0$ időpontban egyetlen ion sem volt

$$\bullet \quad P_n(t) = W_{C-n}(t)$$

és így (4.b)-ből

$$(4c) \quad P'_n(t) = \mu [(C - n + 1) P_{n-1}(t) - (C - n) P_n(t)] + \\ + \lambda [(n + 1)^2 P_{n+1}(t) - n^2 P_n(t)] \\ (n = 0, 1, 2, \dots, C)$$

és $A(t)$ -vel jelölve a pozitív ionok számának várható értékét a t időpontban, $A(t) = C - C(t)$, ennél fogva

$$(15c) \quad A'(t) = \mu(C - A(t)) - \lambda A^2(t) - \lambda S^2(t)$$

* L. pl. Jaeger: Introduction to applied mathematics. Megjegyezzük, hogy hasonlóan tárgyalható egy kétatomos molekulákból álló gáz (pl. Cl_2 gáz) atomjaira való fotodisszociációja ill. rekombinációja. Az eltérés csupán abban áll, hogy ez esetben, ha t időpontban a molekulák száma $C(t)$, úgy a $2(C(0) - C(t))$ atom közül bármely kettő molekulává rekombinálódhat.

Vizsgáljuk meg közelebbről a (4.c) egyenletrendszert. Ki lehet mutatni,* hogy a (4.c) differenciálegyenletrendszernek eleget tevő $\{P_n(t)\}$ valószínűség-eloszlás egy határeloszlás felé konvergál (mégpedig exponenciálisan), tehát

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_n(t) = P_n \quad (n = 0, 1, 2, \dots, A),$$

továbbá

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P'_n(t) = 0.$$

A $\{P_n\}$ határeloszlás tehát meghatározható a (4.c) egyenletrendszerből, ha abban $P_n(t)$ helyett P_n -et $P'_n(t)$ helyett pedig 0-t írunk. Ennélfogva

$$(21) \quad \mu((C-n+1)P_{n-1} - (C-n)P_n) + \lambda[(n+1)^2 P_{n+1} - n^2 P_n] = 0 \\ (n = 0, 1, 2, \dots, C).$$

A (21) egyenleteket $n = 0, 1, 2, \dots, k-1$ -re összegezve következik, hogy

$$(22) \quad \lambda k^2 P_k = \mu(A-k+1)P_{k-1}.$$

Ennélfogva

$$(23) \quad P_k = \binom{C}{k} \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^k \frac{P_0}{k!},$$

ahol

$$(24) \quad P_0 = \frac{1}{\sum_{k=0}^C \binom{C}{k} \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^k \frac{1}{k!}}.$$

(23)-ből és (24)-ből következik

$$(25) \quad P(z) = \sum_{k=0}^C P_k z^k = \frac{L_C\left(-\frac{\mu z}{\lambda}\right)}{L_C\left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)},$$

ahol $L_C(x)$ a C -edik *Laguerre-féle polinom*, tehát

$$(26) \quad L_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Ugyanis a szorzat ismételt differenciálására vonatkozó *Leibnitz-féle szabály* szerint

$$(27) \quad L_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k x^k}{k!} \binom{n}{k}.$$

* Ennek közvetlen bizonyítását lásd a függelékben.

Vizsgáljuk most meg az $A(t)$ függvény határértékét. Mivel

$$(28) \quad A = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = \sum_{k=0}^{\infty} kP_k = P'(1)$$

tehát

$$(29) \quad A = \frac{-\frac{\mu}{\lambda} L'_C \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_C \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}.$$

Mivel a Laguerre-polinomokra fennáll a következő rekurzív összefüggés*:

$$(30) \quad xL'_n(x) = n(L_n(x) - L_{n-1}(x))$$

tehát

$$(31) \quad A = C \left(1 - \frac{L_C \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_C \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)} \right)$$

és így, mivel *O. Perron* kimutatta**, hogy

$$L_n(-x) = \frac{e^{-\frac{x}{2}} + 2\sqrt{nx}}{\sqrt{\pi}(nx)^{1/4}} \left(1 + O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right) \right) \text{ ha } x < 0$$

tehát

$$(32) \quad A = \sqrt{\frac{\mu\bar{C}}{\lambda}} + O(1),$$

vagyis egy elhanyagolható tagtól eltekintve ugyanarra az eredményre jutunk, mintha az

$$(33) \quad A'(t) = \mu C - \lambda A^2(t)$$

* (30) legegyszerűbben (27) alapján látható be.

** Lásd: *I. G. Szegő*, Orthogonal polynomials (8, 22, 3) tétel 193. o.

egyenlet megoldásának határértékét vizsgáljuk, ha $t \rightarrow \infty$, amint ez szokásos*.

Eljárásunk amellett, hogy a hiba megbecslését is tartalmazza, megadja az ezen határérték körüli ingadozás nagyságrendjét is. Ugyanis a $\{P_n\}$ eloszlás szórásnégyzete, amint azt egyszerű számolással beláthatjuk:

$$(34) \quad D^2 = \sum_{n=0}^C (n-A)^2 P_n = \frac{C\mu L_{C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)^2}{\lambda L_C \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)} - C^2 \left(1 - \frac{L_{C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_C \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}\right)^2$$

és így a már említett aszimptotikus képlet szerint

$$(35) \quad D \approx \sqrt[4]{\frac{C\mu}{\lambda}} = \sqrt{A}.$$

Ebből következik, hogy D a gyakorlatban valóban elhanyagolhatóan kicsiny A -hoz képest.

4. §. A stacionér eloszlás meghatározása az egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakcióknál

A 3. §-ban az $A = B$ speciális estre alkalmazott tárgyalás az általános esetben is keresztülvihető. Ugyanúgy belátható, hogy létezik egy stacionér határeloszlás, tehát

$$(36) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} W_n(t) = W_n \quad (n = 0, 1, 2, \dots, C)$$

és

$$(37) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} W'_n(t) = 0.$$

A $\{W_n\}$ határeloszlásra (36) és (37) segítségével (4.b)-ből a következő képleteket nyerjük:

$$(38) \quad \mu((n+1)W_{n+1} - nW_n) = \lambda(h_n W_n - h_{n-1} W_{n-1}).$$

Összeadva a (38) egyenletet $n = 0, 1, 2, \dots, k-1$ -re, kapjuk, hogy

$$(39) \quad W_k = \frac{\lambda h_{k-1} W_{k-1}}{\mu k}$$

és így, hogy

$$(40) \quad W_k = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^k \binom{A}{k} \binom{B}{k} k! W_0.$$

* L. pl. Jaeger idézett munkáját.

ahol

$$(41) \quad W_0 = \frac{1}{\sum_{k=0}^c \binom{\lambda}{\mu}^k \binom{A}{k} \binom{B}{k} k!}.$$

Bevezetve az

$$(42) \quad L_{A,B}(x) = \frac{1}{A! B!} \sum_{k=0}^c x^k \binom{A}{k} \binom{B}{k} k! (-1)^k$$

jelölést, azt kapjuk, hogy

$$W(z) = \sum_{k=0}^c W_k z^k = \frac{L_{A,B}\left(-\frac{z\lambda}{u}\right)}{L_{A,B}\left(-\frac{\lambda}{u}\right)}.$$

Egyszerű számolással adódik, hogy az $L_{A,B}(x)$ polinomok generátorfüggvénye

$$F(x, y, z) = \sum_{A=0}^{\infty} \sum_{B=0}^{\infty} L_{A,B}(x) y^A z^B = e^{y+z-xyz}.$$

Az $L_{A,B}(x)$ polinomok az általánosított Laguerre-féle polinomokkal állnak kapcsolatban. Mint ismeretes, ha $\alpha > -1$ az

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{n!} \frac{e^x}{x^\alpha} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\alpha})$$

α -adrendű Laguerre-polinomok a $(0, \infty)$ intervallumban az $x^\alpha e^{-x}$ súlyfüggvényre nézve teljes ortogonális rendszert alkotnak. Mármost a fent bevezetett $L_{A,B}(x)$ polinomok a Laguerre-polinomokkal a következőképpen függnek össze: ha $B > A$, akkor

$$L_{A,B}\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{(-1)^A}{B! x^A} L_A^{(B-A)}(x).$$

Mivel $L_{B,A}(x) = L_{A,B}(x)$, ilyen módon az összes $L_{A,B}(x)$ függvények kifejezhetők a Laguerre-polinomok segítségével. Speciálisan, ha $k = 0$, úgy

$$x^A L_{A,A}\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{(-1)^A}{A!} L_A(x).$$

tehát $L_{A,A}(x)$ egy konstans faktortól eltekintve az A -edik Laguerre-polinom reciprok polinomja.

Az $L_n^{(k)}(x)$ polinomok, ha k nem-negatív egész szám, az $L_n^{(0)}(x) = L_n(x)$ közönséges Laguerre-polinomokkal a következőképpen fejezhetők ki:

$$L_n^{(k)}(x) = (-1)^k \frac{d^k L_{n+k}(x)}{dx^k}.$$

Ennélfogva

$$L_{A,B} \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{(-1)^B}{B! x^A} \frac{d^{(B-A)} L_B(x)}{dx^{(B-A)}}.$$

Megjegyzendő, hogy az $L_{A,B}(x)$ polinomok ugyanúgy, mint a Laguerre-polinomok speciális konfluens hypergeometriai függvények, mégpedig ha $A < B$, úgy

$$x^A L_{A,B} \left(\frac{1}{x} \right) = A! (B-A)! G(-A, B-A+1, -x)$$

ahol a konfluens hypergeometriai sor definíciója szerint

$$G(\alpha, \beta, u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1) \dots (\alpha+n-1)}{\beta(\beta+1) \dots (\beta+n-1)} \frac{u^n}{n!}.$$

A $\{W_n\}$ határeloszlás közelebbi vizsgálatához szükséges volna az $L_{A,B}(x)$ polinomok aszimptotikus viselkedésének megvizsgálása. Ezzel egy következő dolgozat fog foglalkozni.

Még csak azt jegyezzük meg, hogy ha az egyik pl. a **B** anyag mennyisége rendkívül nagy az **A** anyag mennyiségéhez képest, akkor a tárgyalás rendkívül egyszerűsödik, ugyanis ez esetben a (40) formulában elvégezve a $B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ ($B\lambda = \Lambda$ állandó) határátmenetet, azt kapjuk, hogy

$$(40^*) \quad W_k = \left(\frac{\Lambda}{\mu} \right)^k \binom{A}{k} W_0 \quad (k = 1, 2, \dots, A)$$

és

$$(41^*) \quad W_0 = \frac{1}{\sum_{k=0}^A \left(\frac{\Lambda}{\mu} \right)^k \binom{A}{k}}$$

vagyis, hogy

$$(40^{**}) \quad W_k = \binom{A}{k} \left(\frac{\Lambda}{\Lambda + \mu} \right)^k \left(\frac{\mu}{\Lambda + \mu} \right)^{A-k},$$

tehát ez esetben a stacionér határeloszlás binomiális eloszlás $\frac{A\Lambda}{\Lambda + \mu}$ várható

értékkel és $\frac{\sqrt{A\Lambda\mu}}{\Lambda + \mu}$ szórással.

5. §. Függelék

Ebben a függelékben annak közvetlen bizonyítását közöljük, hogy létezik a $\{W_n\}$ határeloszlás. A (4.b) egyenletrendszer a következőképpen írható matrixalakba:

$$W'(t) = \mathbf{A}(t) W(t)$$

ahol $W(t)$ a $(W_0(t), W_1(t), \dots, W_C(t))$, $(C + 1)$ -dimenziós vektort, $\mathbf{A}(t)$ viszont az

$$\mathbf{A}(t) = \begin{pmatrix} -\lambda AB & \mu & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \lambda AB - [\lambda(A-1)(B-1) + \mu] & 2\mu & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda(A-1)(B-1) & -[\lambda(A-2)(B-2) + 2\mu] & 3\mu & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\mu C \end{pmatrix}$$

matrixot jelöli. $\mathbf{A}(t)$ ú. n. Jacobi-féle matrix, amelynek csak a főátlójában és az azzal szomszédos két átlóban vannak nem-zérus elemei. Egy Jacobi-féle matrix normális, ha a fődiagonálisban negatív elemek állnak és a többi elem pozitív. Ilyen módon $\mathbf{A}(t)$ normális. Ismeretes azonban, hogy egy normális Jacobi-matrix sajátértékei egyszerűsek és valósak.*

Ha még kimutatjuk, hogy $\mathbf{A}(t)$ -nek sajátértéke a $\zeta_0 = 0$, a többi sajátérték $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_C$ pedig negatív, abból már állításunk következik. Ugyanis

$$W(t) = e^{\mathbf{A}(t)} W(0) = \sum_{k=0}^C e^{\zeta_k t} V_k,$$

ahol V_k állandó vektor; és így ha $\zeta_0 = 0$ és $\zeta_k < 0$ ($k = 1, 2, \dots, C$) úgy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W(t) = V_0$$

és

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W'(t) = 0.$$

Az, hogy $\zeta_k < 0$ ($k = 1, 2, \dots, C$ és $\zeta_0 = 0$, egyszerűen abból következik, hogy az $\mathbf{A}(t)$ matrix minden oszlopában az elemek összege 0, továbbá a diagonálisban levő elemek negatívak, a többi nem-eltűnő elem viszont pozitív. Ugyanis, ha az (a_{ik}) -matrix oszlopösszegei 0-val egyenlők, akkor ha $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 1$, úgy

$$\sum_{i=1}^n a_{ik} x_i = \varrho x_k$$

és így $\varrho = 0$ sajátérték, másrészt ha $\varrho \neq 0$ az (a_{ik}) matrix egy valós sajátértéke, úgy léteznek olyan x_1, x_2, \dots, x_n számok, hogy $\sum_{i=1}^n a_{ik} x_i = \varrho x_k$ és

* Lásd Ф. Р. Гантмахер и М. Г. Крейн, Осцилляционные матрицы и ядра и малые колебания механических систем, Гостехиздат, 1950, 850. 1. tétel.

így ha $a_{kk} < 0$ és $a_{ik} \geq 0$ ha $i \neq k$, úgy

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n a_{ik} x_i = (|a_{kk}| + \rho) x_k.$$

Ha most $|x_k| = \max_{1 \leq j \leq n} |x_j| = \alpha > 0$, úgy mivel $\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n a_{ik} = |a_{kk}|$, tehát $\alpha |a_{kk}| \geq (|a_{kk}| + \rho) \alpha$, ami csak úgy lehetséges, ha $\rho < 0$.

Az a tény, hogy a $\lim_{t \rightarrow \infty} W_n(t) = W_n$ határértékek léteznek, vagyis, hogy a $\{\gamma_t\}$ folyamat *ergodikus*, általános tételekből is következik.* Mivel azonban a tárgyalt esetben a bizonyítás igen egyszerű, érdemesnek láttuk ennek a ténynek a direkt bizonyítását is közölni.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ СТОХАСТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. Реньи

Резюме

Работа занимается некоторыми простыми типами химических реакций, при помощи теории стохастических процессов. Способ изложения употребляем и в более сложных случаях. На простом случае бимолекулярных реакций показаны преимущества применения современных методов теории вероятностей. По сравнению с более или менее эвристическим методом, обычным в химии, этот способ изложения имеет то преимущество, что он вполне точен математически, так что он показывает, каковы предположения, требуемые для вывода известных результатов (например кинетического закона действующих масс). Дальше показывается, что эти результаты приближительны и даются точные соотношения для средних значений. Дальше этот метод отличается от обычного тем, что он дает не только средние значения, но также порядок случайных флюктуаций около среднего значения. Как это можно было ожидать, исследование дает следующий результат: при концентрациях, с которыми приходится иметь дело на практике, этими случайными флюктуациями можно пренебрегать, и при обычных методах наблюдения они незаметны. Имеются однако случаи, когда реакция происходит между малыми количествами вещества, здесь упомянутые случайные флюктуации будут значительными. Измерение их оказывается возможным при помощи современной измерительной техники, например, применяя радиоактивные изотопы. По мнению автора интересен еще тот факт, что практическая пренебрегаемость упомянутых флюктуаций может быть доказана точным математическим путем.

§ 1 посвящен бимолекулярным реакциям, протекающими только в одном направлении. § 2 рассматривает случай, в котором формировавшиеся молекулы могут и разложиться. § 3 занимается с проблемой ионизации и рекомбинации. В § 4 автор возвращается к более подробному исследованию проблемы второго §-а. Приложение содержит точное математическое доказательство того, что при химических проблемах, исследованных в §§ 2 и 3 устанавливается состояние равновесия.

В § 1 исследуется следующая проблема:

Вещества **A** и **B** растворены в некоторой жидкости. Предположим, что если любая молекула вещества **A** встречается с некоторой молекулой вещества **B**, то они с некоторой вероятностью соединяются и образуется молекула **C**. Молекулы **C** не распадаются на молекулы **A** и **B**. Пусть в моменте $t = 0$ в растворе находятся A соотв B , молекулы типа **A** соотв **B**. Пусть γ_t означает количество молекул **C**, образовав-

* Lásd J. L. Doob, Stochastic processes, Wiley, New-York, 1953. 236.

щихся до момента t ; для всех положительных величин t γ_t есть случайная величина и совокупность величин γ_t ($0 \leq t < \infty$) представляет стохастический процесс. Если α_t и β_t - количество молекул типа **A** и **B**, в момент t , то очевидно $\alpha_t = A - \gamma_t$ и $\beta_t = B - \gamma_t$. Пусть $C = \min(A, B)$ и $w_n(t)$ - вероятность события $\gamma = n$ ($n = 0, 1, \dots, C$) и предположим что за время Δt произвольная молекула **A** соединяется с некоторой молекулой **B** с вероятностью $\lambda \Delta t + o(\Delta)$; тогда, вводя обозначение $h_n = (A - n)(B - n)$ получается система дифференциальных уравнений

$$(4) \quad W'_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n] \quad (n = 0, 1, 2, \dots, C),$$

из которой функции $W_n(t)$ могут быть определены шаг за шагом в явной форме.

Для практики достаточно знать среднюю величину количества молекул C , возникших до момента t , т. е. определить функции

$$(14) \quad C(t) = \sum_{k=0}^C n \cdot W_n(t)$$

Из уравнения (4) мы получаем, что $C(t)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$(15) \quad C'(t) = \lambda (A - C(t)) (B - C(t)) + \lambda S^2(t)$$

т. е.

$$(16) \quad C'(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)],$$

$M(\alpha_t)$ и $M(\beta_t)$ обозначают среднее количество молекул веществ **A** и **B**, в момент t , а $D^2(\gamma_t) = S^2(t)$ обозначает дисперсию количества молекул **C** возникших до момента t . Уравнение (16) может быть записано и в более простой форме (17) $C'(t) = \lambda \cdot M(\alpha_t \beta_t)$ где $M(\alpha_t \beta_t)$ обозначает среднюю величину произведения $\alpha \beta_t$. Так как $D^2(\gamma_t)$ мало по сравнению с $M(\alpha_t) \cdot M(\beta_t)$, то в первом приближении можно им пренебречь, и получается уравнение

$$(18) \quad C'(t) = \lambda (A - C(t)) (B - C(t)).$$

Это — кинетический закон действующих масс. Следовательно он имеет только приближенную силу

Бимолекулярные реакции, приводящие к равновесию, могут быть исследованы аналогично. Другая химическая проблема, проблема ионизации и рекомбинации, может быть исследована математически точно так же, как некоторый частный случай упомянутой проблемы. В том случае случайные флуктуации имеют предельное распределение, производящая функция которого может быть выражена полиномами Лагерра.

Определение стационарного предельного распределения флуктуаций возможно и при реакциях, приводящих к равновесию.

BETRACHTUNG CHEMISCHER REAKTIONEN MIT HILFE DER THEORIE DER STOCHASTISCHEN PROZESSE

VON A. RÉNYI

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt einige einfache Typen von chemischen Reaktionen mit Hilfe der Theorie der stochastischen Prozesse. Obwohl diese Behandlungsweise auch in verwickelteren Fällen angewandt werden kann, offenbaren sich die Vorzüge der zeitgemässen wahrscheinlichkeitstheoretischen Behandlung schon im einfachen Falle der bimolekulären Reaktionen. Gegenüber der in der Chemie üblichen, mehr oder

weniger heuristischen Methoden besitzt diese Behandlungsweise den Vorzug, dass sie mathematisch vollkommen exakt ist, somit zeigt, welche Voraussetzungen nötig sind, um bekannte Ergebnisse (z. B. das kinetische Massenwirkungsgesetz) ableiten zu können. Sie zeigt ausserdem, dass diese Ergebnisse nur näherungsweise gültig sind. Gleichzeitig gibt sie die auf die Mittelwerte bezüglichen genauen Zusammenhänge an. Sie bietet auch darin mehr als die übliche Behandlungsweise, dass sie nicht nur über die Mittelwerte, sondern auch über die Grösse der zufälligen Schwankungen unterrichtet. Das Ergebnis ist — wie dies zu erwarten war —, dass diese Schwankungen bei den in der Praxis vorkommenden Konzentrationen zu vernachlässigend klein sind und mit gewöhnlichen Beobachtungsmethoden nicht wahrgenommen werden können. Es können aber auch Fälle vorkommen, in denen es sich um Reaktionen zwischen sehr kleinen Mengen handelt, wodurch die erwähnten zufälligen Schwankungen wesentlich werden. Ihre Messung scheint auf der heutigen Stufe der Messtechnik möglich zu sein (z. B. mittelst radioaktiver Isotope). Der Verfasser ist der Meinung, die Tatsache ist auch nicht ohne Interesse, dass die Zulässigkeit des Vernachlässigens dieser Schwankungen mathematisch exakt nachgewiesen werden kann.

§ 1. behandelt jene Fälle der bimolekularen Reaktionen, in denen die Reaktion nur in einer Richtung vor sich geht; im § 2. wird auch der Fall berücksichtigt, in dem die entstandenen Molekeln zerfallen können, während sich der § 3. mit dem Problem der Ionisation und Rekombination beschäftigt. § 4. kehrt zur genaueren Untersuchung des im § 2. behandelten Problems zurück. Der Anhang enthält den genauen mathematischen Nachweis dessen, dass bei den in den §§ 2 und 3 behandelten Problemen ein Gleichgewichtszustand entsteht.

Das im § 1. behandelte Problem ist folgendes:

Die Stoffe **A** und **B** seien in einer Flüssigkeit gelöst. Es wird angenommen, dass, wenn eine Molekel des Stoffes **A** eine Molekel des Stoffes **B** begegnet, so vereinigen sich beide mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu einer Molekel **C**. Man nehme ferner an, dass sich die **C**-Molekeln nicht wieder in **A**-bzw. **B**-Molekeln zurückentwickeln. Des weiteren seien in der Lösung im Zeitpunkt $t = 0$ eine Anzahl A von **A**-Molekeln und eine Anzahl B von **B**-Molekeln zugegen. Schliesslich bezeichne γ_t die Anzahl der **C**-Molekeln, die bis zum Zeitpunkt t entstanden sind. γ_t ist für jeden positiven Wert von t eine vom Zufall abhängige Grösse, eine *Zufallsveränderliche*. Somit bildet die Gesamtheit der Zufallsveränderlichen γ_t ($0 \leq t < \infty$) einen stochastischen Prozess. Bezeichnet α_t bzw. β_t die Anzahl der im Zeitpunkt t noch vorhandenen **A**- bzw. **B**-Molekeln, so ist offenbar $\alpha_t = A - \gamma_t$ und $\beta_t = B - \gamma_t$.

Es sei $C = \min(A, B)$ und es bezeichne $W_n(t)$ die Wahrscheinlichkeit dessen, dass $\gamma_t = n$ ($n = 1, 2, \dots, C$) ist. Wenn wir nun annehmen, dass sich in der Zeit Δt eine beliebige **A** Molekel mit einer beliebigen, noch vorhandenen **B** Molekel mit der Wahrscheinlichkeit $\lambda \Delta t + o(\Delta t)$ vereinigt, dann gilt nach Einführung von,

$$(2) \quad h_n = (A - n)(B - n)$$

das Differentialgleichungssystem

$$(4) \quad W'_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n] \quad (n = 0, 1, \dots, C),$$

woraus sich die Funktionen $W_n(t)$ sukzessive auch in expliciter Form bestimmen lassen.

Vom praktischen Standpunkt aus ist die Kenntnis der Erwartungswert der bis zum Zeitpunkt t entstandenen **C**-Molekeln, somit die Bestimmung der Funktion

$$(14) \quad C(t) = \sum_{n=0}^C n W_n(t)$$

erforderlich.

Aus der Gleichung (3) erhalten wir, dass $C(t)$ folgender Differentialgleichung genügt:

$$(15) \quad C'(t) = \lambda(A - C(t))(B - C(t)) + \lambda S^2(t),$$

somit ist

$$(16) \quad C'(t) = \lambda[M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)],$$

wo $M(\alpha_t)$ bzw. $M(\beta_t)$ die mittlere Anzahl der im Zeitpunkt t noch vorhandenen **A**- bzw. **B**-Molekeln, und $D^2(\gamma_t) = S^2(t)$ das Streuungsquadrat der bis zum Zeitpunkt t entstandenen **C**-Molekeln bezeichnet.

Die Gleichung (16) kann folgendermassen vereinfacht werden :

$$(17) \quad C'(t) = M(\alpha_t \beta_t)$$

wobei $M(\alpha_t \beta_t)$ den Mittelwert des Produkts $\alpha_t \beta_t$ bedeutet.

Da $D^2(\gamma_t)$ gegenüber $M(\alpha_t) M(\beta_t)$ ziemlich klein ist, kann es in erster Annäherung vernachlässigt werden, wodurch man die Gleichung

$$(18) \quad C'(t) = \lambda(A - C(t)) (B - C(t))$$

erhält.

Das ist das sogenannte kinetische Massenwirkungsgesetz, das *also nur näherungsweise gültig ist*.

Die zum Gleichgewichtszustand führenden bimolekularen Reaktionen können auf ähnliche Weise behandelt werden; analog kann auch ein anderes chemisches Problem, das Problem der Ionisation und Rekombination erledigt werden. Die zufälligen Schwankungen verschwinden beim Grenzübergang $t \rightarrow \infty$ nicht, sondern besitzen eine Grenzverteilung; die erzeugende Funktion der Wahrscheinlichkeiten kann durch Laguerresche Polynome ausgedrückt werden.

Die Bestimmung der stationären Grenzverteilung der Schwankungen kann auch bei den zum Gleichgewicht führenden bimolekulären Reaktionen durchgeführt werden.