



A dinamikai viselkedés hőmérséklet- függése és hőmérséklet-kompenzáció oszcillációs kémiai reakciókban

Doktori (PhD) értekezés

Kovács Klára

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2003

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi előzmények	5
2.1. Hőmérséklet-kompenzáció biológiai és kémiai rendszerekben.....	5
2.2. A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer.....	14
2.3. A ditionition bomlása.....	19
2.4. A Bray-reakció.....	26
3. Kísérleti rész	34
4. Eredmények és értékelésük	39
4.1. A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer tanulmányozása.....	39
4.1.1. Kísérleti eredmények.....	39
4.1.2. A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -reakciórendszerben lejátszódó oszcilláció mechanizmusa.....	49
4.1.3. Hőmérséklet-kompenzáció lehetősége a pH-oszcillátorok általános modellje alapján.....	53
4.2. A H_2O_2 - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - OH^- -rendszer.....	57
4.3. A ditionition oszcillációs bomlásának kinetikája és mechanizmusa...	68
4.4. A hőmérséklet hatása a Bray-reakció oszcillációs dinamikájára.....	81
5. Összefoglalás	94
6. Summary	98
7. Irodalomjegyzék	103

1. Bevezetés

A nemlineáris dinamika annyira univerzális jellemzője a természeti változásoknak, hogy a csillagközi galaxisok mozgásában, a földi időjárás változékonyságában, a legkülönbözőbb rendű életfolyamatok területén, a kémiai és fizikai változások során és nem utolsósorban az emberi társadalom történelmi fejlődésében egyaránt megtalálhatóak ennek a mozgásformának az elemei, változatai. Nagy könyveket, kiváló értekezéseket, dolgozatokat, cikkeket olvashatunk százszámra ezekben a témakörökben. Nyilvánvalóan senkinek, még a nemlineáris dinamika tudományával foglalkozó kutatóknak sem adatik annyi idő, hogy az itt felhalmozott ismereteket részleteiben megismerje, és azon túlmenően még művelje a területet, bővítse is az ide tartozó ismereteket. Ezért a kutató a munkáját egy szűk szeletre kénytelen koncentrálni, ha érdemben akarja eredményeivel elősegíteni a tudományos fejlődést. A nemlineáris dinamikai jelenségek széles körén belül az oszcillációs kémiai reakciók területére esik az a szelet, amelyet szakmám okán már diákköri tevékenységem, majd diplomadolgozatom, ezt követően pedig a doktori munkám alapjául választottam. Ezek a kémiai reakciók, amelyeket szoktak disszipatív rendszereknek, valamint egzotikus reakcióknak is nevezni, a nemlineáris reakciódinamika jelentős ágát alkotják. Az egzotikus jelzőt azért illesztették erre a jelenségcsoportra, mert eleinte rendkívül ritkának, különlegesnek gondolták a kémiai oszcillációt, amellyel csak kivételesen ritkán találkozhatunk. Mostanra már fokozatosan változik ez a nézet, hiszen mind több kémiai folyamatról, reakciórendszerről mutatják ki, hogy alkalmasan választott kísérleti körülmények között periodikus koncentrációváltozások kísérik időbeni lefutásukat. A vonatkozó ismeretek bővülése pedig elvezetett azoknak az elveknek a kikristályosodásához, amelyek mentén periodikus kinetikát mutató reakciórendszereket lehet

tervszerűen összeállítani alkalmasan kiválasztott komponens folyamatok egymáshoz kapcsolásával. Ennek a szisztematikus tervezésnek a következtében is növekszik természetesen az ismertté vált oszcillációs kémiai reakciók száma. Tehát egyre több tagja válik ismertté és egyre kevésbé lesz „egzotikus” ez a reakciócsalád. Nagyon gazdag és színes az ebben a körben megfigyelt dinamikai viselkedés, amely már önmagában is vonzó a kutatók számára. Az egyszerű periodikus időbeni koncentráció-oszcillációtól a káoszig, a diffúzió közreműködésével kialakuló stacionárius térbeli struktúráktól a spirálhullámokig nagyon sokféle viselkedési formát mutattak ki kísérletileg és modelleztek számítógépes szimulációkkal. Mindazonáltal van egy fontos jelenség, amely egészen a legutóbbi időkig csak elvi lehetőségként fogalmazódott meg a kémiai oszcillátorok körével kapcsolatban, pedig sokan próbálkoztak a kísérleti kimutatásával is már. Ez a jelenség a hőmérséklet-kompenzáció, ami azért különösen érdekes, mert a biológiai rendszerekben meglepő gyakorisággal lehet találkozni vele. Dolgozatom fő témája éppen ez a jelenség. A hőmérséklet-kompenzációról természetesen részletesen írok a dolgozat későbbi fejezeteiben. Itt csak a rövid definíciót adom meg előljáróban: Hőmérséklet-kompenzációról akkor beszélünk, ha a periodikus folyamat, ritmus periódushossza a szokásosnál lényegesen kisebb mértékben, esetleg egyáltalán nem függ a környezeti hőmérséklettől.

Kutatási tervem fő célkitűzése az volt, hogy olyan kísérleti feltételeket találjak, amelyek mellett ismert kémiai oszcillációs reakciók hőmérséklet-kompenzációt mutatnak, vagy hozzak létre olyan új, eddig ismeretlen periodikus reakciórendszereket, amelyek periódushossza adott körülmények között független lehet a hőmérséklettől. Tehát vannak olyan kísérleti körülmények, amelyek mellett hőmérséklet-kompenzációt mutatnak. Természetesen a legfontosabb kérdés az volt, hogy milyen mechanizmus képes a periódushossz állandó értéken tartására olyan körülmények között,

amikor az oszcillációs reakció minden komponens folyamata gyorsul, hiszen ez a hőmérséklet-növekedés szükségszerű következménye. Munkám során igyekeztem feltárni a hőmérséklet-kompenzáció mechanisztikus és parametrikus feltételeit. Kísérleteimben tanulmányoztam a kiválasztott oszcillációs reakció minden olyan vonatkozását, amely remélhetőleg közelebb visz a hőmérséklet-kompenzáció mechanisztikus értelmezéséhez. Nem csak a már ismert oszcillációs reakciókkal foglalkoztam, hanem új, eddig ismeretlen oszcillációkat is feltártam és tanulmányoztam a hőmérséklet hatását a periódushosszra, az amplitúdóra. Természetesen más fontos jellemzőket is mértem, amelyektől azt reméltem, hogy közelebb vihetnek a mechanizmus megértéséhez.

Első próbálkozásként a kutatóhely adottságaihoz alkalmazkodva a pH-oszcillátorok körében kutattam a hőmérséklet-kompenzáció lehetőségét. A pH-oszcillátorok általános modelljének elemzése azt mutatta, hogy az elvi mechanisztikus lehetőség adott a hőmérséklet-kompenzáció kialakulására ebben a körben. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer viselkedésének hőmérséklet-függését vizsgáltam részletesen, mivel ez az egyetlen eddig ismert oszcillációs reakciórendszer, amelyben már korábban hőmérséklet-kompenzációt észleltek kísérletileg. Ráadásul a jelenséget mechanizmussal is értelmezni lehetett. További kísérleteim során nagy amplitúdójú pH-oszcillációt fedeztem fel a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}$ reakcióban áramlásos reaktorban megvalósítva az oxidációt. A kísérletek mellett egy jól alkalmazható modellt is fel tudtam írni, amelynek alapján szimulálni lehetett a kísérleti görbéket. Ezekből a mérésekből adódott, hogy a korábban már mások által sokat vizsgált ditionition bomlásával kapcsolatosan felmerült, de még nyitott kérdéseket is próbáljuk megválaszolni, hiszen előkísérleteim szerint ez a reakció az irodalomból ismert kísérleti eredményekkel ellentétben zárt rendszerben nem mutat oszcillációt. Viszont áramlásos reaktorban a reakció periodikus viselkedésű is lehet. Az előbb említett két reakciórendszerben a

periódushossz hőmérséklet-függésének részletes tanulmányozását követően sem találtam olyan kísérleti körülményeket, amelyek mellett hőmérséklet-kompenzáció jelentkezett volna.

Végül a régóta ismert oszcillációs Bray-reakciót vizsgáltam. Ezek a kísérletek gyorsan feltárták azokat a körülményeket, amelyek mellett a reakció periódusideje függetlenné vált a hőmérséklettől, illetve bizonyos kísérleti körülmények esetén a hőmérséklet emelésével a periódusidő akár nőtt is, ami a szokásos változással éppen ellentétes.

A dolgozat azonban nem csupán a hőmérséklet-kompenzációról szól. A már említett $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}$ reakcióban megfigyelt pH-oszcilláció amplitúdója messze meghaladja az eddig ismert oszcillátorok pH-amplitúdóját, hiszen elérhet 6-7 pH egységet is kedvező esetben. Az ilyen nagy amplitúdó azért különösen izgalmas, mert kedvező lehetőséget nyújt pH-érzékeny hidrogélek mechanikai mozgásának periodikus szabályozására. Ezek a hidrogélek ugyanis savas pH-tartományban összehúzódnak, míg lúgos pH értékek esetén eredeti térfogatuk többszörösére is megduzzadhatnak. Az ilyen típusú gélek egyre inkább az érdeklődés homlokterébe kerülnek, mint intelligens anyagok, amelyek jeleket érzékelő, továbbító és feldolgozó funkciókat láthatnak el. A periodikus reakció indukálta összehúzódás és kitágulás egy érdekes példa a kémiai reakció energiájának pici részben közvetlen mechanikai mozgássá való átalakítására. Ezért feltétlenül érdekesnek tűnt a nagy amplitúdójú oszcilláció részletes kísérleti feltárása.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Hőmérséklet-kompenzáció biológiai és kémiai rendszerekben

A hőmérsékletnek igen fontos szerepe van a kémiai reakciók kinetikájában, ami elsősorban annak a következménye, hogy az elemi reakciók sebessége minden esetben nő a hőmérséklet növekedésével. A biológiai és kémiai oszcillátorok végső soron egyaránt elemi lépésekből épülnek fel, tehát azt várhatjuk, hogy a környezet hőmérsékletének emelkedése bruttó hatásaként az oszcilláció gyorsul, a jellemző periódusidő csökken, illetve az amplitúdó is kisebb lesz. Ez az esetek túlnyomó többségében így is van, de vannak kivételek. Számos olyan fiziológiai oszcillátort ismernek, amelynek a periódusideje a környezet hőmérsékletváltozásaitól gyakorlatilag független. Így például a muslicák szaporodási ciklusában, a rovarok szárnycsapásainak frekvenciájában, a neurális oszcillátorok viselkedésében és számos más periodikus biológiai folyamatban találtak olyan fiziológiailag fontos hőmérséklet-tartományt, amelyen belül a vizsgált ritmus periódusideje állandónak mutatkozott. Természetesen a jelenség csak azokban a szervezetekben, rendszerekben igazán izgalmas a kutató szempontjából, amelyek hőmérséklete nem autonóm, hanem követi a környezet hőmérsékletének változásait. Abban az esetben, ha a vizsgált biológiai rendszer hőmérséklete állandó tud maradni, vagyis a benne működő belső szabályozás miatt nem kényszerül követni a környezeti változásokat (például melegvérűek), akkor a benne lévő ciklusok nyilvánvalóan nincsenek kitéve a hőmérséklet-változás hatásának, külön kompenzációs mechanizmus nélkül is állandó értéken marad a periódusidejük.

A biológiai ritmusok hőmérséklet-érzékenységének jellemzésére vezették be a Q_{10} empirikus faktort, amely két egymástól $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal eltérő hőmérsékleten mérhető frekvenciák (a periódusidő reciproka) hányadosaként

adható meg:

$$Q_{10} = \frac{f(T + 10^{\circ}C)}{f(T)} \quad (2.1.1.)$$

ahol f a frekvencia. Mivel nem mindig van lehetőség arra, hogy egymástól 10 °C-kal eltérő két hőmérsékleten mérjük a frekvenciát, a faktor számítására egy másik, általánosabb formulát is lehet használni, amely tetszőleges T értékek esetére adja meg a számítás módját:

$$Q_{10} = \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (2.1.2.)$$

Ugyanakkor a Q_{10} ismeretében az úgynevezett „látszólagos aktiválási energia” (E_a) is megadható, amelyet még Kőrös Endre vezetett be 1974-ben¹ a Belouszov-Zsabotyinszkij-reakció példáján az Arrhenius féle összefüggést alkalmazva az oszcillációs frekvencia hőmérséklet-függésének leírására. E szerint a „látszólagos aktiválási energia” empirikus értéke úgy határozható meg, hogy mérjük a frekvenciát különböző hőmérsékleteken, és a reciprok hőmérséklet függvényében ábrázoljuk a frekvencia logaritmusát. Az így kapott egyenes meredeksége adja meg a keresett értéket. Ennek megfelelően a Q_{10} segítségével az

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{10} \ln Q_{10} \quad (2.1.3.)$$

Az így meghatározható „látszólagos aktiválási energia” a mechanizmus pontos ismerete nélkül, nem ad közelebbi információt a rendszert alkotó elemi reakciók valódi aktiválási energiájára. A Q_{10} szokásos számértéke 2-4 között van, ami emlékeztet arra a tapasztalati összefüggésre, amely szerint a kémiai reakciók sebessége 10 °C hőmérséklet-növekedés hatására átlagosan 2-4-szeresére nő (Van't Hoff szabály). Az 1,0-hez közeli hányados (0,8-1,2) azt mutatja, hogy a vizsgált rendszer sikerrel tudja megtartani a frekvenciáját a hőmérséklet-változás ellenére is.

A periodikus dinamikai viselkedésű rendszerek azon képességét, hogy frekvenciájukat közel állandó értéken tudják tartani különböző hőmérsékleteken, hőmérséklet-kompenzációnak nevezzük. Bár ez a terminus technicus sokszor ellenérzést vált ki a magyar nyelvet igényesen használók körében, mégis talán indokolt elfogadni, hiszen nehéz volna másként fordítani a temperature-compensation angol nyelvű kifejezést, amit általánosan használnak erre a jelenségre.

A hőmérséklet-kompenzációt biológusok mutatták ki először: 1954-ben Pittendrigh² felfedezte, hogy a muslicák cirkadiális (körülbelül egy napos periódusú, circa=körülbelül, dian=nap) szaporodási ciklusának ritmusa gyakorlatilag egyforma periódusidővel jellemezhető igen különböző hőmérsékleteken. Ma már olyan sok esetben észlelték ezt a jelenséget, hogy a cirkadiális ritmusok egyik fontos és általános képességének tartják a hőmérséklet-kompenzációt. A Q_{10} érték 0,8-1,2 közé esik ezekben a cirkadiális oszcillátorokban, de vannak olyan szervezetek is, amelyeknél ez az érték majdnem pontosan 1,0. Újabban a legkülönbébb időskálán működő biológiai ritmusok körében találtak már hőmérséklet-kompenzációt. A skála az ezredmásodperces neurális oszcillátoroktól az infradiális (egy napnál hosszabb periódusú) folyamatokig terjed. Igaz, hogy a kapcsolódó vizsgálatok jobbára a cirkadiális ciklusok kutatására korlátozódnak. Igazán hatásos hőmérséklet-kompenzációt azok a biológiai rendszerek mutatnak, amelyek szélsőséges hőmérsékleti viszonyok mellett fejlődtek ki és működnek, míg abban a környezetben, ahol kicsi az időjárás változékonysága (trópusi környezet például), ritkának és gyengének mutatkozik ez a képesség. Tehát ebben a vonatkozásban is megfigyelhető a környezethez való alkalmazkodás, az adott külső körülmények közepette életképes szervezetek kiválasztódása és túlélése.

Régóta foglalkoztatja a kutatókat az az izgalmas kérdés, hogy vajon milyen mechanizmus útján jöhet létre a hőmérséklettől független periódusú

ritmus? Erre a kérdésre már több választ is megkíséreltek adni. Nagy a valószínűsége annak, hogy nem csak a javasolt mechanizmusok, hanem maga a valóság is sokféle. Tehát számos eltérő mód van arra, hogy egy rendszer hőmérséklettől független periódusokat hozzon létre.

Mint már korábban is utaltam rá a periodikus viselkedésű rendszereket alkotó elemi lépések, illetve a több lépéses komponens folyamatok is gyorsulnak a hőmérséklet növekedésével. Nincs olyan komponens reakció, amely lassulna. Ez a legfontosabb körülmény és nehézség is egyben, amit figyelembe kell venni a szabályozó mechanizmusra vonatkozó javaslat kidolgozásánál, hiszen a részfolyamatok gyorsulása várhatóan gyorsabbá teszi a teljes rendszerre vonatkozó bruttó változásokat, ezen belül csökkenti a ritmus periódusidejét is. Hogyan lehetséges az, hogy minden részfolyamat gyorsul a rendszerben, a periódusidő mégis állandó marad? Kézenfekvő, hogy állandó periódusidő csak úgy érhető el, ha van egy, vagy több olyan reakciólépés, amelyik gyorsulása csökkenti, és ezzel párhuzamosan a rendszer tartalmaz olyan részfolyamatot is, amelyik gyorsulása növeli a periódusidőt. A két ellentétes hatás optimális esetben kiegyensúlyozza egymást (antagonistic balance, ellentétesen kiegyensúlyozó hatás).

A témakörben nagy számban megjelenő dolgozat főként biológiai rendszerekkel foglalkozik, és csak kis hányadban fordít figyelmet a kémiai reakciókra. Munkám szempontjából különösen érdekesek a hőmérséklet-kompenzáció leírásával próbálkozó elméleti modellek, amelyek zömében ugyancsak biológiai ihletésűek. Peter Ruoff és munkatársai egy tanulmányban,³ foglalják össze a fontosabb modelleket. A következőkben ezeket mutatom be.

Hastings és Sweeney⁴ nevéhez fűződik az első elméleti megközelítés, amely az ellentétes hatású komponens folyamatok koncepcióján alapszik. Feltételezték egy B1 és egy B2 reakciót, amelyek egymással ellentétesen befolyásolják az oszcilláció periódusidejét. B1 reakció szabályozza a

periódusidőt, vagyis ha B1 gyorsul, akkor csökken a periódusidő, ha lassul nő. Ugyanakkor B2 termel egy olyan inhibitor, amely lassítja az B1-et. Ha a hőmérséklet nő mindkét reakció sebességi állandója nő. Azonban B1 sebessége a növekvő sebességi állandó ellenére sem biztos, hogy nő, mert B2-ben növekvő sebességgel keletkezik az inhibitor, ami éppen lassítja B1-t, vagyis kompenzálja a sebességi állandó növekedéséből adódó sebességnövekedést. Így az ellentétes hatások következtében a periódusidő változatlan maradhat az oszcilláció során.

A Pavlidis és Kauzman⁵ javasolt egy enzimkinetikai modellt cirkadiális ritmusokra, amely egy enzim aktiválását és inhibíálását tartalmazza. Tekintetbe veszi az aktiválás és az inhibíálás hőmérséklet-érzékenységét. A modell egy előegyensúlyból és az azt követő sebességmeghatározó lépésből áll:



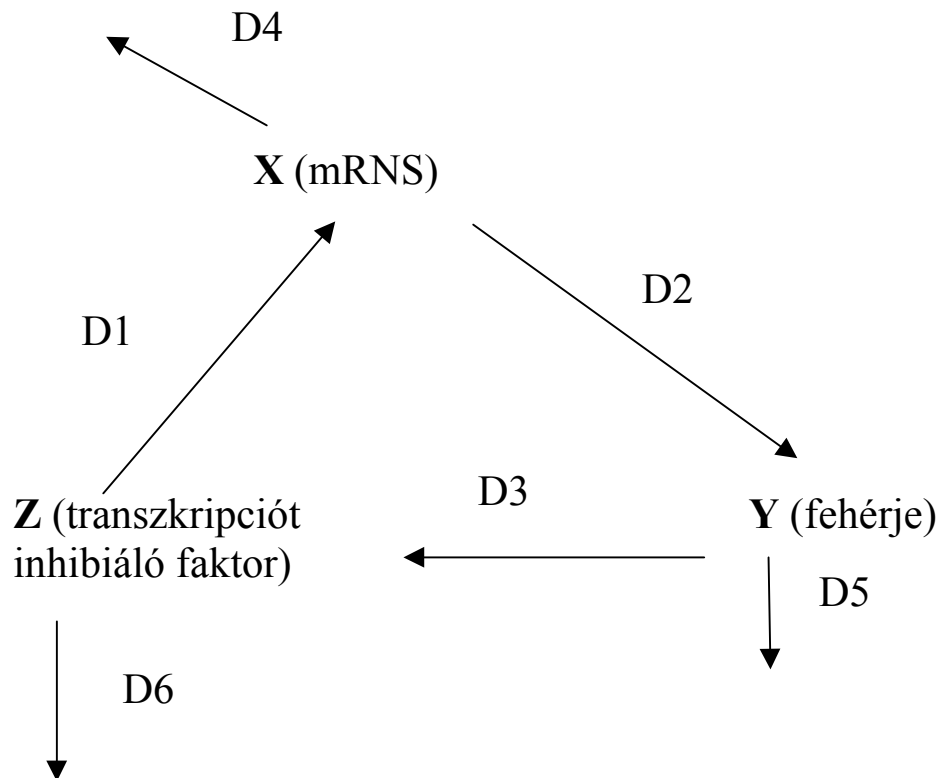
ahol E a katalizátorként szolgáló enzim, S a szubsztrátum, ES az átmenetileg képződő enzim-szubsztrátum komplex és P a képződő termék. A modell jól ismert az enzimkinetikában, azonban ennek alapján csak meglehetősen szigorú feltételek teljesülése esetén valósulhat meg a hőmérséklet-kompenzáció. Szükséges, hogy:

- i. a sebességi állandók egymáshoz mért arányai függetlenek legyenek a hőmérséklettől,
- ii. az enzim steady state koncentrációja és a megfelelő sebességi állandó szorzata szintén független kell legyen a hőmérséklettől,
- iii. valamint az egyedi sebességi állandók diffúzió kontrollált folyamatokhoz kell, hogy tartozzanak (vagyis kicsi legyen a hőmérséklet-függésük).

A modell alapján felírható az ismert Michaelis állandó ($K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$), amelynek értéke nő a hőmérséklet növelésével. Ez úgy lehetséges, hogy a számlálóban levő sebességi állandók összege nagyobb mértékben növekszik a hőmérséklettel, mint a nevezőben levő állandó. Mivel a számlálóban levő k_{-1} és k_2 az ES fogyását eredményező folyamatokhoz rendelt állandók, a nevezőben levő k_1 tartozik az ES keletkezését eredményező folyamathoz, a hőmérséklet növekedése végeredményben ES stacionárius koncentrációjának, a csökkenését okozza, ami a bruttó sebesség csökkenése irányába hat. Ugyanakkor k_2 értéke nő, aminek ellentétes a hatása, hiszen ez a sebességmeghatározó lépés állandója. A két ellentétes hatás kompenzálja egymást, így az eredő sebesség változatlan marad.

Lakin-Thomas és munkatársai⁶ az amplitúdó modellel magyarázzák a biológiai ciklusok hőmérséklet-függetlenségét. Az amplitúdó modell lényege, hogy változó amplitúdójú oszcilláció lehetőségét tételezi fel az adott rendszerben. A hőmérséklet növelésével növekszik az amplitúdó, de a periódusidő változatlan marad. A nagyobb amplitúdó azt jelenti, hogy egy cikluson belül a konverzió nagyobb mértékű, mint kisebb amplitúdó esetén. Tehát a bruttó reakció annak ellenére gyorsabbá válik, hogy a periódusidő változatlan marad. Ilyen amplitúdó-növekedést tapasztaltak a periódusidő állandósága mellett a Brüsszelátor⁷ és a Kauffman-Wille⁸ modellben. De konkrét biológiai rendszerben is tapasztaltak hasonló viselkedést.⁹

Ezek a modell alapú megközelítések megpróbálnak egyfajta általános kvalitatív képet alkotni a hőmérséklet-kompenzáció mechanisztikus hátteréről, azonban főként a részletes mechanizmusok hiányában nem tudnak a konkrét biológiai ritmusokra érvényes kvantitatív leírásokkal szolgálni, illetve modellszámításokkal sem igen tudják igazolni a hőmérséklet-kompenzációt.



2.1.1. ábra. Goodwin modell

Végül egy olyan régi modellt mutatnék be, amely kvantitatívebben próbálja meg leírni a hőmérséklet-kompenzált napi ritmusok dinamikai viselkedését. Több mint 30 évvel ezelőtt Goodwin dolgozta ki¹⁰ a negatív visszacsatolással működő oszcillációs modellt transzkripció-transzláció szekvenciára. A modell sémája a 2.1.1. ábrán látható, ahol D1 reakció jelenti a mRNS (X) képződését, D2 a fehérje (Y) képződése és D3 a transzkripció inhibitorának (Z) termelődése, D4, D5, D6 pedig degradálódási folyamatokat jelentenek. Ruoff és munkatársai több cikkben is foglalkoznak a Goodwin modell alapján végzett számításokkal.^{11,12} A modell jól szimulálja a cirkadiális ciklusokban tapasztalható hőmérséklet-kompenzációt, ha a hat komponens folyamatra a megfelelő aktiválási energia értékeket

feltételezték. Az oszcillációs modellrendszer csökkenő amplitúdókkal közelíti a stacionárius állapotot (szuperkritikus Hopf bifurkáció). Érdekesség, hogy még ennél a csillapódó oszcillációnál is tapasztaltak hőmérséklettől független periódust.

A három változóra felírt differenciálegyenletek a következők:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1}{Z^9 + 1} - k_4 X \quad (2.1.5.)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 X - k_5 Y \quad (2.1.6.)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3 Y - k_6 Z \quad (2.1.7.)$$

Az egyenletrendszerben a Z inhibitor koncentrációjának 9-ik hatványa szerepel, ami nem lehet valóságszerű. Emiatt számos kritika érte a modellt. A kritikák ellenére használják, mert jól lehet vele szimulálni a hőmérséklet-kompenzációt és egyéb kapcsolódó dinamikai sajátosságokat. Így például a periodikus hőmérséklet-változás perturbáló hatását is modellezték. Ha a perturbáció periódusideje egy kritikus érték alá csökkent, a szimulált ritmus nem tudta követni, és a perturbáció előtti periódusidő maradt meg. Ha a kritikus érték fölé növelték a hőmérséklet-változás periódusidejét, akkor a ciklus már követte a hőmérséklet-ingadozást, aminek hatására aperiodikussá vált az oszcilláció. Hasonlóan aperiodikussá vált a csillapított oszcilláció is. Ezeket a változásokat akár 1 °C-os amplitúdójú periodikus hőmérséklet-változtatás is előidézte. A perturbáció amplitúdójának növelése az oszcilláció amplitúdóját csökkentette. A hőmérséklet-impulzusokra bekövetkező fáziseltolódást is be lehetett mutatni ezzel a modellel, amely szintén jellemző a hőmérséklet-kompenzált biológiai ritmusokra.

Peter Ruoff periodikus kémiai folyamatok modelljeivel is megkísérelte szimulálni a hőmérséklet-kompenzációt. Egyebek között a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ)-reakció¹³ jól ismert Oregonátor¹⁴ modelljét használta erre

a célra. Ez a reakció nagyon sokrétű dinamikai viselkedést mutat, köztük számos olyat is, ami biológiai rendszerekre jellemző. Az Oregonátor modell a Field-Kőrös-Noyes mechanizmusból¹⁵ származik, ami a legelfogadottabb javaslat még ma is a BZ-reakcióra. Az Oregonátor a (2.1.8.-2.1.12.) reakciólépésekből épül fel:



ahol $A \equiv \text{BrO}_3^-$, $X \equiv \text{HBrO}_2$, $Y \equiv \text{Br}^-$, $Z \equiv 2\text{Ce(IV)}$, $P \equiv \text{HOBr}$ és f sztöchiometriai szám. A modellszámítások szerint az (2.1.9.) és (2.1.10.) komponens folyamatok sebességi együtthatóinak növelése a periódusidőt növeli, illetve az (2.1.8.), (2.1.11.) és (2.1.12.) reakciók sebességi együtthatóinak növelése a periódusidőt csökkenti. Minden reakciólépéshez egy megfelelően megválasztott, becsült aktiválási energia értéket rendelve, a két hatás ki is egyenlítheti egymást. A periódust növelő és csökkentő részfolyamatok ellentétesen kiegyensúlyozó hatása^{16,17} eredményeként teoretikusan tehát létrehozható a hőmérséklet-kompenzáció az Oregonátor modell alapján. A széleskörű kísérletek azt mutatták, hogy a BZ-reakció azonban a valóságban nem mutat hőmérséklet-kompenzációt. Sőt, a periódusidőnek erős hőmérséklet-függése van. A Kőrös Endre által bevezetett látszólagos aktiválási energia értéke 60-70 kJ/mol között van, amely jól egyezik a más kutatók által meghatározott kísérleti értékekkel.^{18,19} Ha a modellben szereplő minden komponens folyamat aktiválási energiáját 70 kJ/mol-nak vesszük, akkor a számítások alapján is jelentős frekvencia-növekedést tapasztalható a hőmérséklet növekedésével párhuzamosan: a Q_{10}

értéke 2,5-nek adódott. Természetesen a valóságban nem minden részfolyamat aktiválási energiája egyezik meg egymással. Mindenesetre a látszólagos aktiválási energia értéke alapján is sejthető, hogy a periódusidőt csökkentő reakciók hatása túlkompenzálja a periódust növelőkét. Ez az oka annak, hogy a BZ-reakciót különböző kísérleti körülményeknél megvizsgálva sem sikerült hőmérséklettől független periódusidőt találni.

Az Oregonátor modell mellett a Brüsszelátor²⁰, Goodwin és más kémiai modellekben végzett számításokkal Ruoff igazolta, hogy bármilyen kémiai oszcillátor modelljében lehetséges hőmérséklet-kompenzáció.⁷ A kémiai oszcillátorok ugyanis mindig tartalmaznak pozitív és negatív visszacsatolásokat. A pozitív visszacsatolásért felelős destabilizáló folyamat, vagy folyamatok sebességének növelése a frekvenciát növeli, a negatív visszacsatolást okozó stabilizáló reakciók pedig a frekvenciát csökkentik. Ez a két ellentétes hatás teszi lehetővé, hogy elméletileg minden kémiai periodikus folyamatban megvalósulhat egy adott hőmérséklet-tartományon belül a hőmérséklet-független periódus. Más szavakkal ezt úgyis megfogalmazhatjuk, hogy a hőmérséklet-kompenzáció mechanisztikus feltétele megvan minden reakciókinetikai oszcillátor modellben, azonban a szükséges parametrikus feltételek (aktiválási energiák megfelelő értékei) várhatóan nagyon ritkán teljesülnek. Ezért ritka a hőmérséklet-kompenzáció a kémiai oszcillációkban.

2.2. A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer

A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszert tanulmányoztam elsőként. Ezért először ennek az irodalmi előzményeit mutatom be. Az összetétel alapján látható, hogy a szulfition és a tioszulfátion hidrogén-peroxidos oxidációja megy végbe párhuzamosan. A H_2O_2 - SO_3^{2-} reakció fontos komponens folyamat számos pH-oszcillátorban. A H_2O_2 és $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ közötti reakcióról^{21,22} pedig már régóta ismert, hogy periodikus lefutású Cu^{2+} jelenlétében áramlásos

reaktorban. Nagy amplitúdójú pH-oszcillációt lehet mérni a reakció során. Nem csak áramlásos, de félig nyitott rendszerben is mutat oszcillációt, amikor nátrium-tioszulfát és nátrium-hidroxid híg vizes oldatát vezetik be hidrogén-peroxidot és rézionokat tartalmazó vizes oldatba. Adiabatus körülmények között a Cu^{2+} jelenléte nélkül is megfigyeltek termokinetikai oszcillációt nagy amplitúdójú hőmérséklet-változással. A reakcióhő okozta a hőmérséklet-változást, amely a szükséges kinetikai visszacsatolást szolgáltatta azzal, hogy a hőmérséklet növekedése növelte a kulcsszerepet játszó komponens folyamatok sebességét. Izoterm körülmények között, áramlásos reaktorban nemcsak egyszerű, hanem komplex oszcillációkat is mértek. Komplex oszcillációk alatt a két vagy több eltérő amplitúdójú csúcsokból álló periódusokat mutató oszcillációkat értem. Egyszerű nagy amplitúdójú, kis frekvenciájú oszcilláció és egyszerű kis amplitúdójú, nagy frekvenciájú oszcilláció egyaránt megfigyelhető. Kaotikus viselkedést azonban nem tapasztaltak. Kurin-Csörgei és munkatársai kidolgoztak egy modellt²³, amely jól leírta a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-Cu}^{2+}$ -rendszerben az oszcillációt félig nyitott és áramlásos reaktorban (CSTR-ben). A bistabilitást és a komplex oszcillációkat is tudta szimulálni. A modell figyelembe veszi a tioszulfátióknak azt a sajátosságát, hogy részlegesen oxidálódhat viszonylag stabil köztitermékekké, illetve szulfátióknak. A modell további elemzéséből az is látható volt, hogy elméleti lehetőség van arra, hogy káosz alakuljon ki a rendszerben, ha a parametrikus feltételek is kedvezővé válnak. A számítások alapján arra lehetett következtetni, hogy a köztitermékként keletkező szulfitió fontos szerepet játszik a káosz kialakulásában. Ebből kiindulva Rábai és munkatársai²⁴ összeállították a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszert, amely Cu^{2+} katalizátor nélkül is oszcillációt, komplex oszcillációt, illetve káoszt is létre tud hozni optimális kísérleti körülmények esetén. A hidrogén-peroxid kis feleslege a redukáló részecskékhez képest fontos, illetve a tioszulfátióknak a kis mértékű feleslege a szulfitióknak és hidrogénionok koncentrációjához

képest szintén elengedhetetlen. Az áramlási sebességet alkalmazva bifurkációs paraméterként, jól nyomon követhető a változatos dinamikai viselkedés, amely a reakciórendszert jellemezi. A 2.2.1. ábrán megfigyelhető, hogy az áramlási sebességet csökkentve a nagy frekvenciájú oszcilláció, hogyan alakul át periódus-2 állapoton, kaotikus tartományon és "bursting" típusú oszcilláción keresztül kis frekvenciájú és nagy amplitúdójú oszcillációvá.

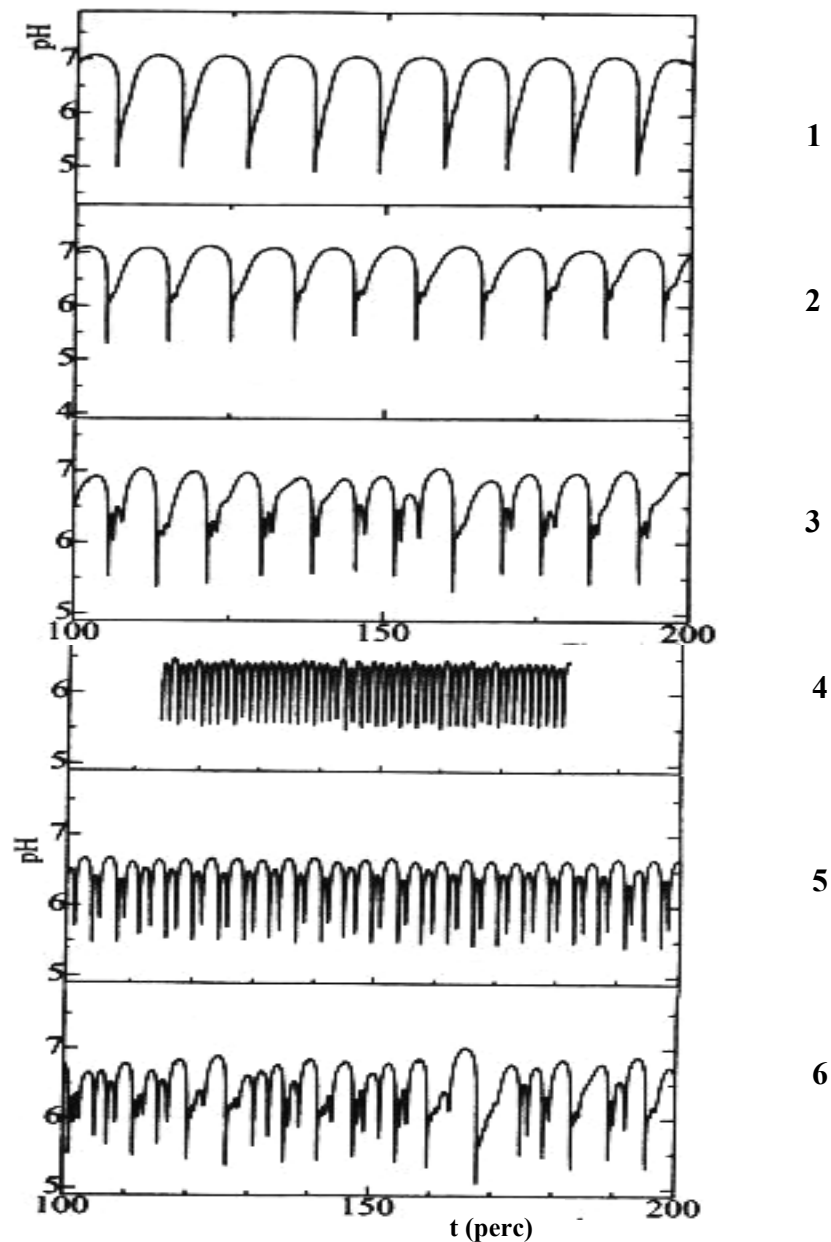
A javasolt modell jól visszaadja a kísérleti viselkedést, és jól mutatja azt is, hogy két nagyon eltérő frekvenciájú oszcilláció van a rendszerben. Ezek csatolódása hozza létre a megfigyelt bonyolult dinamikai viselkedést, komplex oszcillációkat, káoszt. A számított görbékkel szimulálni lehetett az áramlási sebesség változásának hatását is. A részletes modellt a következő táblázat tartalmazza. Megállapították azt is, hogy mely reakciók hozzák létre a két különböző frekvenciájú oszcillációt.

2.2.1. táblázat A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ CSTR-rendszer részletes mechanizmusa:

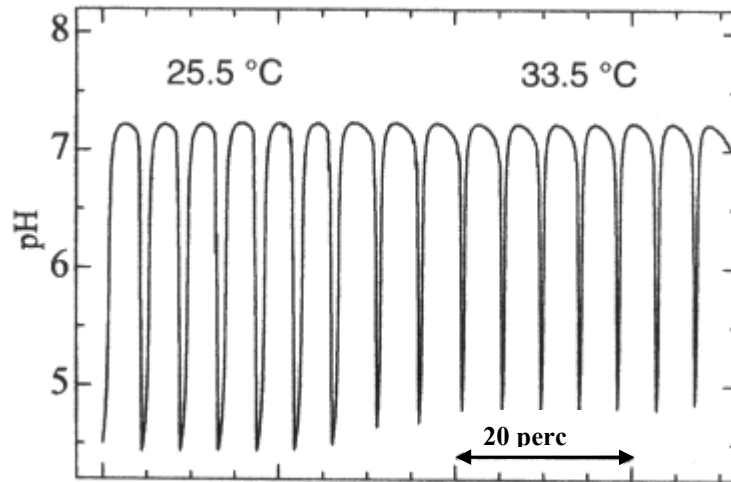
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$	M1, M-1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOS}_2\text{O}_3^- \rightarrow 2\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	M2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	M3
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	M4, M-4
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	M5
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	M5'
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	M6, M-6
$\text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	M7, M-7

A reakciórendszer sokszínűségét mutatja, hogy teljesen más koncentrációviszonyok esetén hőmérséklet-kompenzáció is megfigyelhető²⁵. Ez a rendszer szolgáltatja az első kísérleti bizonyítékot arra, hogy hőmérséklettől független periódus egy kémiai oszcillátorban is lehetséges.

Mivel itt mások voltak a kezdeti koncentrációk az oszcilláció hőmérséklet-tartománya jóval szűkebb, nem haladja meg a $8\text{-}10^{\circ}\text{C}$ -t.



2.2.1. ábra. Az áramlási sebesség változtatásának hatása a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ CSTR-rendszerben, ahol $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0097\text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,0025\text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,0010\text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0048\text{ M}$; $T = 20^{\circ}\text{C}$; $k_{01} = 4,69 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; $k_{02} = 5,03 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; $k_{03} = 5,24 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; $k_{04} = 7,39 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; $k_{05} = 5,89 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; $k_{06} = 5,51 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$.



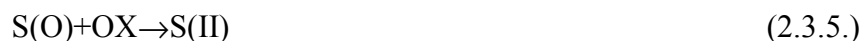
2.2.2. ábra. A hőmérséklet-kompenzáció megvalósulása a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -CSTR rendszerben, ahol $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0135 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,0020 \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,0050 \text{ M}$; $k_0 = 3,60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $25,5$ illetve $33,5$ °C-on az átlagos periódusidők $4,45$ perc és $4,41$ perc.

A 2.2.2. ábrán egy ilyen kísérleti görbesorozat látható, ahol a $25,5$ és a $33,5$ °C-on mért görbék periódusideje közelítőleg ugyanaz, csak az amplitúdó változik. Tehát a periódusidő csak 8 °C tartományon belül állandó. Zárt reaktorban is végeztek kísérleteket, ahol a pH-idő görbén egy gyors csökkenést követően egy S-alakú emelkedő szakaszt lehetett megfigyelni. Adott kezdeti koncentrációk esetén, különböző hőmérsékleteken meghatározták az indukciós időt az S-alakú görbe nagy meredekségű szakaszának extrapolálásával az idő tengelyre. Az indukciós időt a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva meghatároztak egy látszólagos aktiválási energiát, amely $67,0 \text{ kJ/mol}$ -nak adódott. Ez azt mutatta, hogy nem a reakciórendszer szokatlanul kis hőmérséklet-érzékenységéből adódik a hőmérséklet-kompenzáció a CSTR-rendszerben. Egy speciális szabályozó mechanizmus lehet felelős a jelenségért.

Az előbbieken már bemutatott modell segítségével értelmezni tudták a hőmérséklet-kompenzációt a megfelelő aktiválási energia értékeket feltételezve az egyes részfolyamatokra.

2.3. A ditionition bomlása

Számos olyan oszcillációs reakció létezik, amely valamilyen kénvegyület és egy oxidálószer között játszódik le. Ez a kísérleti megfigyelés inspirálta, hogy egy általános modellt írjanak fel²⁶ erre a reakciócsaládra, amely különböző oxidálószeres és a kén -2-es oxidációs állapotú vegyületei közötti oszcillációs reakciók dinamikáját szimulálja. Ezek az oszcillációs reakciók általában pH-szabályozottak, tehát nagy amplitúdójú pH-változások idézik elő a szükséges visszacsatolásokat. Ezt tükrözi a modell is, amely a (2.3.1.-2.3.14.) lépésekből épül fel:



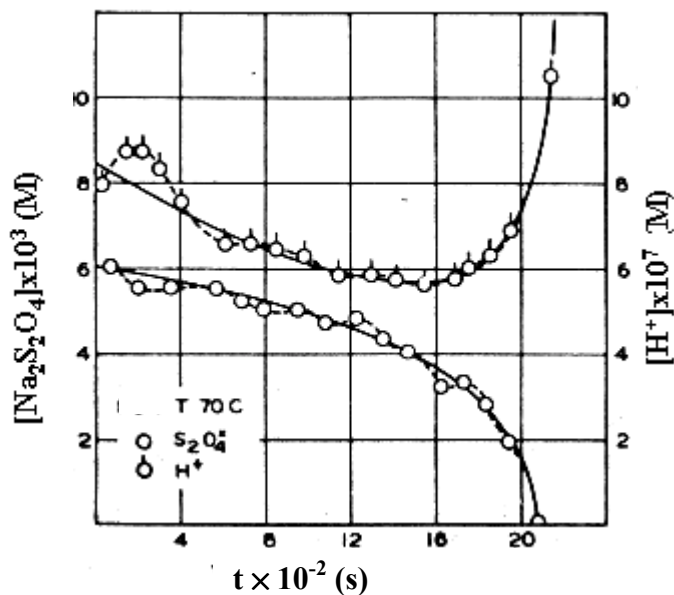
A reakciósor mutatja, hogyan halad a -2 állapotú kén a különböző oxidációs állapotokon keresztül egészen +6-ig. Világosan látható a H^+ és a OH^- kitüntetett szerepe. Meg kell jegyezni, hogy ez a modell nagyon hasonlít $H_2O_2-S^{2-}$ rendszer leírására javasolt modellhez.²⁷

Az általános modell azt sugallja, hogy mindenképpen szükséges az oxidálószer jelenléte az oszcilláció kialakulásához. Azonban jóval korábban Rinker és munkatársai²⁸ egyetlen kénvegyület vizes oldatának termikus bomlásakor oszcillációt tapasztaltak statikus reaktorban. Ez a vegyület a ditionition volt. 60, 70 és 80 °C-on vizes közegben pufferrelt és nem pufferelt rendszerben vizsgálták a ditionition bomlását. A pH-t mérték az idő függvényében, valamint a $S_2O_4^{2-}$ koncentrációját határozták meg úgy, hogy különböző időpontokban mintát vettek a reakcióelegyből és megtitrálták.²⁹ Ez a klasszikus koncentráció-meghatározási módszer nagyban csökkenti a mérés pontosságát. A ditionition bomlása során mindig egy lassú csökkenő szakaszt egy gyors csökkenő szakasz követett. 60 és 70 °C-on mértek oszcillációt a ditionition, valamint a hidrogénion koncentrációjában pufferelt és nem pufferelt közegben. A változás a ditionition esetében a 2×10^{-3} mol/dm³ értéket, a hidrogénion esetében pedig 4×10^{-7} mol/dm³-t nem haladta meg. A változás mértéke tehát nagyon kicsi.

A 2.3.1. ábrán látható a ditionition bomlásakor tapasztalt oszcilláció. A termékek reakcióelegyhez való hozzáadásának hatását is megvizsgálták. A HSO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} hozzáadásával nem tapasztaltak változást a ditionition bomlásában. A kísérletek során néhányszor fehér színű opálosodás megjelenését, majd eltűnését tapasztalták a reakció lejátszódása alatt. Az opálosodást a kén átmeneti képződésének tulajdonították, és a termék-analízis kimutatta, hogy képződött is kis mennyiségben kén. A fő termékek a hidrogén-szulfit- és a tioszulfátionok voltak, és a bomlás korábban már megadott³⁰ bruttó egyenlete savas közegben:



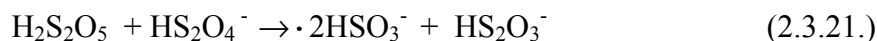
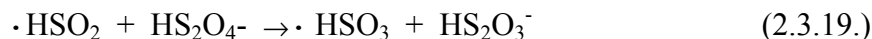
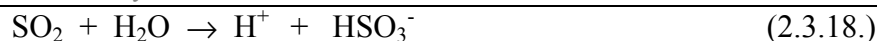
Egy egyszerű mechanizmust is javasoltak a ditionion bomlására, amely azonban az észlelt oszcillációt nem tudta megmagyarázni.



2.3.1.ábra. A nem pufferelt rendszerben 70 °C-on a ditionion bomlásakor a ditionion és a hidrogénion koncentrációjának periodikusnak mondott változása.

Bischoff és Mason³¹ szintén javasoltak egy modellt. Feltételezték, hogy két autokatalitikusan képződő közttermék kell az oszcilláció kialakulásához, továbbá az egyik közttermék reverzibilisen kell képződjön a ditionionból. Egy a Lotka-Volterra modellhez³² hasonló modellt írtak fel. Nem adták meg, hogy milyen kémiai anyagoknak felelnek meg a feltételezett közttermékek. Számításokkal csillapított oszcillációs görbéket kaptak a kiindulási anyag koncentrációjának időbeli változására. Depoy és Mason³³ már egy mechanizmust is megadott, amely alapján felírt Lotka modellhez³⁴ nagyon hasonló modellel tudtak számolni oszcillációs görbéket:





A modellben a gyökök képződésének fontos szerepe van, az autokatalizátor pedig a hidrogén-szulfít-gyök. A számítások eredményeként kapott görbén három periódus is megfigyelhető közel azonos amplitúdóval eltérően a kísérletektől, ahol az amplitúdó nagymértékben változott.

Burlamacchi és munkatársai³⁵ a ditionion termikus bomlását EPR technikával követték, felhasználva, hogy a ditionion a következő egyensúlyi folyamatban vesz részt:



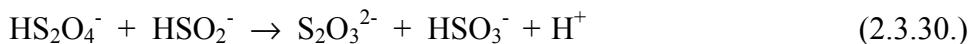
A ditionion bomlása során gyakorlatilag a paramágneses tulajdonságú $\cdot\text{SO}_2^-$ koncentráció-változását követték nyomon folyamatosan. Oszcillációt nem tapasztaltak. Szerintük a bomlás két különböző reakcióra bontható. Az első egy hidrogén-szulfít-ionra autokatalitikus reakció. A második pedig sokkal gyorsabb, mint az első. Egy indukciós periódus után jelentkezik és befejeződik mielőtt számottevő bomlási termék képződne. Egy mechanizmust is megadtak az autokatalitikus reakcióra:



A termékek között van a HSO_3^- , valamint a sebességi egyenletben is szerepel a koncentrációja, ezért autokatalitikus a reakció erre az ionra nézve.

Lem és Wayman^{36,37,38,39} a ditionion bomlását savas közegben vizsgálták polarográfiás módszerrel, és több cikkben közölték ezzel kapcsolatos eredményeiket. Ők sem láttak periodikus kinetikát a ditionion bomlásakor, bár a folyamat autokatalitikus jellege egyértelműen kimutatható

volt. A lehetséges bomlástermékek közül a szulfidionoknak volt jelentős katalitikus hatása a reakciósebességre, a tioszulfátionok és a szulfitionok viszont nem befolyásolták észrevehető mértékben a sebességet. Nem csak a nátrium-ditionit, hanem a cink-ditionit bomlását is vizsgálták, amely sokkal stabilabb vizes oldatban és kevésbé érzékeny a hidrogénion-koncentrációra. A nátrium-ditionit bomlását a pH csökkentése gyorsította, míg az In^{3+} , Cd^{2+} és a Zn^{2+} hozzáadása lassította, mivel a fémionok az oldatban jelenlévő szulfidionokkal csapadékot képeztek és így meggátolták a szulfidionok katalitikus hatásának kialakulását. Részletes mechanizmust is közöltek a nátrium-ditionit szobahőmérsékleten, savas közegben végbemenő bomlására:

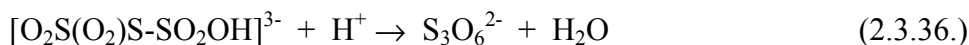


A friss vizes oldatban a ditionit a domináns részecske, de ezen a pH-értéken már kis mennyiségben jelen van a protonált formája is. Kimutatták, hogy az erősen savas közegben a kén-dioxid képződés sem elhanyagolható a ditionit bomlásakor.⁴⁰ A (2.3.30.) reakció pedig összhangban van azzal, hogy az indukciós periódus alatt a pH kis mértékben csökkent. A szulfoxilátion köztitermék képződését már korábban megállapították.⁴¹ A (2.3.30.) reakció lassú, ha nincs jelen H_2S vagy kolloid kén. A (2.3.31.), (2.3.32.) és (2.3.33.) reakciók a hidrogéniont fogyasztják, hasonlóan a kísérleteknél tapasztaltakhoz, ahol nőtt a pH a bomlás gyors szakaszában. A kénhidrogén és a kolloidális kén katalitikus hatása valószínűleg annak köszönhető, hogy elektronakceptor tulajdonságú és elősegíti a szulfoxilátgyök

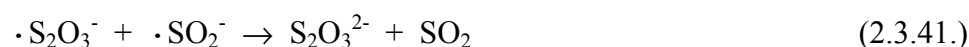
képződését, amely reakciója sokkal gyorsabb a protonált ditionionnál. A bruttó reakció sebességi egyenletét a következő alakban adták meg:

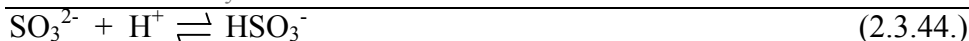
$$-\frac{d[S_2O_4^{2-}]}{dt} = k_4[H^+][S_2O_4^{2-}] + k_5[H^+][S_2O_4^{2-}][HSO_2^-] \quad (2.3.34.)$$

Holman és Bennett⁴² szintén foglalkoztak a nátrium-ditionit bomlásával anaerob körülmények között. FTIR spektrumok elemzésével gyűjtöttek kinetikai adatokat a bomlásról. Közepesen savas közegben és széles hőmérséklet-tartományban (42-88 °C) végezték a kísérleteket. Hét IR aktív részecskét tudtak mérni folyamatosan, amelyek a következők: $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- , $S_3O_6^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} . A kísérleti adatok elemzése alapján úgy gondolták, hogy három különálló bruttó reakción keresztül játszódik le a bomlás. Két összetett reakció egyszerre és egymással versengve megy végbe, amelyek nagy szulfition koncentrációnál dominánsak. Az elsőben csak heterolitikus, a másodikban pedig csak homolitikus kötéshasadás történik. Az első reakciócsoport termeli a tritionát aniont, amely kulcsreaktáns a második reakciócsoportban. A harmadik kis hidrogén-szulfit-ion koncentrációknál válik fontossá. Az első összetett reakció, amely gyakorlatilag a tritionátion képződése, a következő reakciólépésekből áll:



A sebességmeghatározó lépés a két anion ütközése, a második részfolyamat pedig nagyon gyors. A reakciósebesség tehát nem függ a hidrogénion-koncentrációtól. A második bruttó reakció a (2.3.36.-2.3.44.) komponens folyamatokból épül fel:





A sebességmeghatározó lépés ebben az esetben a (2.3.40.) reakciólépés, és a bruttó reakció sebességi egyenletét ez alapján adták meg, kifejezve az egyes részecskéket az egyensúlyi állandók segítségével:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}{dt} = -k_a K_1^{1/2} K_2 [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]^{1/2} [\text{HSO}_3^-] [\text{S}_3\text{O}_6^{2-}] \quad (2.3.45.)$$

Végül a harmadik reakciósor a következő:



A reakció sebessége egyenesen arányos a ditionition és a hidrogén-szulfit-ion koncentrációjával, mivel itt a leglassúbb részfolyamat a (2.3.46.) reakció. Ugyanakkor ennek a reakciólépésnek a visszafelé lejátszódó folyamata is jelentőssé válhat, ami nagy hidrogén-szulfit-ion koncentrációnál meggátolja, hogy ezek a reakciók lejátszódjanak. A (2.3.48.)-at követi egy gyors, autokatalitikus reakció is, de a szerzők erre nem tudtak magyarázatot adni. Ennek a felderítése még további vizsgálatokat igényel.

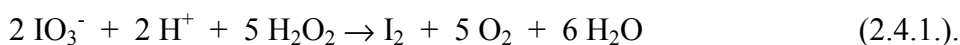
Látható tehát, hogy csak egyetlen laboratóriumban találták periodikusnak a ditionition termikus bomlását, ráadásul ezeket a méréseket nem folyamatos technikával végezték el, hanem különböző időpontokban vett minták megtitrálásával, ami miatt kétségek merülhetnek fel az itt talált kinetikai görbék periodikus jellegének valódi kémiai eredetét érintően. A kétségeket erősíti, hogy más kutatók, akik folyamatos mérési módszereket használtak, csupán autokatalitikus reakcióról számoltak be, periodikus folyamatot nem említettek. A bomlásra többféle mechanizmust is megadtak, de azok a mechanizmusok, amelyeket periodikus viselkedés leírására fejlesztettek ki, valószínűleg nem tükrözik a valós reagáló rendszerben lejátszódó folyamatokat.

2.4. A Bray-reakció

A jodátion katalizálta hidrogén-peroxid bomlásakor észlelhető oszcillációt Bray⁴³ fedezte fel. Liebhafsky is számos fontos részletet tisztázott a reakcióval kapcsolatban, ezért Bray-Liebhafsky-rendszernek is szokták nevezni. Sokáig nem került azonban az érdeklődés középpontjába, mivel úgy gondolták, hogy zárt rendszerben nem létezhet oszcilláció, mert az ellentmond a termodinamika II. főtételeinek. S így feltételezték, hogy a Bray-reakcióban heterogén folyamatok játszanak kulcsszerepet a periodikus viselkedés kialakulásában.^{44,45} A BZ-reakciók megismerését követően⁴⁶, azonban sok kutató "fedezte fel" újra a közleményeket. Itt csak azokat a közleményeket ismertetem, amelyek fontos szerepet játszottak kutatásaim szempontjából.

A nagy számú cikk és tanulmány ellenére a Bray-reakcióban még számos tisztázatlan kérdés maradt. A hőmérséklet hatását az oszcillációra először maga Bray vizsgálta, aki megállapította, hogy az oszcilláció periódusideje az általa alkalmazott kísérleti körülmények esetén szobahőmérsékleten néhány nap is lehet, 60 °C-on pedig perces nagyságrendű.^{43,47} Jóval később egy belgrádi kutatócsoport szintén tanulmányozta a hőmérséklet hatását.⁴⁸ Az oszcillációt különböző hőmérsékleteken (50,0 és 59,1 °C-os hőmérséklet-tartományban) és különböző hidrogén-peroxid koncentrációknál követték. A bruttó reakciót elsőrendűnek tekintették, és szerintük csak a hidrogén-peroxid koncentrációja határozza meg a sebességét. Zárt reaktort használtak, és az oszcilláció lecsengéséig eltelt időket mérték a kiindulási hidrogén-peroxid koncentráció logaritmusában függvényében. Ezeket ábrázolva egyeneseket kaptak, amelyek meredeksége adta meg a bruttó sebességi együtthatókat különböző hőmérsékletekre. Az így kapott adatokat az Arrhenius összefüggés alapján ábrázolták és 79 kJ/mol aktiválási energia értéket kaptak a folyamatra, ami azt

mutatja, hogy a periódusidő nagymértékben csökken a hőmérséklet növelésével. Néhány évvel később Kőrös Endrével együttműködve az aktiválási energia meghatározására öt másik módszert is bemutattak.⁴⁹ Az első meghatározási módszer lényege, hogy egy átlagos periódusidőt határoztak meg minden vizsgált hőmérsékleten, ezután a periódusidők reciprokát a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolták, és a kapott egyenes meredekségéből 31 kJ/mol aktiválási energiát kaptak. A második módszernél a preoszcillációs szakasz, vagyis a reaktánsok összekeverésétől az oszcilláció megindulásáig eltelt idő reciprokának segítségével adták meg az aktiválási energiát, amely 34 kJ/mol-nak adódott. A harmadik meghatározásnál az oszcillációs maximumok csökkenésének a mértékét adták meg különböző hőmérsékleteken és ugyanúgy az Arrhenius egyenletet felhasználva 35 kJ/mol-t kaptak.⁵⁰ Egy teljesen hasonló módszerrel, csak az oszcillációs minimumok csökkenését kihasználva az aktiválási energiára ugyanakkor 75 kJ/mol-t kaptak. Az ötödik módszer pedig azon alapszik, hogy az oszcillációk számának reciprokát ábrázolva a hőmérséklet reciprokának függvényében szintén megadható egy aktiválási energia, amely 77 kJ/mol.⁵¹ Megemlítik még az előbbieken már leírt aktiválási energia megadási módszert is. A két teljesen eltérő aktiválási energiát annak tulajdonították, hogy a rendszer az első három esetben redukciós szakaszban van és ez az összetett reakció játszódik le:

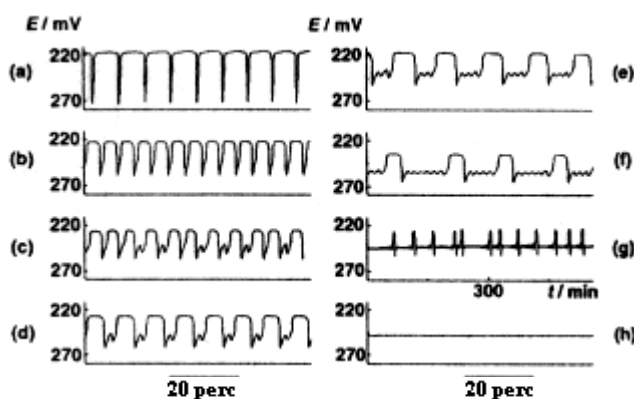


A nagy aktiválási energia esetén pedig a következő folyamat a meghatározó:



A közelmúltban jelent meg egy cikk⁵², amelyben részletesen tanulmányozták a reakciórendszer dinamikáját áramlásos reaktorban. CSTR-ben korábban csak nagyon kevés vizsgálatot végeztek.^{53,54,55} Az áramlásos reaktor alkalmazása lehetővé tette számos olyan dinamikai viselkedés vizsgálatát, amely statikus reaktorokban nem lehetséges, s így sikerült ennek a

rendszernek a dinamikáját részleteiben is feltárni. Megvizsgálták az áramlási sebesség, a hőmérséklet és a kiindulási koncentrációk változtatásának hatását. Ezeknek a paramétereknek a változtatásával egy kritikus értéket elérve a rendszer stacionárius állapotból oszcillációs állapotba ment át. Ezt a pontot nevezzük bifurkációs pontnak, amelynek több típusát figyelték meg. Szuperkritikus Hopf, kancsófül, nyereghurok és nyeregsomóhurok bifurkációkat egyaránt észleltek. A savas közeg biztosítására kénsavat használtak, a Pt-elektrodpotenciált mérték az idő függvényében és ezeket az elsődleges adatokat elemezték.



2.4.1. ábra. A hőmérséklet-változás hatása a Bray-reakcióban. A kísérleti körülmények: $[H_2O_2]_0 = 0.155 \text{ M}$; $[KIO_3] = 0,0474 \text{ M}$; $[H_2SO_4]_0 = 0,479 \text{ M}$; $k_0 = 3,24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ és a keverési sebesség 900 rpm. (a) $T = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$ nagy amplitúdójú oszcilláció; (b) $T = 52,8 \text{ }^\circ\text{C}$ rövidebb periódusidejű oszcilláció; (c) $T = 50,3 \text{ }^\circ\text{C}$ káosz; (d) $T = 49,8 \text{ }^\circ\text{C}$ komplex oszcilláció; (e) $T = 49,3 \text{ }^\circ\text{C}$ káosz; (f) $T = 48,8 \text{ }^\circ\text{C}$ káosz; (g) $T = 47,8 \text{ }^\circ\text{C}$ káosz; (h) $T = 47,6 \text{ }^\circ\text{C}$ stacionárius állapot.

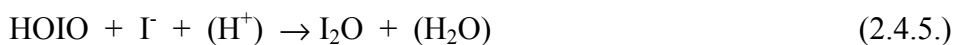
A dinamikai viselkedés igen bonyolult volt és a hőmérséklet változtatásával például egyszerű oszcillációból komplex oszcillációkon keresztül kaotikus viselkedés is kialakult, valamint bistabilitást is megfigyeltek. A különböző hőmérsékleteken felvett oszcillációs görbéknél azonos kiindulási koncentrációk és áramlási sebesség esetén a periódusidő és az amplitúdó nőtt

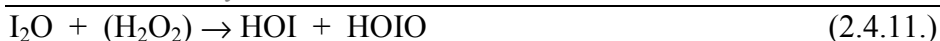
a hőmérséklet növelésével, amely teljesen ellentétes a kémiai oszcillátorok szokásos viselkedésével. A szerzők nem elemzik ezt a megfigyelést.

Összesen 15 bifurkációs pontot határoztak meg szisztematikusan változtatva az előbb említett kísérleti paramétereket. A kísérletek mellett ugyanakkor modellszámításokat nem végeztek. Nem nézték meg, hogy a számításokkal vajon sikerül-e a kísérleti eredményeket szimulálni.

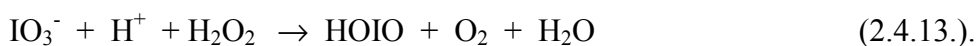
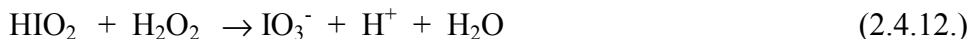
A Bray-reakciót tömegspektrometriás módszerrel is tanulmányozták⁵⁶. Az O₂, HIO₂, HIO és I₂ részecskéket tudták tömegspektrometriásan követni. Argon gáz buborékoltatásával a reakcióelegyben elősegítették az oxigén eltávozását, ami módosította az oszcillációt, míg az oxigén atmoszféra alkalmazása teljesen leállította az oszcillációt. Ugyanakkor a keverési sebesség változtatása is befolyásolta a rendszer dinamikáját: keverési sebesség növelésével a periodikus viselkedés szintén megszűnt. A hőmérséklet növelésének hatására itt is a periódusidő növekedését tapasztalták. A preoszcillációs szakasz hossza a hőmérséklet növelésével csökkent.

A kísérletek mellett nagyon sok modellszámítást is végeztek. A reakciórendszer mechanizmusa annak ellenére, hogy mindössze jodátiont, hidrogén-peroxidot és kénsavat vagy esetleg perklórsavat tartalmaz, nagyon bonyolult. Ez a bonyolultság annak köszönhető, hogy a jódnak nagyon sok oxidációs állapotú vegyülete stabilis és képződhet ebben a rendszerben. Ezért ma sem tisztázott minden részletében a Bray-reakció mechanizmusa. Schmitz közölt egy meglehetősen egyszerű modellt 1987-ben,⁵⁷ amelyet kisebb-nagyobb módosításokkal napjainkig használnak:

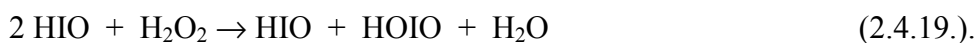
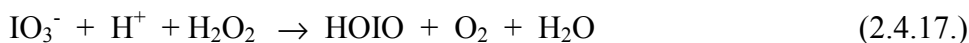
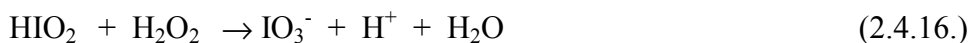
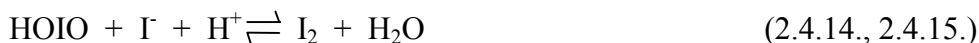




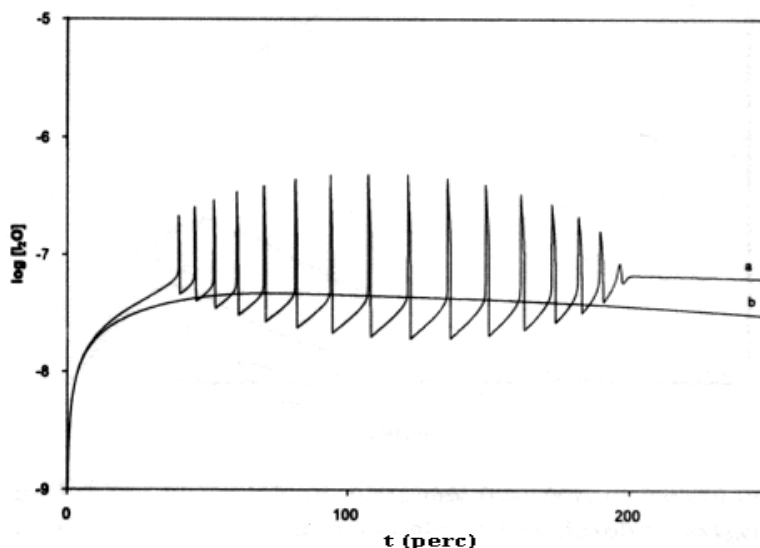
A jód +1-es oxidációs állapotban kétféle vegyületben szerepel: a I_2O formában, amely a hidrogén-peroxidot redukálja, a HOI pedig oxidálja. A zárójelben lévő részecskék koncentrációját állandónak tekintve egy ötváltozós modellt kapunk, amit Schmitz Braylator-nak nevezett el. A számításokkal statikus és áramlásos reaktorban egyaránt képesek modellezni a periodikus viselkedést. Habár a modell nem tartalmaz közvetlen autokatalitikus lépést a (2.4.5.), a (2.4.6.) és a (2.4.10.) részfolyamatok összegzéséből látható, hogy a ciklus elején egy jodidionból indulunk ki, de a végén két jodidiont kapunk, tehát a jodidionra autokatalitikus a folyamat. Később a modellt úgy módosították,^{58,59} hogy két új részfolyamatot vettek fel az előzőleg felírt modellhez, azért hogy a kísérleti viselkedést jobban leírja:



Az előbb említett modellben problémát jelent, hogy a I_2O -nak kulcsszerepe van, ugyanakkor sosem tudták bizonyítani kísérletileg, hogy ez a részecske ebben a rendszerben jelentős mennyiségben van jelen. Ezért megpróbálták kihagyni a modellből, és más komponens folyamatokat írni a helyére.⁶⁰ Részletesen lépésről lépésre haladva megvizsgálták az előző modellt, és a (2.4.5.), (2.2.6.) és (2.4.11.) részfolyamatok helyébe írtak be két új folyamatot. Így a modell a következőképpen módosult:



A számítások azt mutatták, hogy a periodikus viselkedés megmaradt a redukált modellben is.



2.4.2. ábra. A modellszámítások eredményeként kapott görbék. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,32 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3] = 0,36 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,10 \text{ M}$. A b esetben a jód eltávozását a reakciórendszerből olyan gyorsnak vették, hogy az oszcilláció megszűnt.

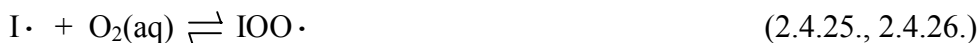
Megfigyelték, hogy az oszcilláció módosul, ha a reaktor légtere zárt és így csak lassabban tud távozni az oxigén, amely magával viszi a rendszerből a képződő elemi jódot. Ugyanakkor, ha valamilyen inert gáz reakcióelegybe való buborékoltatásával elősegítették az oxigén eltávozását, vele együtt a jódét a periódusidő megnövekedett. Ezért a Braylator modell módosított változatához két egyszerű fizikai folyamatot vettek fel:



A számolt görbék az előbb említett kísérleti viselkedést jól visszaadták.

Treindl és Noyes⁶² az eddigiektől teljesen eltérő mechanizmus alapján magyarázták a Bray reakcióban lejátszódó oszcillációt. Ők egy olyan mechanizmust adtak meg, amely gyököket is tartalmaz, bár már korábban is

voltak próbálkozások gyökös mechanizmus felállítására. Az a modell viszont csak akkor mutatott periodikus viselkedést, ha a hidrogén-peroxid koncentrációját állandónak vették.⁶³ A gyökök képződése mellett az oxigén gáz eltávozásának is fontos szerepet tulajdonítottak, mivel a kísérleteik során megfigyelték, hogy a túl nagy keverési sebesség inhibálta az oszcillációt. A tíz lépésből álló mechanizmusuk a következő volt:



Tehát feltételezték, hogy a H_2O_2 -t csak a HOI oxidálhatja a (2.4.10.) részfolyamat szerint. A I_2 -t pedig csak az oxigén képes oxidálni és nem a hidrogén-peroxid, amely csak egyetlen jódvegyület, a jodidion oxidálására képes. Az oxigén eltávozásának szerintük azért van fontos szerepe, mert a rendszer stacionárius állapotával csatolódva létrehozza a megfelelő instabilitást, ami oszcillációt eredményezhet. A számítások eredményeiről viszont ábrákat nem közöltek. Ugyanezt a modellt használták fel későbbi számításokban⁶⁴, annyiban módosítva, hogy csak I_2 és az O_2 koncentrációja változó a modellben, a többi komponens koncentrációját állandó értéken tartották, ami a valódi reagáló rendszerben teljesen valószínűtlen.

A Bray-reakcióban a hőmérséklet hatását tehát néhány cikkben már tanulmányozták, ugyanakkor ellentmondások vannak a kísérleti

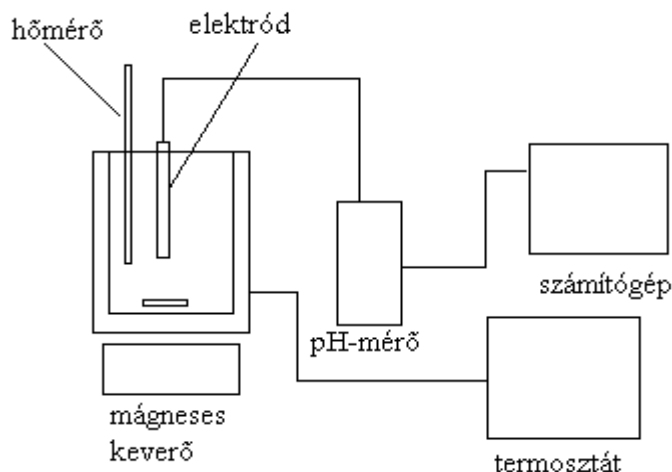
eredményekben. Hiszen a meghatározott aktiválási energia értékek alapján azt várnánk, hogy csak csökkenhet a periódusidő a hőmérséklet növelésével, de nemrégén megjelent két publikációban is találtunk éppen ezzel ellentétes megfigyelést, amelyek teljesen más mérés technikán alapultak. A modellszámításoknál a gyökös mechanizmusok realitását megkérdőjelezi az a tény, hogy ezekben az esetekben mindig szükség volt bizonyos irreális feltételezésekre, például a hidrogén-peroxid koncentrációjának állandó értéken tartására ahhoz, hogy a számolt görbék oszcillációt mutassanak.

3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti berendezések

3.1.1. Zárt reaktor

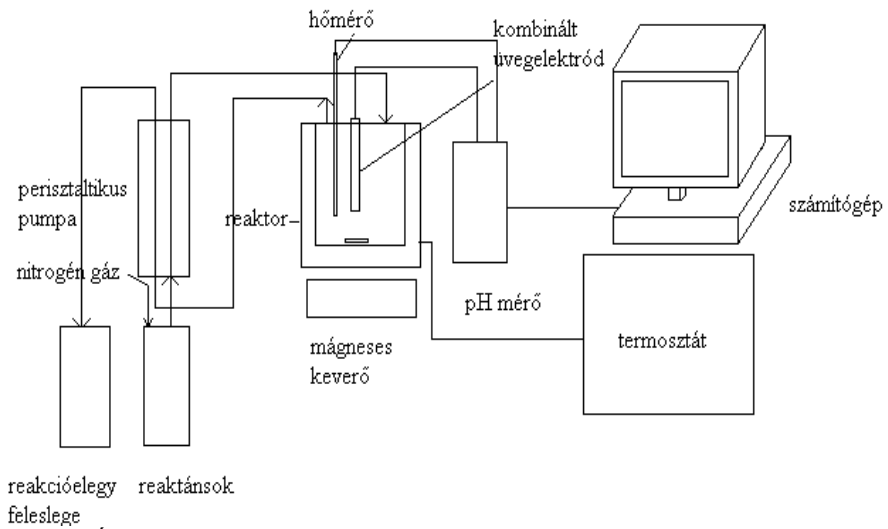
A kísérletek egy részénél zárt reakciórendszert használtam, vagyis a reaktánsok teljes mennyiségeinek összekeverésével indítottam a reakciót és folyamatosan követtem a rendszerben bekövetkező változásokat. A rendszer és környezete között energiacsere volt az izoterm állapot fenntartása miatt, de anyagcsere nem volt. A kísérleti elrendezés vázlatos rajza a 3.1. ábrán látható, amely egy reaktorból, egy termosztátból, egy elektródból, egy mágneses keverőből, egy pH- illetve feszültségmérőből és egy számítógépből épült fel. A reaktor egy duplafalú, henger alakú, 150 ml térfogatú üvegedény volt, aminek a tetejét lezártam egy szilikongumi-kupakkal. A folyadéktérfogat változott a különböző rendszerektől függően. A hőmérsékletet egy Haake DC10 termosztát tartotta állandó értéken a reaktor köpenyében keringtetett termosztált vízzel. A reakcióközeg hőmérsékletét is követtem egy Horiba digitális hőmérővel, amelynek üvegburkolatú érzékelője közvetlenül az elegybe merült. Egy mágneses keverő segítségével folyamatosan kevertem az oldatot. A pH-t egy S203B (Spektrum 3D) típusú kombinált üvegelektrod segítségével, a redoxipotenciált pedig egy Horiba Pt/Ag/AgCl kombinált elektróddal folyamatosan mértem. A Horiba pH-mérő egy számítógéppel volt összekapcsolva, amely az adatokat digitalizált formában rögzítette.



3.1. ábra. Zárt rendszerű reaktor és a kapcsolódó berendezések vázlatos rajza.

3.1.2. Áramlásos reaktor

Ebben a konfigurációban a reaktánsokat egy perisztaltikus pumpa segítségével egyenletes áramlási sebességgel vezettem a reaktorba, illetve a reakcióelegy feleslegét ugyanazzal a pumpával el is vezettem. A 3.2. ábrán látható a vázlatos rajza. A 3.3. ábra pedig a berendezésről készített fényképet mutatja. A reaktánsokat két műanyagcsövön vezettem be, amelyek 1 mm átmérőjűek voltak. Ezért két olyan oldatot kellett készíteni, amelyek külön-külön tartalmazták az egymással reagáló kiindulási anyagokat. Az elegy feleslegének elvezetéséhez két darab 2 mm átmérőjű PVC csövet használtam. Az elvezető csövek nagyobb átmérője lehetővé tette, hogy a folyadékszintet az elvezető csővégek megfelelő vertikális pozíciójával lehessen szabályozni és állandó értéken tartani.



3.2. ábra. Áramlásos reaktor és a kapcsolódó berendezések vázlata.



3.3. ábra. A kísérleti berendezés.

A fényképen látható Gilson típusú perisztaltikus pumpa helyett a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerrel és a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}$ -rendszerrel 12 csatornás Desaga típusú perisztaltikus pumpát alkalmaztam, amelynél az elegy fölöslegének elvezetésére három, a bevezető csövekkel egyforma méretű (1 mm átmérőjű) szilikongumi cső szolgált. Az áramlásos reaktor 25 ml térfogatú, hengeres alakú, kettősfalú üvegedény volt. A mérőrendszer többi készüléke szintén megegyezett a zárt reaktornál használtakkal. A ditionion bomlásának vizsgálatánál használt kísérleti berendezéshez tartozott még egy nitrogén-gázpalack, mivel a ditionion vizes oldatát állandóan nitrogén atmoszféra alatt kellett tartani, hogy ne oxidálódjon a levegővel érintkezve.

3.2. Felhasznált anyagok:

H_2O_2 (30%-os)	Spektrum 3D	34,02 g/mol
Na_2SO_3	Reanal	126,04 g/mol
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Reanal	158,11 g/mol
H_2SO_4 (96%-os)	Spektrum 3D	98,00 g/mol
KMnO_4	Reanal	158,04 g/mol
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Fluka	174,11 g/mol
NaOH (1 M-os)	Spektrum 3D	40,00 g/mol
KIO_3	Reanal	214,00g/mol
HClO_4 (70%-os)	Spektrum 3D	100,46 g/mol

3.3. Oldatkészítés:

A Na_2SO_3 oldatának készítésekor a desztillált vizet N_2 gázzal buborékolttam át, hogy oxigénmentesítsem, mivel a szulfitionok könnyen oxidálódhatnak szulfátionokká. A nátrium-szulfitot, a nátrium-tioszulfátot és kénsavat

tartalmazó oldatot minden nap frissen készítettem a H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer kinetikai vizsgálatához. A hidrogén-peroxid oldatát pedig külön vezettem a reaktorba. A tömény kénsav-oldatból készítettem 1 M-os törzsoldatot. A kénsav-oldat pontos koncentrációját faktorozott NaOH-oldattal titrálva határoztam meg metilvörös indikátor jelenlétében. A hidrogén-peroxid oldat pontos koncentrációját pedig KMnO_4 oldattal való titrálással kénsav felesleg mellett határoztam meg. A nátrium-ditionit nagyon erős redukálószer, ezért különösen érzékeny a levegő oxigénjére. Ezért az oldatkészítéshez használt desztillált vizet először átbuborékolttam nitrogéngázzal. Majd a megfelelő mennyiségű NaOH-oldat hozzáadását követően oldottam csak fel a szilárd $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -t. A lúgos közeg alkalmazása azért volt fontos, mert semleges és savas oldatban gyorsan bomlik a ditionit. A kísérletek során végig nitrogéngáz atmoszféra alatt volt a nátrium-ditionit oldat. Ugyanakkor a lúgos közegben is bomlik lassan a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oldata, emiatt 7 óra hosszánál régebben készült oldatot nem használtam fel a mérésekhez. A Bray-reakció tanulmányozásánál szintén fontos volt, hogy a hidrogén-peroxid oldatot minden nap frissen készítsem a kísérletekhez. A kálium-jodát perklórsavas oldata viszont hosszú ideig tárolható volt.

4. Eredmények és értékelésük

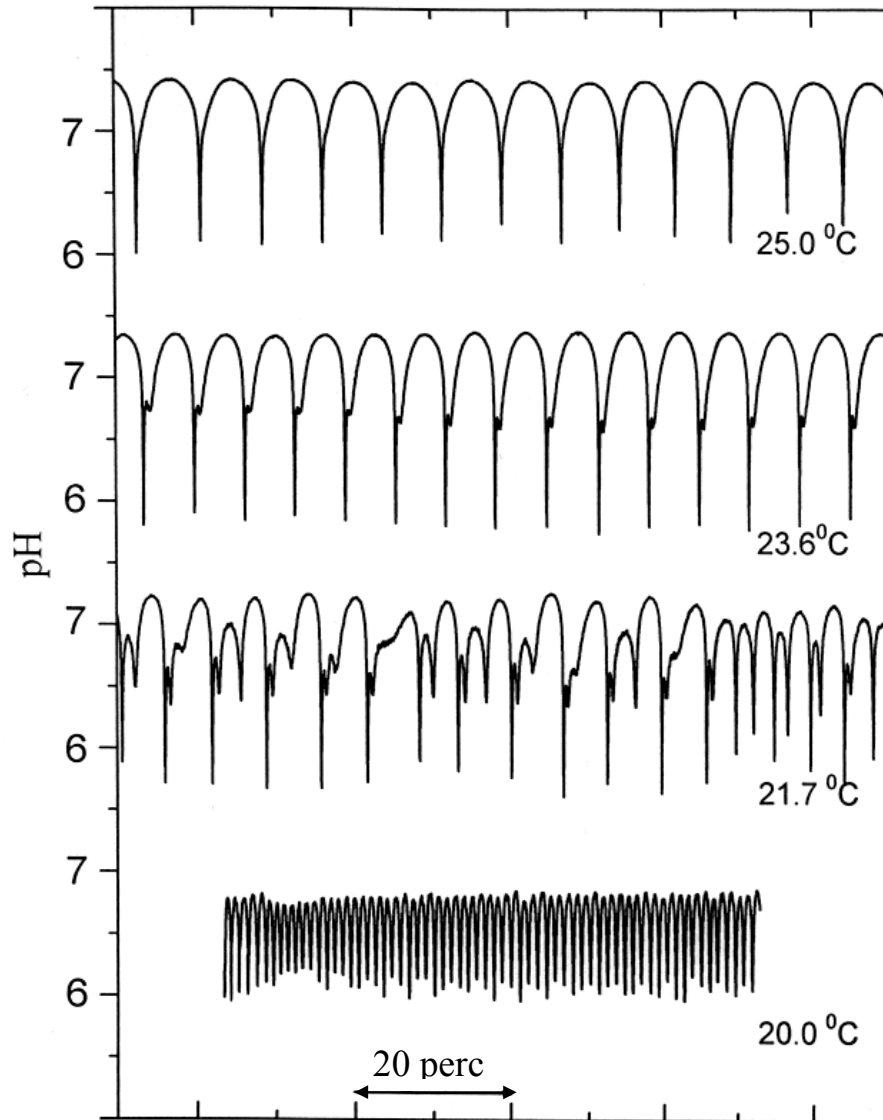
4.1. A H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer tanulmányozása

4.1.1. Kísérleti eredmények. Az első olyan kémiai oszcillátor, amelyben kísérletileg is meg lehetett figyelni hőmérséklet-kompenzációt, a H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -CSTR rendszer volt, amelyről egy rövid közlemény jelent meg a közelmúltban.²⁵ Kézenfekvő volt a reakció további vizsgálata, hiszen fontosnak mutatkozott a jelenség részletesebb megismerése, szélesebb hőmérséklet- és koncentráció-tartomány feltérképezése a mechanizmus pontosabb felderítése érdekében. A sokszínű dinamikai viselkedés önmagában is nagyon érdekes. Az itt levont következtetések ugyanakkor remélhetőleg hasznos segítséget, fontos iránymutatást nyújthatnak ahhoz, hogy más oszcillációs reakciókban is találjunk hőmérséklet-független periódusokat.

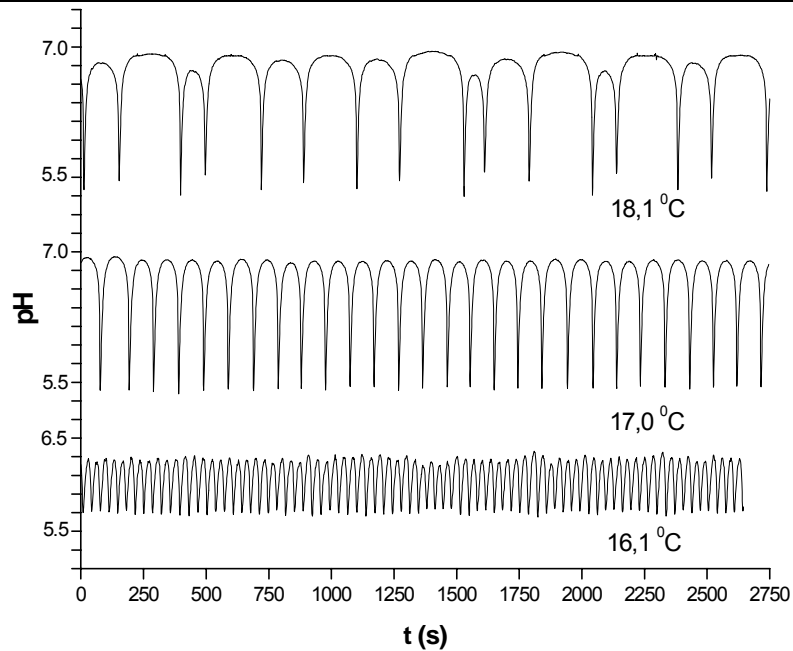
Áramlásos reaktorban a reakciórendszer igen változatos dinamikai viselkedést mutatott, amelyet az irodalmi előzményekben tárgyaltam.²⁴ Ezt saját kísérleteim is igazolták. Méréseim során elsősorban a hőmérsékletet használtam bifurkációs paraméterként. A 4.1.1. ábrán látható egy érdekes kísérleti görbesorozat, amely tagjait különböző hőmérsékleteken vettem fel. A hőmérsékletet $20,0\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartva kis amplitúdójú nagy frekvenciájú egyszerű periodikus pH-oszcillációt észleltem. Nagyon meglepő, hogy meglehetősen kismértékben növelve a hőmérsékletet, $21,7\text{ }^\circ\text{C}$ -on teljesen megváltozott, kaotikussá vált a pH-idő görbe jellege. További $1,9\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-növelés hatására "bursting" típusú oszcilláció alakult ki. $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on pedig eljutott a rendszer egy nagy amplitúdójú és kis frekvenciájú egyszerű oszcillációhoz. Az áramlási sebességet változtatva kicsit eltérő kiindulási koncentrációk mellett hasonló állapotok alakultak ki, csupán annyi volt a különbség, hogy a periódus-2 állapotot is meg lehetett figyelni a káosz

4.1. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer tanulmányozása

kialakulása előtt. Az adott kísérleti körülmények esetén a rendszer láthatóan nagyon érzékeny a paraméterek, különösen a környezeti hőmérséklet nagyon kismértékű változására is.

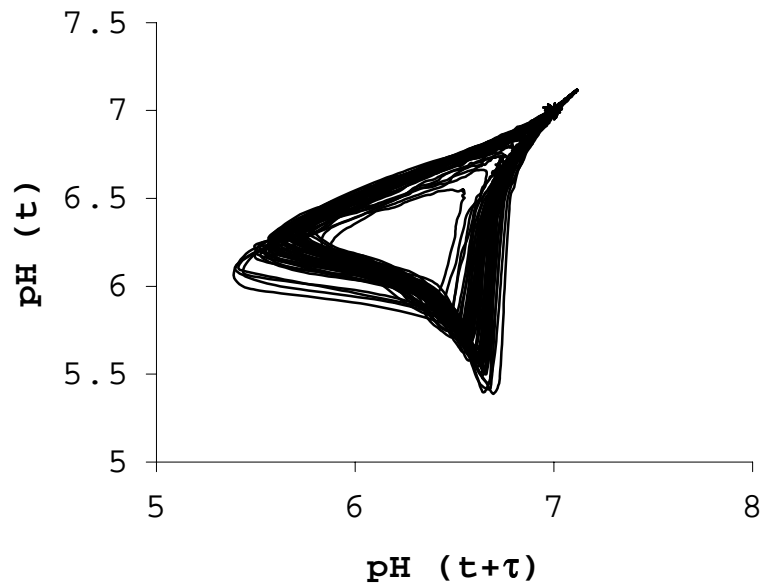


4.1.1. ábra. A hőmérséklet változtatásának hatása a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -CSTR rendszerben: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $k_0 = 8,76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



4.1.2. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer dinamikai viselkedésének változása a hőmérséklettel a következő kísérleti körülményeknél: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,010 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $k_0 = 5,33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

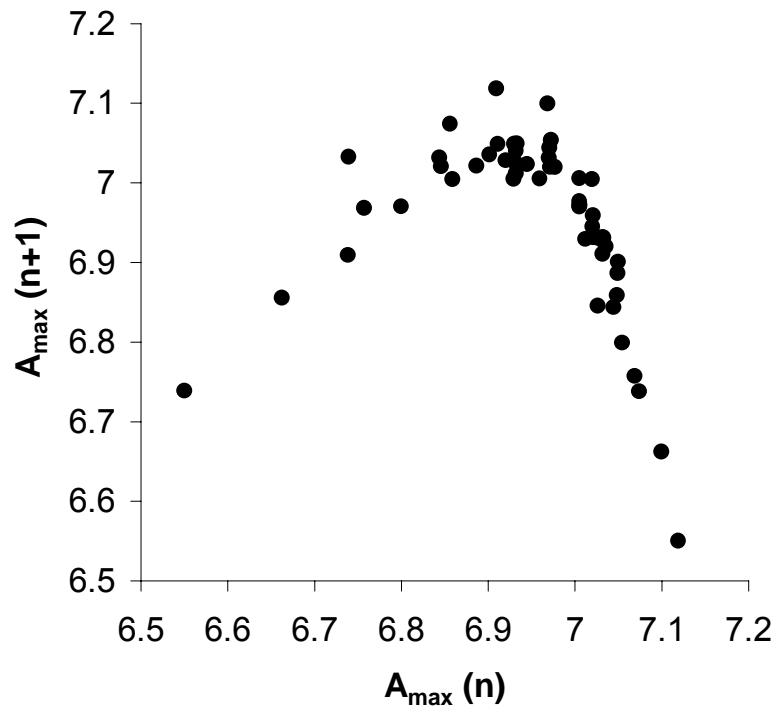
A 4.1.2. ábra is ezt a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet mutatja be. Az áramlási sebességet csökkentve a kis amplitúdójú (a pH 5,6 és 6,2 között változott) és kis periódusidejű ($t_{\text{átlag}} = 37,7 \text{ s}$) oszcilláció már $16,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -on jelentkezik. Majd a hőmérsékletet mindössze $17 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra emelve nagy amplitúdójú (pH = 5,2÷6,8) és nagy periódusidejű ($t_{\text{átlag}} = 95,2 \text{ s}$) oszcilláció jelent meg. Már $18,1 \text{ }^\circ\text{C}$ -t elérve ismét kaotikus tartományba jutott a rendszer. Ebben a tartományban több mint 18 ezer pH-idő adatpárt rögzítve megszerkesztettem a kaotikus attraktor kétdimenziós vetületét. Mivel csak egyetlen paramétert, a pH-változását követtem, így az adott t időértékekhez tartozó pH-értékek függvényében ábrázoltam a 6,15 s-mal korábbi pH-értékeket (4.1.3. ábra). Az attraktorhoz tartozó egydimenziós leképezést is megszerkesztettem: a pH-maximumokat a megelőző pH-maximum értékek függvényében ábrázoltam (4.1.4. ábra).



4.1.3. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ - rendszerben a kaotikus attraktor kétdimenziós vetülete, az előző ábrán látható kísérleti körülmények esetén és $18,1\text{ }^\circ\text{C}$ -on.

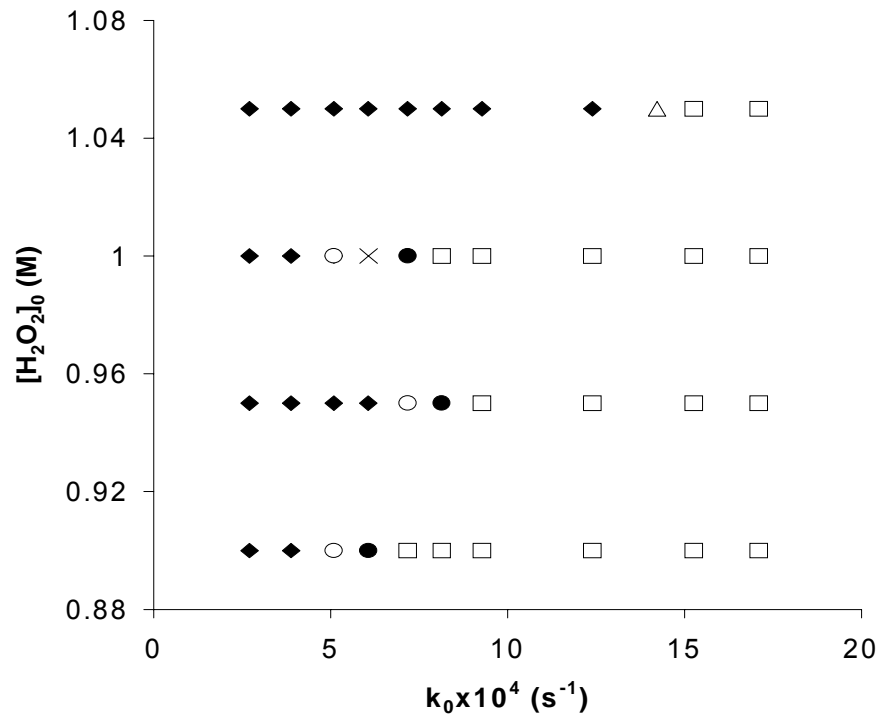
Az így kapott pontok egy maximum görbe mentén helyezkedtek el, ami alátámasztja, hogy a megfigyelt kaotikus viselkedés determinisztikus eredetű. Ugyanakkor a hőmérséklet nagyon kicsi változtatása is átbillentette a rendszert ebből a kaotikus tartományból periódus-2 állapotba.

Az áramlási sebesség és a hőmérséklet mellett a kezdeti koncentrációkat is lehet alkalmazni kényszerparaméterként. A kísérleteimben a hidrogén-peroxid koncentrációját változtattam és felvettem egy állapotdiagramot a $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ -áramlási sebesség síkban. A 4.1.5. ábra jól mutatja a rendszer dinamikájának sokszínűségét. A legnagyobb $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,02\text{ M}$ esetén például az áramlási sebesség növelésével a rendszer magas pH-jú stacionárius állapotból indulva kis frekvenciájú oszcillációs, kaotikus és nagy frekvenciájú oszcillációs állapotokon keresztül alakul át alacsony pH-jú stacionárius állapotba.



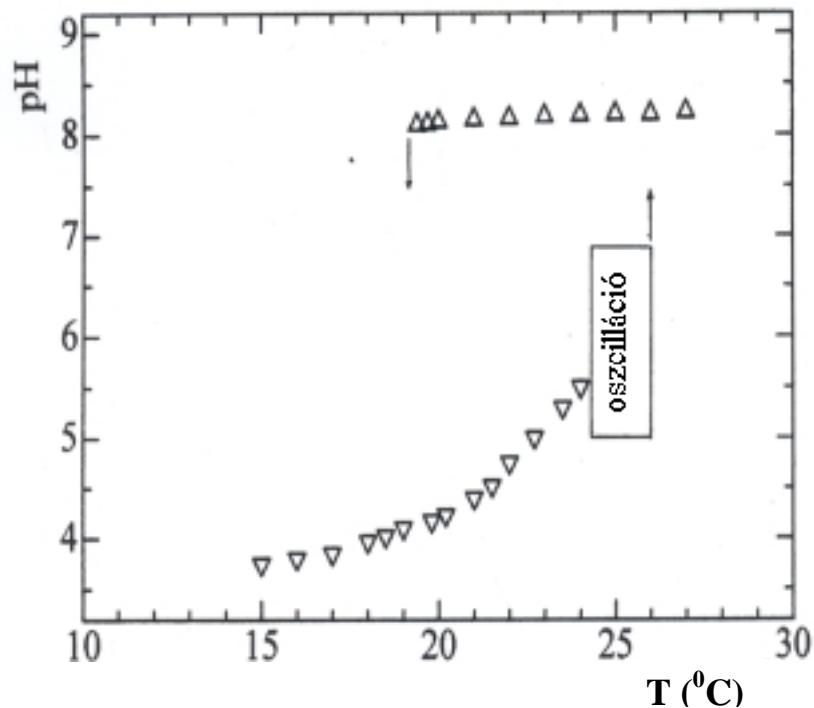
4.1.4. ábra. A 4.1.3. ábrán látható kaotikus attraktor egydimenziós leképezése.

A legnagyobb kezdeti hidrogén-peroxid koncentrációnál pedig a stacionárius állapotból közvetlenül periódus-2 állapot jött létre. Bár ez valószínűleg abból adódik, hogy nem tudtam az áramlási sebességben olyan kis változást előidézni, hogy az előtte jelentkező kis frekvenciájú egyszerű oszcillációt, illetve a savas pH-tartományba eső stacionárius állapot előtt jelentkező nagy frekvenciájú oszcillációt megfigyelhettem volna. A bistabilitás ugyanakkor nem volt jellemző a rendszerre ilyen kísérleti körülmények között, az átmenetek egyik állapotból a másikba nagyon hirtelen egészen kis perturbáció hatására bekövetkeztek.



4.1.5. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ - CSTR rendszer állapotdiagramja, ahol $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ M; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-3}$ M; $[\text{H}^+]_0 = 1,0 \times 10^{-3}$ M; $T = 19,1$ °C. A különböző dinamikai állapotok: \blacklozenge –stacionárius állapot (pH=8); \circ –kis frekvenciájú oszcilláció; \times –káosz; \triangle –periódus-2 állapot; \bullet –nagy frekvenciájú oszcilláció; \square –stacionárius állapot (pH=4).

Jóval töményebb reaktáns-koncentrációkból kiindulva érdekes hiszterézis jelenséget figyeltem meg a hőmérsékletet alkalmazva kontrol paraméterként (4.1.6. ábra). A hőmérsékletet 15 °C-ról kezdtem el növelni. 24 °C-ot elérve az alacsony pH-jú stacionárius állapotból oszcillációs állapotba került a rendszer. Tovább növelve a hőmérsékletet, 26,2 °C-on magas pH-jú stacionárius állapotba került át. Az oszcillációs tartomány azonban felülről nem érhető el, vagyis a hőmérsékletet csökkentve oszcillációt egyáltalán nem észleltem, hanem a magasabb pH-jú stacionárius állapotból közvetlenül ment át a rendszer az alacsonyabb pH-jú stacionárius állapotba 20 °C-on.

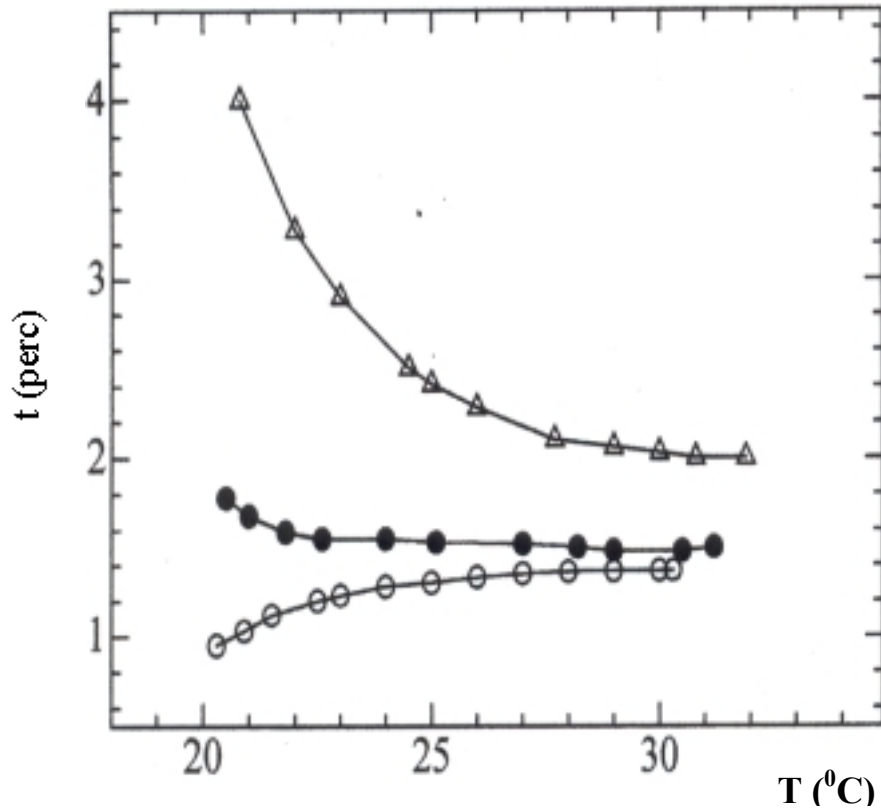


4.1.6. ábra. Hiszterézis a hőmérséklet függvényében. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,020 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $k_0 = 2,54 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Tehát bistabilitás figyelhető meg az oszcilláló és a magas pH-jú stacionárius állapot, valamint a két stacionárius állapot között is.

Roppant érdekes, hogy a dinamika rendkívüli hőmérséklet-érzékenysége ellenére van olyan körülmény, amely mellett a periódusidő független marad a hőmérséklettől. A hőmérséklet-kompenzáció a nagy hőmérséklet-érzékenységet előidéző körülményekhez képest nagyobb kiindulási koncentrációk esetén jelentkezett. Az oszcilláció hőmérséklet-tartománya azonban elég szűk, de a hidrogén-peroxid koncentrációjának csökkentésével $11 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-tartományra lehetett kiterjeszteni. A szulfitionok koncentráció-változásának még erőteljesebb hatása volt az oszcillációra (4.1.7. ábra). A $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ esetén az oszcilláció periódusideje a hőmérséklet növekedtével csökkenő tendenciát mutatott. Ez a viselkedés tapasztalható általában egy kémiai oszcillátor esetén. A $[\text{SO}_3^{2-}]_0 =$

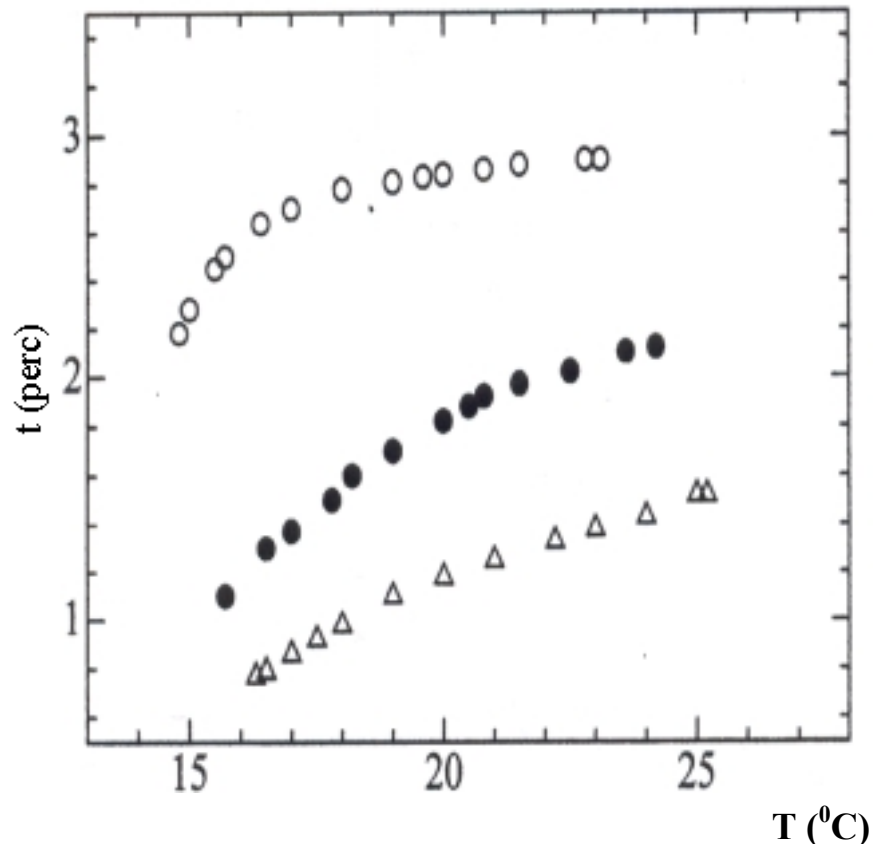
$1,5 \times 10^{-3}$ M-nál már ez a tendencia éppen ellenkezőjére váltott. A köztes kiindulási koncentráció esetén pedig elértem, hogy a periódus független lett a hőmérséklet-változástól 22 és 32°C közötti tartományban.



4.1.7. ábra. A periódusidő változása a hőmérséklettel különböző kezdeti szulfition-koncentrációknál. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0135$ M; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-3}$ M; $[\text{H}^+]_0 = 5,0 \times 10^{-4}$ M; $k_0 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,0018$ (Δ), $0,0017$ (●), $0,0015$ M (○).

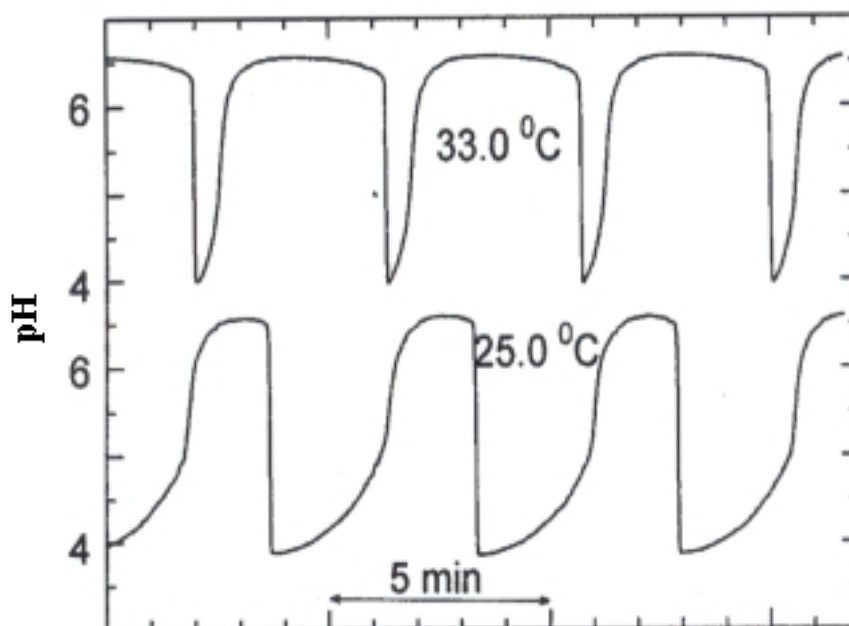
A hőmérséklet-kompenzáció tehát megvalósítható, de csak egy nagyon szűk paraméter-tartományon belül. Különböző hidrogénion kezdeti koncentrációknál is megvizsgáltam a hőmérséklet hatását a periódusidőre. A $[\text{H}^+]_0$ változtatásának nem volt olyan mértékű hatása, mint a szulfitionoknak. A 4.1.8. ábrán megfigyelhető, hogy a periódusidő, vagy nő a hőmérséklet

növekedtével, vagy pedig állandó, ha a kezdeti hidrogénion-koncentráció elég kicsi.



4.1.8. ábra. A periódushossz változása a hőmérséklettel különböző hidrogénion-koncentrációk esetén. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,015 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $k_0 = 9,95 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 9,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Δ), $8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (\bullet), $7,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (\circ).

Optimális feltételek mellett tehát a periódusidő állandó maradt a hőmérséklet változása ellenére is, de megfigyelhető volt az oszcillációs görbék alakjának jellegzetes megváltozása (4.1.9. ábra). A hőmérséklet növelésével ugyanis a magasabb pH-jú szakasz hossza megnőtt, míg az alacsonyabb pH-jú szakasz lerövidült. A két ellentétes változás közel egyforma mértéke tette lehetővé, hogy a periódus hossza állandó maradjon.

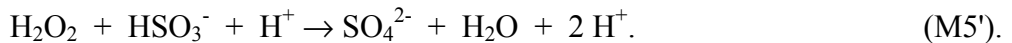
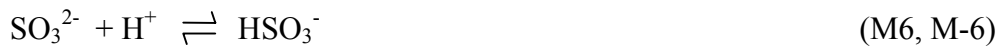


4.1.9. ábra. Az oszcillációs görbe alakjának változása a hőmérséklettel. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0135$ M; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ M; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-3}$ M; $[\text{H}^+]_0 = 5,0 \times 10^{-4}$ M; $k_0 = 3,60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

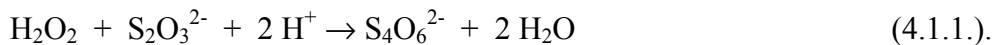
Zárt reaktorban is végeztem méréseket, ahol a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer nem periodikus. A reakció autokatalitikus, és egy nagyon gyors csökkenő szakaszt követően a pH időbeni változását az autokatalitikus reakciókra jellemző S-alakú görbe írja le. A hőmérséklet-függést itt is vizsgáltam különböző kiindulási koncentrációk esetén. Az S-alakú görbe különböző hőmérsékleteken mért inflexiós pontjánál meghatározott időértékek alapján az Arrhenius egyenlet segítségével aktiválási energiákat számoltam. A különböző körülményeket alkalmazva közel állandó, 60 ± 2 kJ/mol értékeket kaptam, vagyis a sebesség jelentős hőmérséklet-függéséről lehet beszélni statikus reaktorban, amely megegyezik korábbi irodalmi mérésekkel.²⁵

4.1.2. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ reakciórendszerben lejátszódó oszcilláció

mechanizmusa. A hidrogén-peroxid párhuzamosan oxidálja a szulfít- és tioszulfátionokat. Ez az oszcilláció pH-szabályozott, vagyis a hidrogénionoknak kulcsszerepük van a rendszer dinamikai viselkedésében, a komponens reakciók sebességének szabályozásában. A pozitív visszacsatolásért felelős részfolyamat a szulfítionok H^+ -ra autokatalitikus oxidációja szulfátionokká:



A negatív visszacsatolás pedig a hidrogénionot fogyasztó folyamat, amelyben a tioszulfátionok oxidálódnak tetratioáttionná:



Ez a két komponens reakció megmutatja az oszcilláció kialakulásának lényegét, de nem magyarázza az olyan speciális viselkedést, mint a hőmérséklet-kompenzáció, vagy a kaotikus oszcilláció. Ezeknek a jelenségeknek az értelmezéséhez már egy részletesebb mechanizmust kellett megadni (4.1.1. táblázat).^{24,25} Ez a részletesebb mechanizmus képes volt szimulálni a hőmérséklet-kompenzációt. Ha az egyes részfolyamatokhoz reális 20 és 100 kJ/mol közötti tartományba eső aktiválási energiákat rendelünk, olyan oszcillációs görbéket lehet számolni, amelyek periódushossza nem nő, annak ellenére, hogy az összes sebességi állandó értékét megnöveltük. A 26 és 36 °C-ra számolt görbékől látható (4.1.10. ábra), hogy a kísérleteknél tapasztaltakhoz hasonlóan megváltozik az oszcillációs görbe alakja, miközben a periódusidő állandó marad. A periódusok hosszát elsősorban a szulfítionok átlagos élettartama határozza meg, hiszen ez szabja meg a magas pH-jú szakasz hosszát. Ugyanis amíg van jelen hidrogén-szulfít-ion, addig a pH magas, a hidrogén-szulfít-ion elfogyásakor csökken hirtelen a pH. A hidrogén-szulfít-ionok átlagos

4.1. A H₂O₂-SO₃²⁻-S₂O₃²⁻-rendszer tanulmányozása

élettartamát a képződéséhez, illetve fogyásához vezető reakciók sebességének aránya határozza meg. Ha azok a komponens folyamatok, amelyekben a hidrogén-szulfid-ion képződik, nagy aktiválási energiájúak (M2 92,2 kJ/mol; M6 75,1 kJ/mol), míg a hidrogén-szulfid-ionokat fogyasztó lépések kis aktiválási energiájúak (M5 31,0 kJ/mol; M5' 34,2 kJ/mol), akkor a hőmérséklet növekedésével a szulfid képződésének javára tolódik el a sebességviszony. Ezáltal a magasabb hőmérsékleteken megnő a HSO₃⁻ átlagos élettartama, így nő a magasabb pH-jú szakasz hossza is. Másrészt a bruttó sebesség növekedése az alacsonyabb pH-jú szakasz hosszát természetesen csökkenti. Végeredményben a periódushossz állandó maradhat.

4.1.1. táblázat A H₂O₂-SO₃²⁻-S₂O₃²⁻-rendszer mechanizmusa.

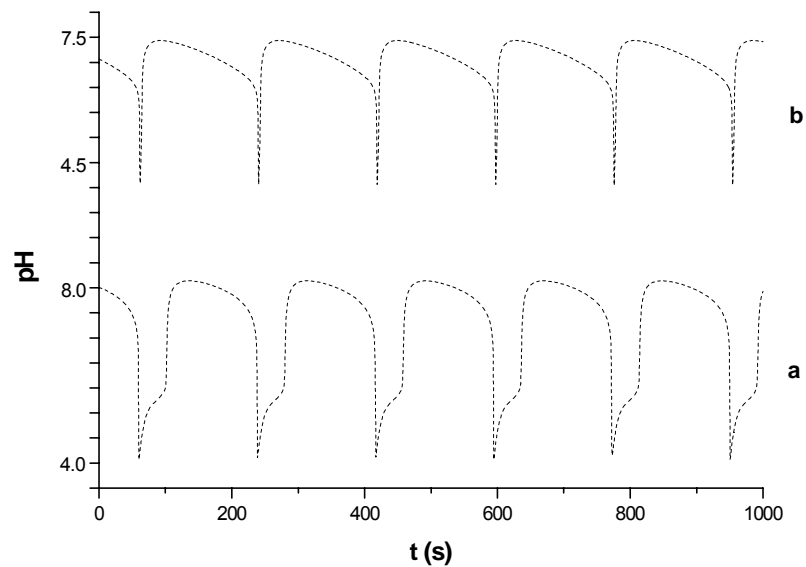
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{OH}^-$	M1 M-1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOS}_2\text{O}_3^- \rightarrow 2\text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	M2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	M3
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	M4 M-4
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	M5
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	M5'
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	M6 M-6
$\text{HOS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	M7 M-7

Becsült aktiválási energia értékek és sebességi állandók 26 és 36 °C-on:

reakció	E _i kJ mol ⁻¹	k _i 26 ⁰ C	k _i 36 ⁰ C	mértékegység
M1	56,8	0,030	0,063	M ⁻¹ s ⁻¹
M-1	36,0	5,0×10 ³	8,0×10 ³	M ⁻¹ s ⁻¹
M2	92,2	0,015	0,05	M ⁻¹ s ⁻¹

4.1. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer tanulmányozása

M3	61,2	9,0	20,0	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
M4	31,0	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$k_4 [\text{H}_2\text{O}] \text{M s}^{-1}$
M-4	31,0	$8,0 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{11}$	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
M5	31,0	8,0	12,0	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
M5'	34,2	$1,6 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$	$\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$
M6	75,1	$3,0 \times 10^3$	$8,0 \times 10^3$	s^{-1}
M-6	25,8	$5,0 \times 10^{10}$	$7,0 \times 10^{10}$	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
M7	25,8	$1,5 \times 10^3$	$2,1 \times 10^3$	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
M-7	67,1	0,025	0,060	s^{-1}

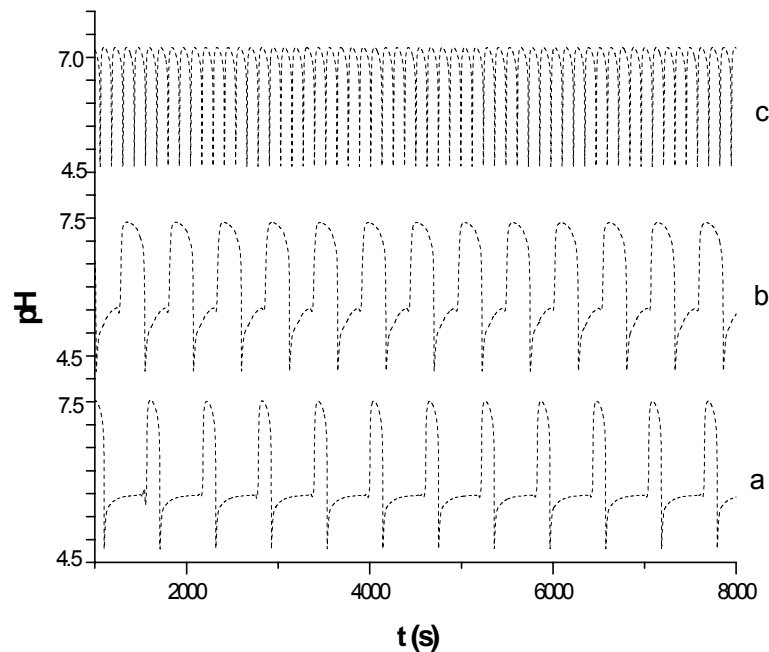


4.1.10. ábra. A 4.1.1. táblázatban lévő mechanizmus alapján számolt oszcillációs görbék 26 (a) és 36 °C-on (b). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0135 \text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $k_0 = 3,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A megadott mechanizmussal nemcsak a hőmérséklet-kompenzációt, hanem a kísérleteknél is tapasztalt nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet is tudtam modellezni. A következő ábrán 18 °C-ra számolt sebességi állandókkal

bursting típusú oszcillációt kaptam, majd $20\text{ }^\circ\text{C}$ -on periódus-2 állapot alakult ki. Végül $26\text{ }^\circ\text{C}$ -on a nagy frekvenciájú egyszerű oszcilláció számolható.

A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben megvizsgálva a hőmérséklet hatását azt tapasztaltam, hogy adott kísérleti körülményeknél áramlásos reaktorban a periódusidő gyakorlatilag független a környezet hőmérséklet-változásaitól, vagyis hőmérséklet-kompenzáció valósult meg. Más koncentrációviszonyok esetén viszont akár $1\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-változás is megváltoztatta a rendszer dinamikai állapotát, például egyszerű oszcillációból periódus-2 állapot alakult ki. Zárt rendszerben ugyanakkor nem találtam szokatlan hőmérséklet-függést. A felírt modell képes volt szimulálni a hőmérséklet-kompenzációt és a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet is.



4.1.11. ábra. A modellszámításokkal nyert pH-idő görbék. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01\text{ M}$; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,5 \times 10^{-3}\text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 4 \times 10^{-3}\text{ M}$; $[\text{H}^+]_0 = 7 \times 10^{-4}\text{ M}$; $k_0 = 8,76 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$; $t(\text{a}) = 18\text{ }^\circ\text{C}$; $t(\text{b}) = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $t(\text{c}) = 26\text{ }^\circ\text{C}$.

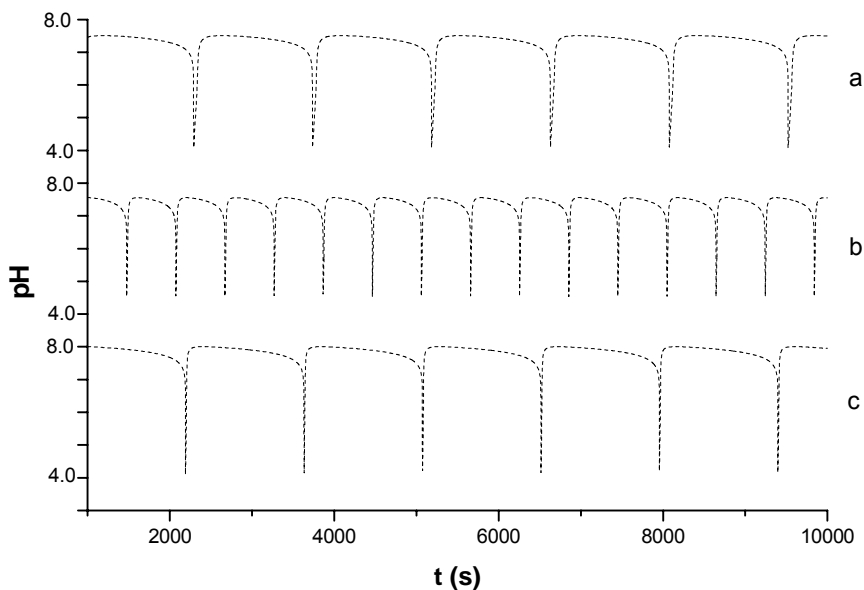
4.1.3. Hőmérséklet-kompenzáció lehetősége a pH-oszcillátorok

általános modellje alapján. Az előzőekben leírt konkrét kémiai rendszer alapján szeretném bemutatni a pH-oszcillátorok egyszerű modelljének segítségével, hogyan képzelhető el egy kémiai rendszerben a hőmérséklet-kompenzáció. A pH-oszcillátorok tehát olyan reakciórendszerek, amelyekben a pH periodikusan változik, és a hidrogénionnak fontos kinetikai szabályozó szerepe van. Ezt tükrözi a következő modell.



A modellben A^- egy aniont, H^+ a protont, AH a protonált aniont, $\{\text{B}\}$ és $\{\text{C}\}$ az előző háromhoz képest nagy feleslegben, tehát gyakorlatilag állandó koncentrációban jelen lévő reaktánszt jelöl, amiket nem kezelünk változóként. Az N1 reakció egy gyors protonálódási egyensúly. Az N2 hidrogénionra autokatalitikus reakció. Az N3 reakció pedig a hidrogéniont fogyasztó komponens folyamat, amely az autokatalizátor elvonásával a negatív visszacsatolást adja. A 4.1.2. táblázatba foglaltam össze a sebességi egyenleteket és a differenciálegyenleteket, amelyeket a modellszámításokhoz felhasználtam. A 4.1.12. ábrán láthatók a számolt oszcillációs görbék, amelynek (a) görbéje egy olyan hipotetikus pH-oszcillációt mutat, amit a megfelelően kiválasztott kezdeti koncentrációkkal és az N1-N3 komponens folyamatok optimalizált sebességi állandóival számítottam ki. Ha megvizsgáljuk, hogy a komponens folyamatok sebességének növelése milyen hatással van a számított periódusidőre, akkor kiderül, hogy az N2 sebességének növelése jelentősen csökkenti (4.1.12. ábra, b görbe), míg az N3 folyamat gyorsítása kicsit növeli a periódusidőt (4.1.12. ábra c görbe). Tehát ellentétes előjelű, egymást kompenzáló jellegű a komponens reakciók gyorsításának a periódusidőre gyakorolt hatása. A modellben van egy másik strukturális lehetőség is a hőmérséklet perióduscsökkentő hatásának

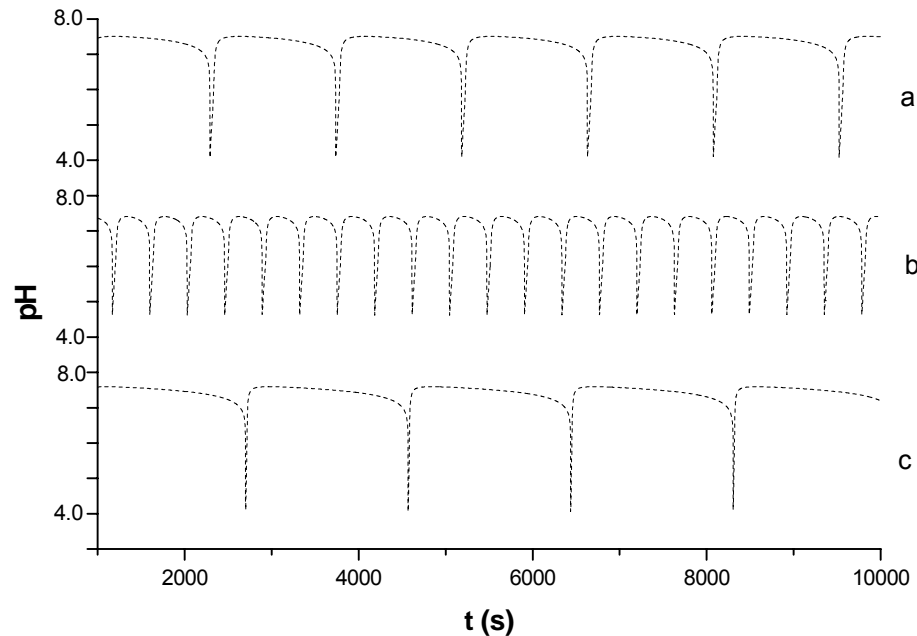
kivédésére. Amennyiben az N1 egyensúly a felső nyíl irányába tolódik el a hőmérséklet növelésével, akkor a szabad proton koncentrációja csökken a reakcióelegyben, ami az N2 folyamat sebességére csökkentő hatással lesz. Végeredményben ez is a kompenzáció irányába hat, hiszen a szabad proton az autokatalizátor, amely koncentrációjának csökkenése növeli a periódusidőt.



4.1.12. ábra. A komponens folyamatok ellentétes hatása a periódusidőre. $[\text{H}^+]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{A}^-]_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $k_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A számításokhoz felhasznált sebességi állandók: (a) $k_1 = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{-1} = 1,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 1,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_3 = 0,10 \text{ s}^{-1}$; (b) $k_2 = 3,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (c) $k_3 = 0,30 \text{ s}^{-1}$; a többi sebességi állandó értéke (b) és (c) esetben ugyanaz, mint az (a) görbénél.

Tehát a hőmérséklet közvetlen hatásával éppen ellentétesen befolyásolja az N2 reakció sebességét. Az állandó periódus szimulálása ezek után csupán a részfolyamatok aktiválási energiáinak a kérdése. Elvileg tehát nincsen akadálya annak, hogy a modellnek megfelelő kémiai rendszer periódusa független maradjon a hőmérséklettől annak ellenére, hogy minden részreakció aktiválási energiája értelemszerűen pozitív, vagyis minden részfolyamat

gyorsul a hőmérséklet növekedésével. Ezt az elvi lehetőséget mutatja a 4.1.13. ábra, ahol két egyenlő periódusú oszcillációt tüntettem fel, amelyeket egymástól számottevően eltérő sebességű részfolyamatok figyelembe vételével számítottam ki.



4.1.13. ábra. Hőmérséklet-kompenzáció megvalósulása az általános pH-oszcillátor modelljében. A kiindulási körülmények ugyanazok, mint 4.1.12. (a) ábrán és az (a) görbénél a sebességi állandók is megegyeznek. A (b) oszcillációs görbénél a sebességi együtthatók háromszorosát vettük. A (c) esetben, ahol az oszcilláció frekvenciája azonos az (a) oszcilláció frekvenciájával: $k_1 = 3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{-1} = 1,1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 3,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_3 = 0,40 \text{ s}^{-1}$.

4.1.2. Az általános pH-oszcillátor modell esetén felhasznált sebességi egyenletek és differenciál egyenletek:

$$v_1 = k_1 [\text{H}^+] [\text{A}^-]$$

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{AH}]$$

$$v_2 = k_2 [\text{AH}] [\text{H}^+]$$

$$v_3 = k_3[\text{H}^+]$$

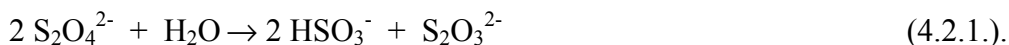
$$\frac{d[\text{A}^-]}{dt} = -v_1 + v_{-1} + k_0([\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-])$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -v_1 + v_{-1} + v_2 - v_3 + k_0([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+])$$

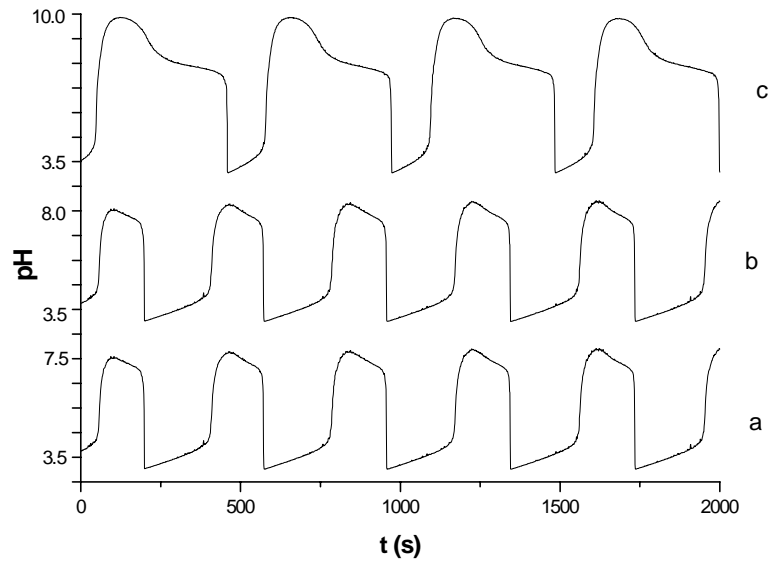
$$\frac{d[\text{AH}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 - k_0[\text{AH}]$$

4.2. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -rendszer

A ditionition erős redukálószer. A kén átlagos oxidációs száma ebben a vegyületében +3, ezért nagyon könnyen oxidálódik. Az iparban gyakran használják különböző redukciós és fehérítési eljárásokban. Ezért a redoxi reakciói sztöchiometriájának, kinetikájának és mechanizmusának ismerete fontos lehet mind gyakorlati, mind pedig elméleti szempontból. Reakcióinak a tanulmányozása azonban nehéz feladat, mivel a ditionition egyrészt könnyen oxidálódik a levegő oxigénjének hatására is, másrészt vizes közegben könnyen diszproporcionálódik stabilabb kénvegyületekké. Savas és semleges közegben a fő bomlástermékei a szulfition és a tioszulfátion:



A reakciót nagymértékben gyorsítja a pH csökkenése, lúgos közegben azonban a bomlás lassú. Ez a bruttó bomlási reakció, amelyben a fő termékek a szulfit- és tioszulfátionok, szolgáltatva az ötletet, hogy a ditionition hidrogén-peroxiddal való reakcióját megvizsgáljam. Az előző fejezetben már bemutattam a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszerben megfigyelhető érdekes jelenségeket. Azt feltételeztem, hogy a ditionition bomlásával képződő termékek és a H_2O_2 reakciója hasonló dinamikai viselkedést mutat, esetleg zárt rendszerben is periodikus lehet. Hiszen a bomlás folyamatosan adja a szulfitot és a tioszulfátot, amelyek a hidrogén-peroxiddal ciklusokban elreagálhatnak. A kísérletek azonban azt mutatták, hogy a ditionition vizes oldata és a hidrogén-peroxidnak az elegye még áramlásos reaktorban is csak tranziens oszcillációt eredményez. Ha a ditionitiont erősen lúgos közegben és nitrogén atmoszféra alatt tároltam, akkor néhány órán keresztül stabil maradt, a bomlása nem volt számottevő. Ezt az oldatot, valamint külön a hidrogén-peroxid oldatot vezettem be a reaktorba egyenletes sebességgel.

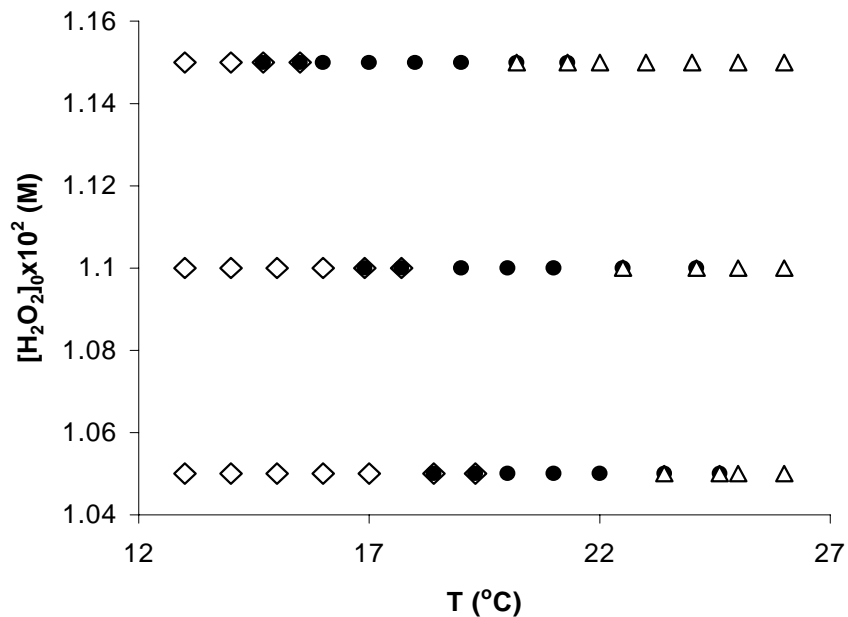


4.2.1. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -CSTR rendszerben mért oszcillációs görbék különböző áramlási sebességek mellett. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $T = 19,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_a = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_b = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_c = 3,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (pH_i a ditionit-oldat kezdeti pH -ja).

Így a tápáram-koncentrációk, áramlási sebesség, hőmérséklet változtatásával sikerült olyan feltételeket találnom, amelyek mellett nem csillapított, nagy amplitúdójú pH -oszcillációt mutat a rendszer. Ehhez a hidrogén-peroxidot nagy feleslegben kellett alkalmazni a ditionit-hoz képest, valamint a nátrium-hidroxid és a ditionit kezdeti koncentrációjának hányadosát 1,6 és 1,9 között kellett tartani.

A 4.2.1. ábrán figyelhető meg az áramlásos reaktorban észlelt oszcilláció, ahol a pH -változás a 6 pH -egységet is meghaladta adott körülmények esetén (4.2.1. (c) ábra). Ez a pH -változás nagyobb mértékű, mint az eddig ismert pH -oszcillátorok körében megfigyelt legnagyobb amplitúdó. Az oszcillációs görbék alakjából pedig jól látható, hogy a rendszer elég hosszú ideig tartózkodik mind a magas, mind pedig az alacsony pH -jú állapotban. A

két állapot közötti átmenet viszont gyors, tehát ez egy jellegzetes relaxációs oszcilláció. Ebben a kísérletben az áramlási sebességet alkalmaztam bifurkációs paraméterként. Az áramlási sebesség növelésével a magasabb pH-jú szakasz hossza jelentősen nőtt, míg az alacsonyabb pH-jú szakasz rövidebb lett. A két hatás eredőjeként a periódus hossza összességében nőtt. Az amplitúdó nagysága is megváltozott az áramlási sebesség változásával, mégpedig nagyobb áramlási sebesség mellett nagyobb amplitúdó mérhető.

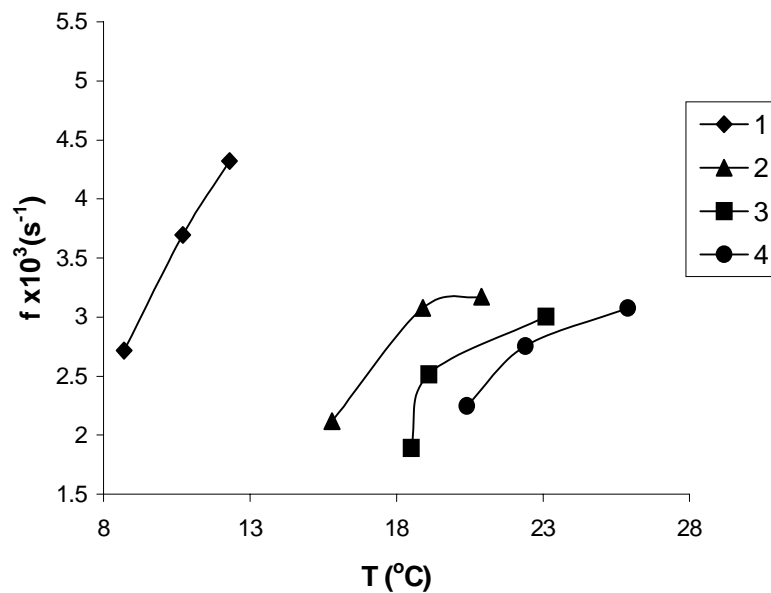


4.2.2. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -rendszer állapotdiagramja. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $k_a = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; ◇ – stacionárius állapot ($\text{pH} \approx 4$); ● – oszcilláló állapot; △ – stacionárius állapot ($\text{pH} \approx 8$).

Az oszcilláció szempontjából optimális paraméter-tartományokat mutatja be a 4.2.2. ábrán lévő állapotdiagram a hőmérséklet – hidrogén - peroxid - koncentráció síkban. Ebben a reakciórendszerben is elsősorban a hőmérséklet hatását vizsgáltam. Az állapotdiagramon látható, hogy az oszcilláció hőmérséklet-tartománya nagyon szűk, alig éri el a 8°C -t. A $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ növelése

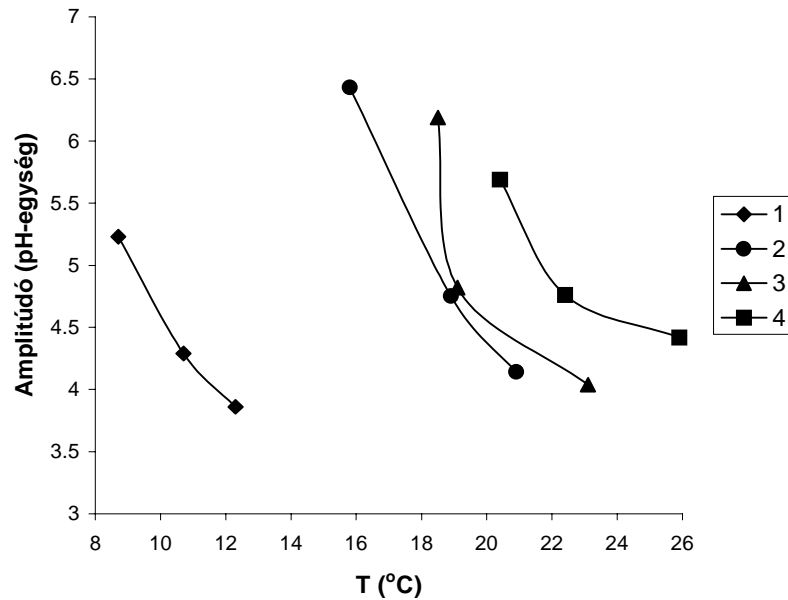
az oszcillációnak kedvező hőmérséklet-tartományt nem szélesítette ki, csak az alacsonyabb hőmérsékletek felé toltta el. Még $8,7\text{ }^\circ\text{C}$ -on is megfigyeltem oszcillációt a kísérletek során, ha $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,02\text{ M}$ volt. A periodikus viselkedés hirtelen szűnt meg egy adott paraméterértéknél, és az oszcillációs tartomány széleinél bistabilitást tapasztaltam az oszcillációs és a stacionárius állapotok között. A hidrogén-peroxid koncentrációjára nem annyira érzékeny az oszcilláció, viszonylag széles határok között tudtam változtatni ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01\text{-}0,02\text{ M}$) úgy, hogy a periodikus jelleg megmaradt.

Az oszcilláció frekvenciájának és az amplitúdójának a változását mutatja a 4.2.3. és 4.2.4. ábra a hőmérséklet változásával. Az amplitúdó csökkent a hőmérséklet növelésével. Minél nagyobb volt a kezdeti hidrogén-peroxid-koncentráció, annál lineárisabb az amplitúdó – hőmérséklet diagram.



4.2.3. ábra. Az oszcilláció frekvenciájának változása a hőmérséklettel. $[\text{H}_2\text{O}_2]_{01} = 0,02\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{02} = 0,0115\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{03} = 0,011\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{04} = 0,0105\text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375\text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $k_0 = 2,7 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$.

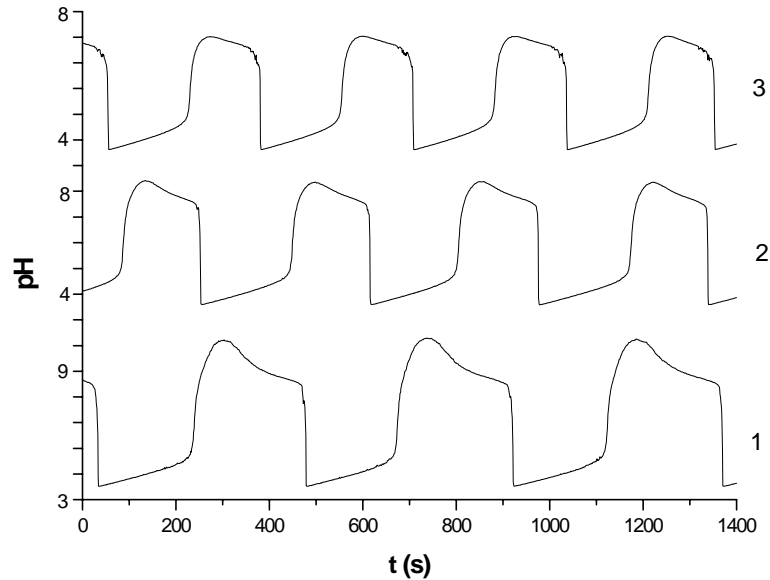
A kezdeti koncentráció változtatásával igyekeztem kiterjeszteni az oszcilláció hőmérséklet-tartományát, de ez sem sikerült.



4.2.4. ábra. Az amplitúdó változása a hőmérséklettel. $[\text{H}_2\text{O}_2]_{01} = 0,02 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{02} = 0,0115 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{03} = 0,011 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{04} = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $k_0 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

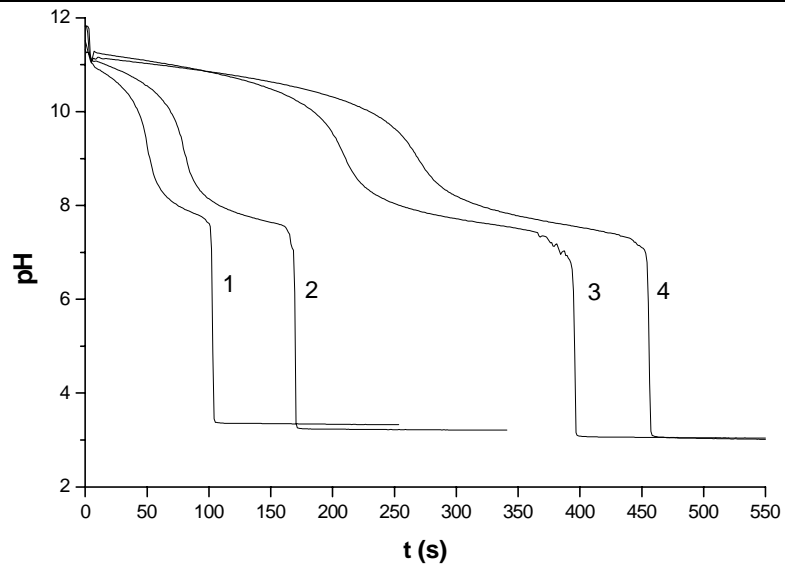
A frekvencia nőtt a hőmérséklet növelésével minden megvizsgált hidrogén-peroxid-koncentrációnál. A kisebb $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ értékeknél a frekvencia telítésbe hajló görbe szerint változott ugyan a hőmérséklet változásával, de mégsem alakult ki hőmérséklet-kompenzáció. Bár az oszcillációs periódus magasabb pH-jú szakaszának hossza csökkent, az alacsonyabb pH-jú szakasz hossza nőtt a hőmérséklet növelésével (4.2.5. ábra), de a két ellentétes hatás ez esetben csak gyengítette, de nem kompenzálta egymást. A kiindulási koncentrációk és az áramlási sebességek változtatásával próbáltam olyan kísérleti körülményeket találni, ahol a periódusidő gyakorlatilag független a hőmérséklettől. Ez azonban nem sikerült, amely valószínűleg annak köszönhető, hogy az oszcilláció hőmérséklet-tartománya nagyon szűk, nem

haladta meg a $8\text{ }^\circ\text{C}$ -t, így ezen belül kellene teljesülni a szükséges feltételeknek. Ez azonban túl kicsi tartomány ahhoz, hogy teljesüljenek.

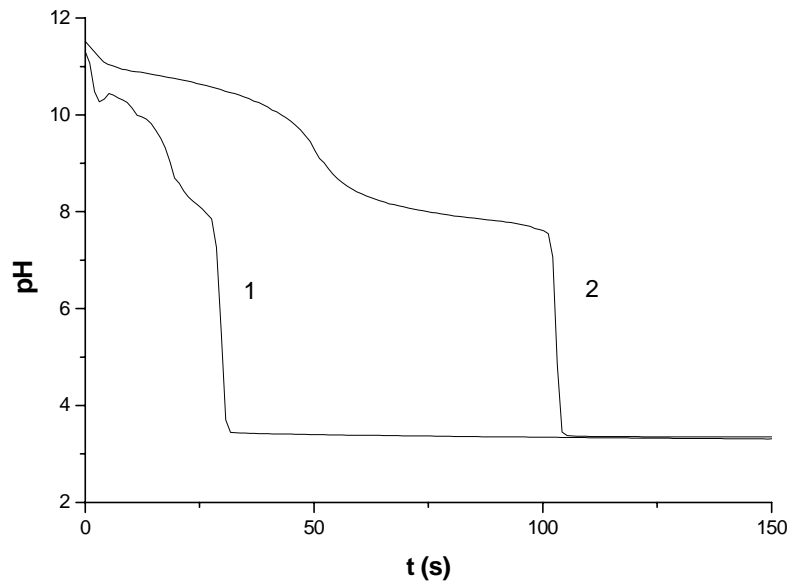


4.2.5. ábra. Az oszcillációs görbe alakjának változása a hőmérséklettel. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0105\text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375\text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $k_0 = 2,7 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$; $T_1 = 20,4\text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 22,4\text{ }^\circ\text{C}$; $T_3 = 25,9\text{ }^\circ\text{C}$.

Zárt reaktorban is végeztünk méréseket. A reakcióelegy térfogata itt 50 ml volt, áramlásos reaktornál viszont csak 19,5 ml. Oszcillációt nem tapasztaltam zárt reaktorban. A pH változásában a reakció során két lépcsős csökkenést észleltem. Először lassan csökkent a pH, majd $\text{pH} \approx 8$ -nál állandósult rövid ideig, azután hirtelen lecsökkent $\text{pH} \approx 4$ -re és ezt követően már nem változott tovább. A hőmérséklet növelésével a részfolyamatok gyorsultak, így a pH-csökkenés is gyorsabb lett (4.2.6. ábra). Hasonló hatása volt a hidrogén-peroxid kiindulási koncentráció növelésének (4.2.7. ábra). A kísérletek során nem tapasztaltam kénkiválást sem zárt, sem áramlásos reaktorban.



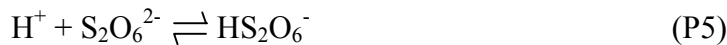
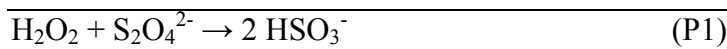
4.2.6. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ - rendszerben a pH-változása a hőmérséklettel zárt reaktorban. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $T_1 = 21,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 18,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_3 = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_4 = 5,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



4.2.7. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -rendszerben a pH-változása az idő függvényében különböző $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ -nál. $[\text{H}_2\text{O}_2]_{01} = 0,02 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{02} = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $T = 21,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -rendszer viselkedését egy nagyon egyszerű modellel sikerült leírni. A modell három redoxi reakcióból és három protonálódási egyensúlyból áll. Azonban ezek a redoxi reakciók nem elemi lépések, hanem összetett reakciók és ezekhez a folyamatokhoz tartozó empirikus sebességi egyenletekkel szimuláltam a reakciórendszer dinamikáját. A kísérleti görbék alapján is jól látható volt, hogy a ditionition oxidációja két jól elkülöníthető lépésben történik, először egy lassúbb reakcióban oxidálódik hidrogén-szulfít-ionná (P1). A P1 reakcióban átmenetileg felhalmozódik a hidrogén-szulfít-ion és szulfition az enyhén lúgos közegben, ezeknek az ionoknak a pufferhatása okozza $\text{pH}\approx 8$ -nál a pH változásában mindig bekövetkező lassulást. Majd a hidrogén-szulfít-ionok a hidrogén-peroxiddal egy gyors, hidrogénionra autokatalitikus lépésben szulfátionná alakulnak.

4.2.1 táblázat A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -rendszer mechanizmusa:



Sebességi egyenletek:

$$v_1 = 6 \times 10^{-1} \times [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$v_2 = 4 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HSO}_3^-] + 10^7 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{H}^+]$$

$$v_3 = 5 \times 10^{-2} \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] + 1,24 \times 10^4 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_4 = 5 \times 10^{10} \times [\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

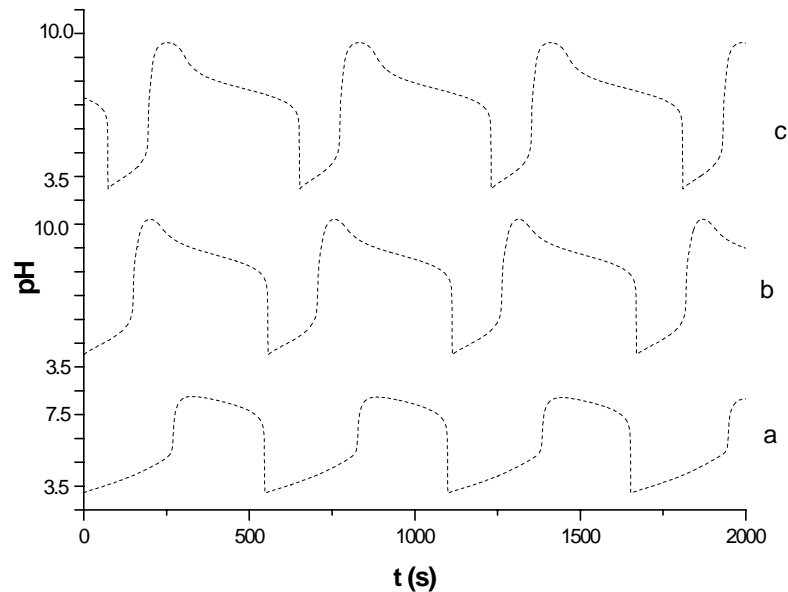
$$v_{-4} = 3 \times 10^3 \times [\text{HSO}_3^-]$$

$$v_5 = 10^{10} \times [\text{S}_2\text{O}_6^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_{-5} = 3,98 \times 10^6 \times [\text{HS}_2\text{O}_6^-]$$

$$v_6 = 10^{11} \times [\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]$$

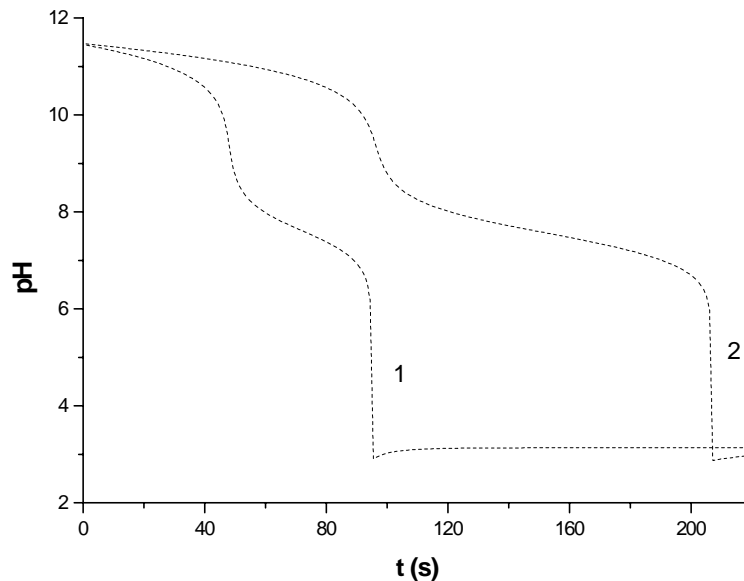
Ez a részfolyamat tehát a pozitív visszacsatolás. A P1 reakció sebességi egyenletét csak feltételeztem, míg a P2 sebességi egyenlete az irodalomból ismert. A P3 folyamatban a ditionion protonált ditionáionná oxidálódik, miközben fogy az autokatalizátor szerepét betöltő hidrogénion. Ennek a folyamatnak is becsültem a sebességi együtthatóit. A három protonálódási egyensúly az irodalomból szintén ismert és az ismert egyensúlyi értékek alapján adtam meg a protonálódási és a disszociációs folyamatok sebességi állandóit. A 4.2.1. táblázatban szerepel a modell, a sebességi egyenletek és a sebességi állandók, amelyeket a számításokhoz felhasználtunk.



4.2.8. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ - rendszerben számolt oszcillációs görbék változása az áramlási sebességgel. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0105 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $\text{pH}_i = 11,5$; $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_a = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_b = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_c = 3,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A numerikus integrálást szemiimplicit Runge-Kutta módszerrel végeztem és a relatív hiba 10^{-5} volt. Áramlásos reaktorban a hét változót leíró differenciál

egyenlethez még hozzá írtam az áramlási tagokat is. A kiindulási hidroxidion-koncentrációkat a kísérleteknél a ditionition lúgos oldatában mért pH alapján adtam meg. A modell ugyanolyan kísérleti körülményeknél mutatott oszcillációt, mint a kísérletekben a reakciórendszer és a görbék alakja is teljesen hasonló volt a kísérletihez (4.2.8. ábra). Zárt rendszerre is végeztem számításokat. A számolt görbék nagyon hasonlítottak a kísérleti görbékhez: két lépcsőben történt a pH csökkenése, a kiindulási hidrogén-peroxid koncentrációja ugyanúgy növelte a pH-csökkenés sebességét és túl kevés $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ esetén $\text{pH} \approx 8$ -nál a kísérletekhez hasonlóan lassult a pH-változás (4.2.9. ábra).



4.2.9. ábra. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ -rendszerben a számolt pH-idő görbe a 4.2.7. ábrán mért görbével azonos körülmények esetén.

A hidrogén-peroxid és a ditionition közötti reakció tanulmányozása lúgos közegben egy új oszcillációs reakció felfedezéséhez vezetett. Nagy amplitúdójú pH-szabályozott oszcilláció figyelhető meg áramlásos reaktorban megfelelő körülmények esetén. Ugyanakkor a kémiai oszcillátorok többségére

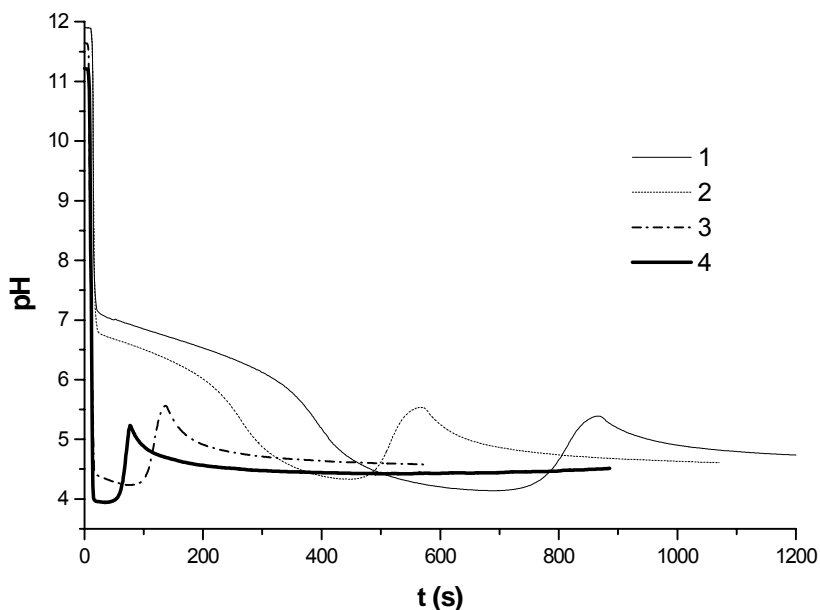
jellemzően a környezet hőmérséklet-változásának hatására érzékeny: a periódusidő és az amplitúdó csökken a hőmérséklet növelésével. Az áramlási sebesség és a kezdeti koncentrációk változásának hatását is megvizsgáltam. Zárt reaktorban nincs oszcilláció, csak autokatalitikus volt a reakció. Egy egyszerű modellel sikerült jól szimulálni a kísérleti görbéket.

4.3. A ditionition oszcillációs bomlásának kinetikája és mechanizmusa

A ditionition bomlását sokan vizsgálták különböző körülmények között, ahogyan erről már az irodalmi részben beszámoltam. Ennek ellenére csak egyetlen kutatócsoport számolt be arról, hogy a bomlás során néhány szélsőértéket lehet észlelni a ditionition koncentrációjában és az elegy pH-jában.²⁸ Bár számos kutató kétségbe vonta a megfigyelt oszcilláció valódi, kémiai eredetét, valamint más laboratóriumokban soha nem erősítették meg ezt a megfigyelést, mégis rendszerint úgy referálják a ditionition bomlását, mint egy zárt rendszerű periodikus reakciót. A reakció kétségtelenül autokatalitikus: egy lassú indukciós szakasz után gyors bomlás következik be.^{35-39,42} A gyors szakaszban a bomlás bizonyos körülmények között megállhat még mielőtt a ditionition teljes mennyisége elreagálna, amelyet annak tulajdonítottak, hogy valamilyen kémiai reakció elvonja az autokatalizátort.³⁷ Az ilyen részfolyamat betöltheti a negatív visszacsatolás szerepét, amelynek jelenléte, az autokatalitikus folyamat mellett, az oszcilláció szükséges mechanisztikus feltétele. Elvileg tehát lehetséges, hogy a bomlás valóban oszcillációt mutasson alkalmasan megválasztott körülmények között, ha a parametrikus feltételeket (részreakciók sebességi viszonyai) is sikerül megteremteni. Éppen ezért fontosnak véltem saját lehetőségeim között tisztázni, hogy valóban lehet-e oszcillációs kinetikája a ditionition bomlásának. Ezen túlmenően a hőmérséklet hatása is nagyon izgalmasnak ígérkezett ebben a rendszerben. Kísérleteim fő célkitűzése az volt, hogy megvizsgáljam a kinetikát zárt reaktorban, illetve áramlásos reaktorban egyaránt.

Zárt reaktorban végzett kísérleteknél úgy indítottam a reakciót, hogy a ditionition lúgos oldatához hozzáadtam a szükséges mennyiségű híg kénsav oldatot, amellyel semlegesre állítottam a reakcióelegy kezdeti pH-ját.

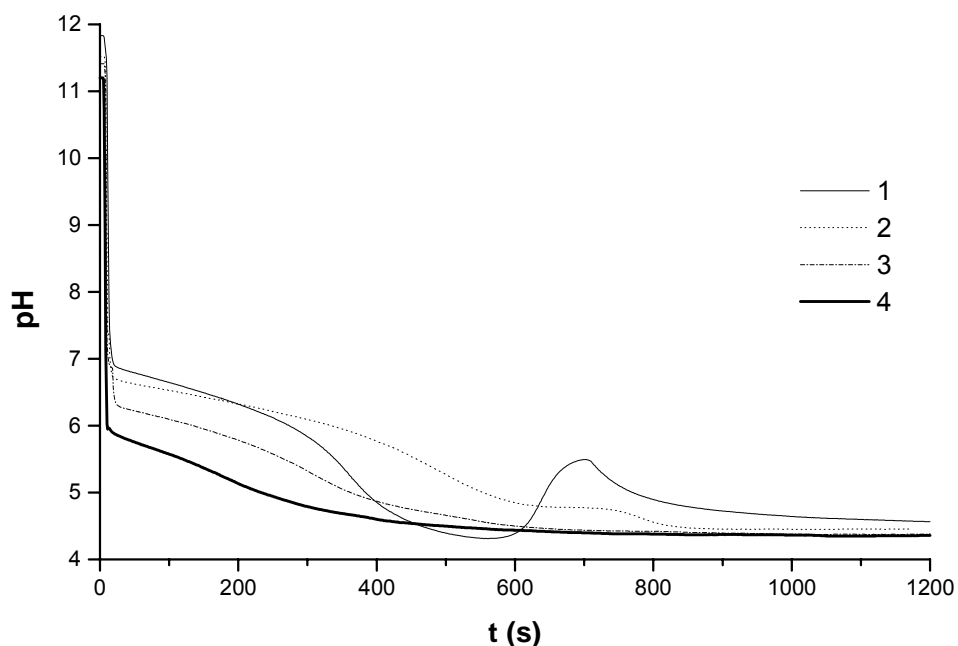
Semleges oldatban a bomlás spontán elindult, amit jellegzetes pH-változás kísért. A reakcióelegy térfogata 50,0 ml volt, amit folyamatosan keverttem mágneses keverővel a kísérlet ideje alatt, míg a levegő oxigénjét nitrogén folyamatos buborékolatásával tartottam távol. A ditionition kiindulási koncentrációjának széles tartományában (0,001-0,05 M), 20 és 60 °C között mértem a bomlás alatt észlelhető pH-változást illetve a redoxipotenciál-változást. Oszcillációt azonban egyik görbén sem találtam. A pH-idő görbéken lassú csökkenést követően, egy minimum után egyetlen maximum jelentkezett. A redoxipotenciál változása is hasonló lefutású volt.



4.3.1. ábra: A ditionition bomlását kísérő pH változás zárt reaktorban különböző hőmérsékleteken. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,008 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $T_1 = 33,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 39,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_3 = 48,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_4 = 53,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A pH-maximum közelében az elegy szemmel láthatóan opálössá vált a kénkiválás következtében. A pH csökkenésével párhuzamosan azonban az opálos oldat később kitisztult. A hőmérséklet növelésével az indukciós szakasz egyre rövidebb lett. 48,5 °C-on pedig a pH-csökkenés a reakció indítását követően azonnal bekövetkezett (4.3.1. ábra). A pH-maximumot is

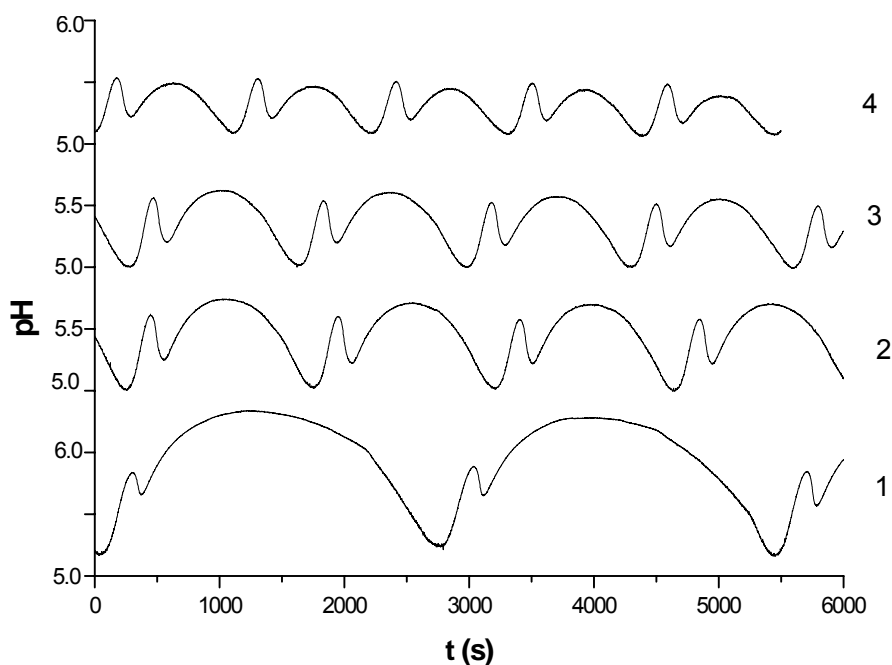
egyre rövidebb idő elteltével lehetett észlelni, és az értéke is csökkent. A részfolyamatok tehát egyértelműen gyorsultak növekvő hőmérséklettel. A bomlás két fő termékének: a szulfitionnak és a tioszulfátiónnak a hatását is vizsgáltam. A szulfitionok hozzáadásával $\text{pH} \approx 7$ -nél megállt a pH-csökkenés a kialakuló $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ pufferrendszer miatt. A tioszulfátiókok viszont a pH-maximum kialakulását gátolták meg és az egész bomlás során lassú pH-csökkenést figyeltem meg tioszulfátió jelenlétében (4.3.2. ábra).



4.3.2. ábra. A tioszulfátiókok hatása a ditionition bomlására. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,008 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $T = 39,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{01} = 0,00 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{02} = 0,025 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{03} = 0,05 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{04} = 0,10 \text{ M}$.

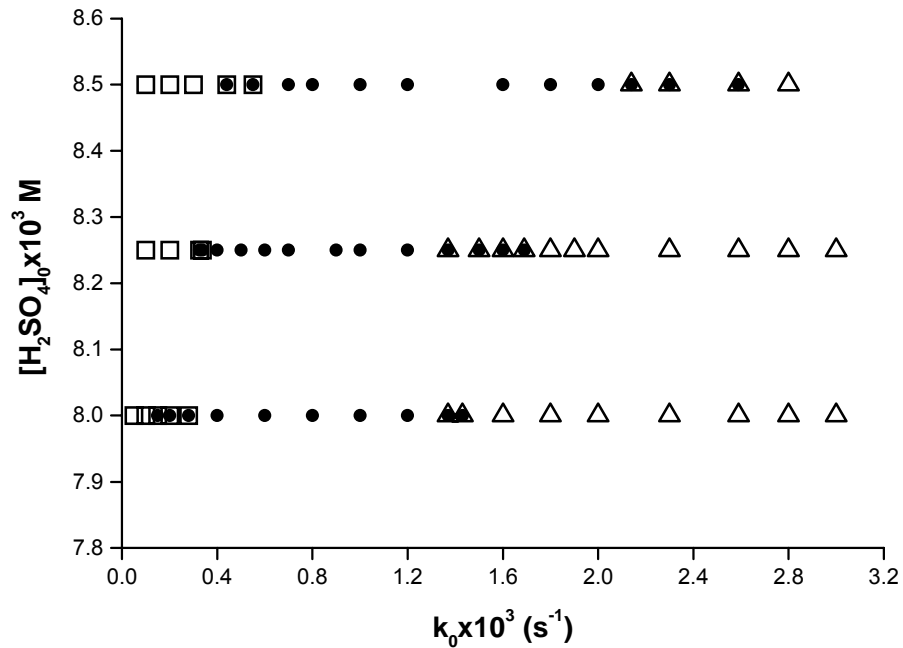
Az ismertetett kísérletekből nyilvánvalóan következik, hogy a bomlást kísérő pH-változás bonyolult kinetikai görbével jellemezhető ugyan, de zárt reaktorban nem mutat oszcillációt a megvizsgált körülmények között. Azonban ez nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy áramlásos reaktorban, ahol

áramlással a rendszer távol tartható az egyensúlytól, oszcillációs dinamika alakuljon ki. Ezért áramlásos reaktorban is végeztem kísérleteket. Perisztaltikus pumpával külön-külön vezettem be a reaktorba a híg vizes kénsavoldatot és a nátrium-ditionit lúgos oldatát (pH = 11,5). A reakcióelegy feleslegét pedig ugyanezzel a pumpával vezettem el fordított üzemmódba kötve be kellő számú csatornát. A kísérleti körülményeket széles határok között változtattam annak érdekében, hogy feltárjam a lehetséges oszcilláció feltételeit. Eredményeim szerint valóban kialakul periodikus reakció ebben a konfigurációban, ha megfelelően választottam meg a tápáramkoncentrációkat, áramlási sebességet és a hőmérsékletet. A pH mellett a redoxipotenciál változása ugyancsak periodikus volt adott körülmények esetén. A pH-változás amplitúdója a 1,5 pH-egységet is elérte optimális esetben.



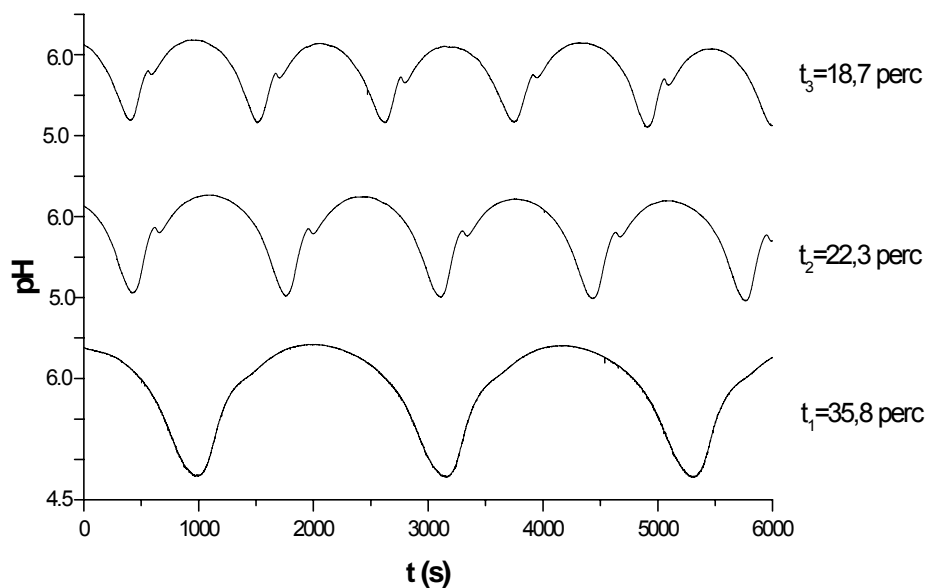
4.3.3. ábra. Áramlásos reaktorban mért oszcillációs görbék különböző kezdeti hidrogénionkoncentrációk esetén. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,016 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $T = 39,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $k_0 = 7,52 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $[\text{H}^+]_{01} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_{02} = 1,85 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_{03} = 1,91 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+]_{04} = 1,95 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Érdekeség, hogy egy perióduson belül két pH csúcs figyelhető meg a pH-idő görbéken: egy kisebb pH-maximumot mindig egy nagyobb pH-maximum követett. Feltehetően a kisebb pH-maximum a bomlás során a zárt reaktorban is megfigyelt pH-maximumnak felel meg. A kisebb pH-maximum ugyanakkor egyre nőtt, ahogyan növeltem a hidrogénion kezdeti koncentrációját (4.3.3. ábra). Végül magasabb lett a pH értéke, mint a kezdetben nagyobb pH-maximum. Az oszcilláció szempontjából optimális áramlási sebesség nagyon széles határok között változik ($k_0 = (2 - 20) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) a különböző $[\text{H}^+]_0$ esetén. A 4.3.4. ábrán látható állapotdiagram azt is jól szemlélteti, hogy az oszcillációs tartomány széleinél bistabilitás jelentkezik az alacsonyabb pH-jú, illetve a magasabb pH-jú stacionárius állapotok és az oszcilláció között.



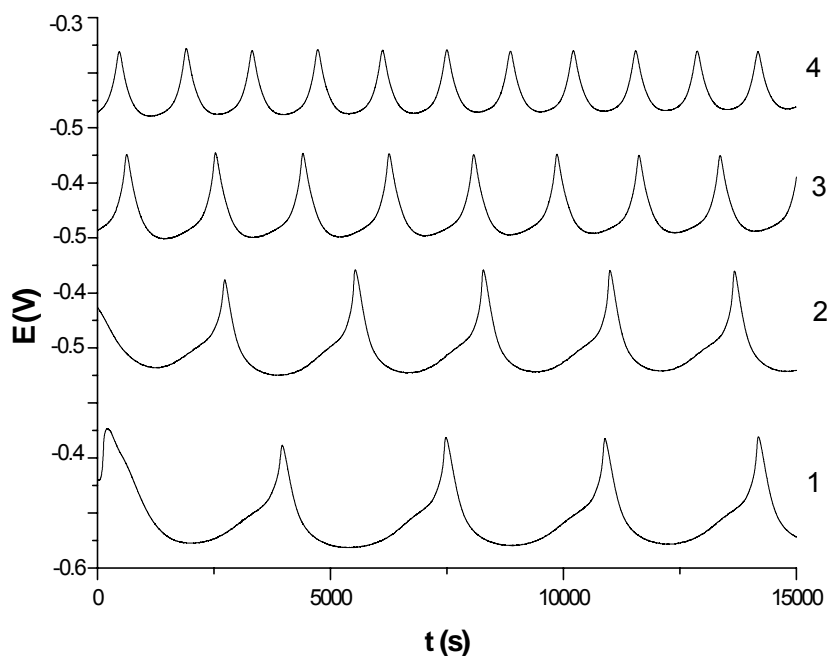
4.3.4. ábra. A $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ bomlására felvett állapotdiagram. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $T = 39,8 \text{ }^\circ\text{C}$. \square – stacionárius állapot (pH \approx 5,0); \bullet – oszcillációs állapot; Δ – stacionárius állapot (pH \approx 6,0).

A kétesúcsú periodikusnál komplexebb periodikus oszcillációkat, vagy kaotikus dinamikát azonban a megvizsgált körülmények mellett nem találtam. Ebben a rendszerben is tanulmányoztam a hőmérséklet hatását. Az oszcilláció meglepően tág hőmérsékleti intervallumban jelentkezett: 20 és 60 °C között. Ugyanakkor a periódusidő és az amplitúdó is jelentős hőmérséklet-függést mutatott. Néhány esetben a periódusidő közel egy órától néhány percre csökkent le a hőmérséklet növelésével. A 4.3.5. ábrán látható néhány tipikus oszcillációs görbe, amelyeket különböző hőmérsékleteken mértem. Az amplitúdó is jól láthatóan változik. A legalacsonyabb hőmérsékleten (39,2 °C-on) volt a legnagyobb: pH 4,8 és 6,2 közötti szélsőértékekkel. A kisebb pH-maximum egyre élesebbé vált a hőmérséklet növelésével. Az oszcilláció hőmérséklet-tartományának széleinél az oszcilláció mindig csökkenő amplitúdóval szűnt meg, és nem hirtelen állt be a stacionárius állapot.

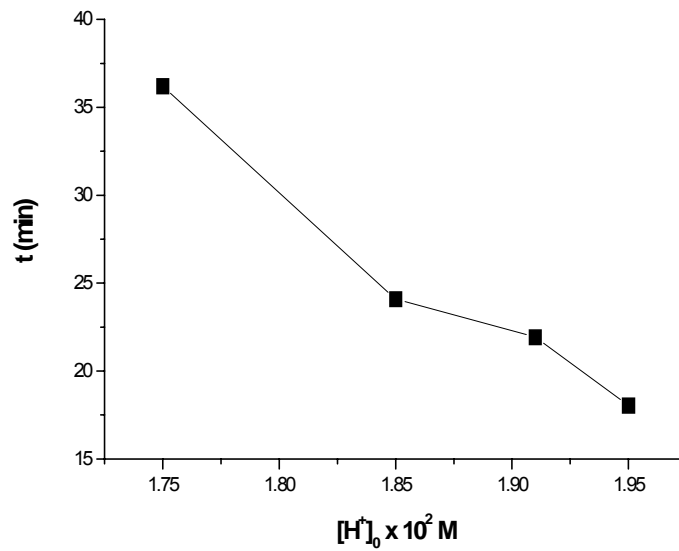


4.3.5. ábra. Az oszcilláció periódusidejének és amplitúdójának változása a hőmérséklettel. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $k_0 = 1,32 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,008 \text{ M}$; $T_1 = 39,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 49,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_3 = 57,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

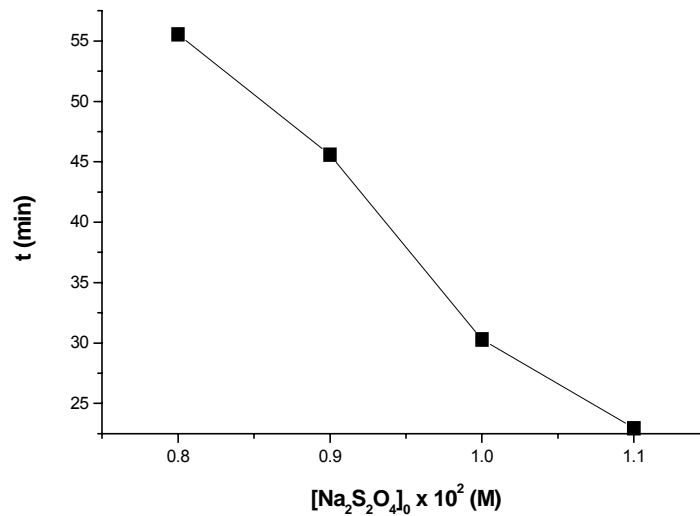
A pH-változás mellett a redoxipotenciál-változást is mértem különböző kísérleti körülményeknél. A 4.3.6. ábra mutatja a mért potenciál-változást különböző kiindulási nátrium-ditionit koncentrációknál. Az oszcilláció amplitúdója a 200 mV-t is elérte $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,008 \text{ M}$ -nél. A hidrogénion és a ditionition kezdeti koncentrációinak növelése hasonló módon jelentősen csökkentette az oszcilláció periódusidejét (4.3.7. ábra és 4.3.8. ábra). A csökkenés mindkét esetben közel lineáris volt. Wayman és Lem kísérleteik alapján úgy gondolták, hogy a ditionition és a hidrogénion koncentrációjával arányosan nő a bomlás sebessége, amelyet alátámasztottak az én kísérleteim is. A bomlás sebessége tehát nőtt a $[\text{H}^+]_0$ és $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]_0$ növelésével, ezzel párhuzamosan az oszcilláció periódusideje csökkent.



4.3.6. ábra. A nátrium-ditionit bomlásakor Pt-elektrodán mérhető redoxipotenciál-változás CSTR-ben. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_{01} = 0,008 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_{02} = 0,009 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_{03} = 0,010 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_{04} = 0,011 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $k_0 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,008 \text{ M}$; $T = 39,8 \text{ }^\circ\text{C}$.



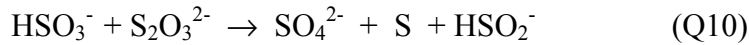
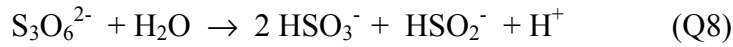
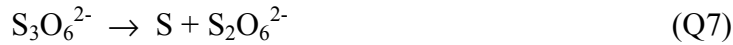
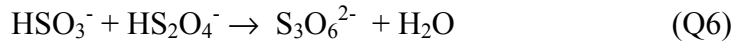
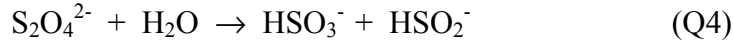
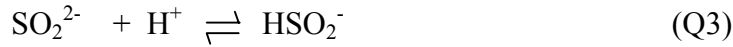
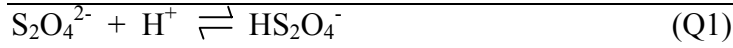
4.3.7. ábra. A periódusidő változása a hidrogénion-koncentráció változásával. $[Na_2S_2O_4]_0 = 0,016 \text{ M}$; $[NaOH]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $k_0 = 7,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T = 39,6 \text{ } ^\circ\text{C}$.



4.3.8. ábra. Az oszcilláció periódusának változása a kezdeti ditionition-koncentráció függvényében. $[NaOH]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $k_0 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $[H_2SO_4]_0 = 0,008 \text{ M}$; $T = 39,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

A kísérleteket követően egy mechanizmust is sikerült felírni, amely meglehetősen jól tükrözte a kísérleti viselkedést. A 4.3.1. táblázatban megadott mechanizmus első három reakciója jól ismert protonálódási egyensúly. A Q4 reakció termeli a HSO_3^- -t, amely a Q6 és Q7 komponens folyamatokkal együtt szolgáltatja az autokatalitikus ciklust. Az autokatalizátor szerepét a hidrogén-szulfid-ion tölti be ebben a reakciórendszerben, ellentétben a korábban vizsgált rendszerekkel. Az oszcilláció nem pH-szabályozott, de a hidrogénionnak itt is fontos szerepe van. A protonált ditionition ugyanis sokkal gyorsabban reagál a HSO_3^- -nal mint a ditionition. Ez magyarázza azt a jelenséget, hogy nő a bomlás sebessége a pH növekedtével. A tritionátióknak nagyon fontos szerepe van az autokatalitikus ciklusban, amelyet már Holman és Bennet is megállapított. A Q8 reakció a $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ elvonásával adja az egyik negatív visszacsatolást, amelyben a kevésbé reaktív ditionátió alakul. Míg a Q10 reakciólépés a hidrogén-szulfid-iont fogyasztja, és ez adja a másik csatornát a negatív visszacsatoláshoz. A két negatív visszacsatolást szolgáló reakció fontos volt a kettős pH-maximumok szimulálásához. A bomlás fő termékei itt is a tioszulfát- és a szulfidion, de mellette kis mennyiségben ditionátió és szulfátion is képződik. A numerikus integráláshoz ebben az esetben is szemiiimplicit Runge-Kutta módszert használtam 10^{-5} relatív hibával. A sebességi állandók az Q1-Q3 reakcióknál az irodalomból ismert egyensúlyi állandók alapján vannak megadva, a többi folyamat sebességi állandója csak becsült érték. A 4.3.9. ábra (a) görbéje egy kísérleti görbe és (b) görbe egy azonos körülményekre számolt oszcillációs görbe. A periódusidő közel akkora, mint a kísérleteknél, az amplitúdó viszont valamivel kisebb a számolásnál. A kettős pH-maximum a számolásoknál is jelentkezett.

4.3.1. táblázat A ditionition bomlásának mechanizmusa:



A számításokhoz felhasznált sebességi egyenletek:

$$v_1 = 10^{10} \times [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_{-1} = 3,5 \times 10^7 \times [\text{HS}_2\text{O}_4^-]$$

$$v_2 = 5 \times 10^{10} \times [\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_{-2} = 3 \times 10^3 \times [\text{HSO}_3^-]$$

$$v_3 = 10^{10} \times [\text{SO}_2^{2-}] \times [\text{H}^+]$$

$$v_{-3} = 10^5 \times [\text{HSO}_2^-]$$

$$v_4 = 10^{-6} \times [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$v_5 = 10^2 \times [\text{HSO}_2^-] \times [\text{HSO}_2^-]$$

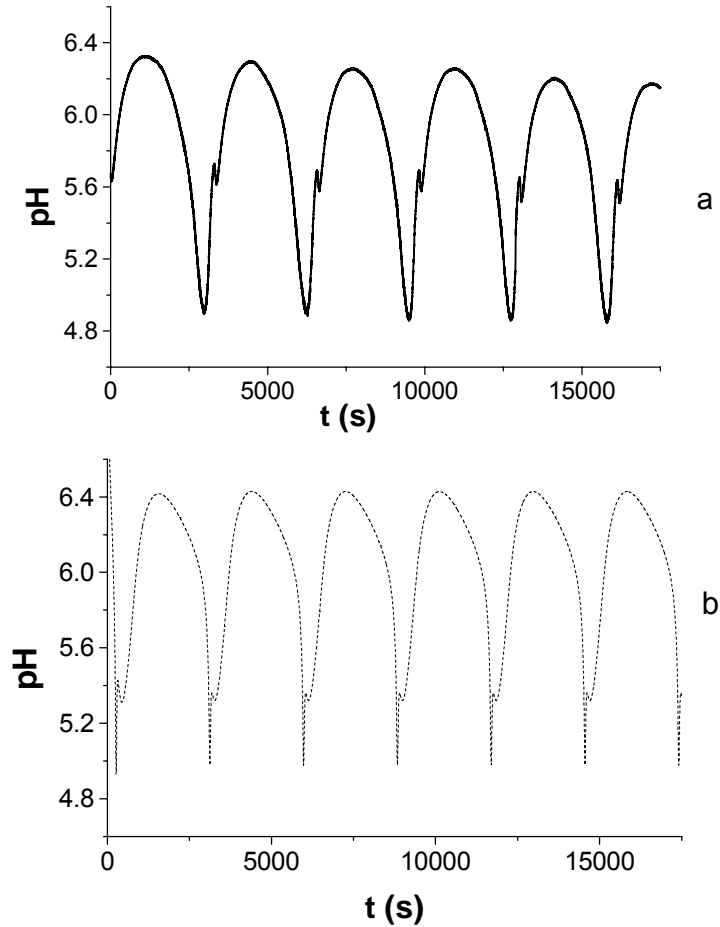
$$v_6 = 10^4 \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{HS}_2\text{O}_4^-]$$

$$v_7 = 4 \times 10^{-2} \times [\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]$$

$$v_8 = 10^{-1} \times [\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]$$

$$v_9 = 2 \times 10^2 \times [\text{SO}_3^{2-}] \times [\text{S}]$$

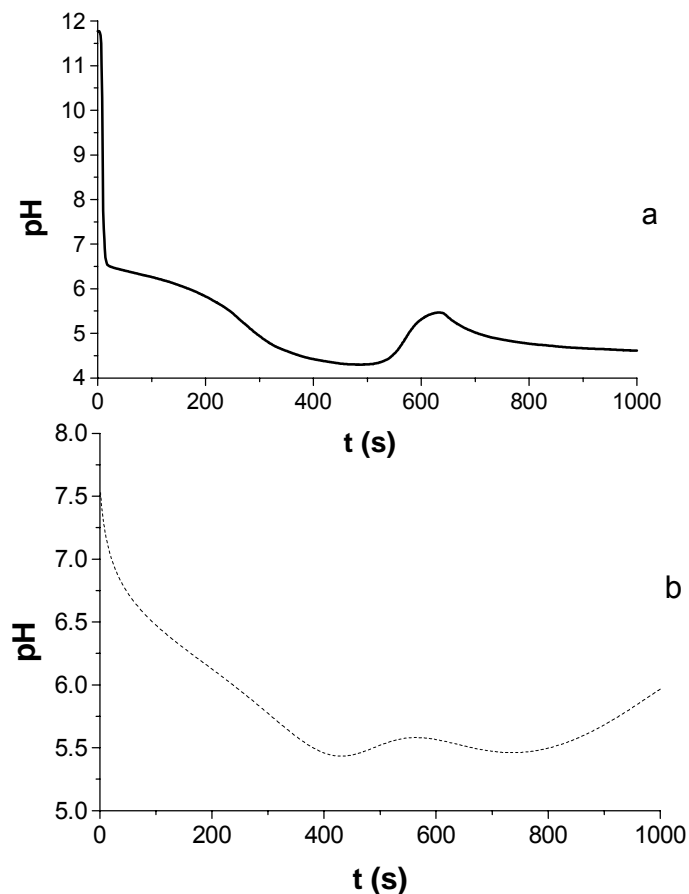
$$v_{10} = 2 \times [\text{HSO}_3^-] \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$



4.3.9. ábra. A ditionition bomlásánál mért (a) és számolt (b) pH-változás CSTR-ben. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 8,25 \times 10^{-3} \text{ M}$; $T = 39,8 \text{ } ^\circ\text{C}$; $k_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -oldat kezdeti pH-ja 11,5 volt.

Zárt reaktorban szintén tudtam modellezni a kísérleteknél bekövetkező pH-változást. Bár a számításoknál a bomlás befejeztével gyorsabban nőtt a pH-növekedést jeleztek, mint a kísérletek. A kén koncentrációjának időbeli változására is végeztem számításokat és azt találtam, hogy a kén koncentrációjában ott jelentkezett a maximum, ahol a kísérleteknél is. A pH-maximum elérése előtt közvetlenül érte el a legnagyobb koncentráció értékét,

majd lassan nullára csökkent, ahogyan a mérések során. A 4.3.10. ábra a zárt reaktorban mért (a) és számolt (b) görbék mutatja azonos körülményeknél.



4.3.10. ábra. A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -oldat bomlásánál zárt reaktorban a kísérleti (a) és számolt (b) pH-idő görbe. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,011 \text{ M}$; $t = 39,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{NaOH}]_0 = 0,0182 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Zárt rendszerben nem találtam oszcillációt a ditionition bomlásakor, csak néhány szélsőértékét figyeltem meg a potenciál illetve a pH változásában. Azonban CSTR-ben oszcilláció észlelhető a pH- és potenciálméréssel is. Ez az első olyan oszcillációs reakció, amelyhez egyetlen reaktáns szükséges. Az alkalmazott kénsav és a nátrium-hidroxid csak a megfelelő pH beállításához illetve a nátrium-ditionit stabilizálásához

szükséges. A ditionition bomlásával képződő különböző oxidációs állapotú kénvegyületek közötti reakciók eredményezik a periodikus viselkedést. A fontos kinetikai szabályozó szerepet ebben a reakciórendszerben a hidrogén-szulfid-ion tölti be, így az oszcilláció nem pH-szabályozott. De a pH csökkenése a bomlás sebességét nagymértékben növeli, így a hidrogénionnak is fontos szerepe van. A megadott mechanizmussal a kísérleteknél tapasztalt jelenségeket jól tudtam szimulálni. Így egyebek mellett például kettős pH-maximum jelentkezésére is tudtam magyarázatot adni. Az egyes részfolyamatok sebességi együtthatóit ugyanakkor nem határoztam meg független kísérletekkel, így csak becsült értékeket használtam.

4.4. A hőmérséklet hatása a Bray-reakció oszcillációs dinamikájára

Munkám legfontosabb célkitűzése volt, hogy a hőmérséklet-kompenzáció lehetőségét kutassam kémiai oszcillációs reakciók körében. Ennek során számos reakciót és reakciórendszert megvizsgáltam, amelyekben rendszerint azt találtam, hogy a periódusidő csökken a hőmérséklet növelésével, tehát hőmérséklet-kompenzáció nem figyelhető meg. Ez összhangban van a vonatkozó szakirodalomban közölt általánosnak mondható tapasztalatokkal. Az egyetlen kivételként a $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszert lehet említeni, amelyben egy szűkebb hőmérséklet-tartományon belül a periódusidő függetlennek bizonyult a környezeti hőmérséklet változásaitól. Vizsgálataimat kiterjesztettem a régóta ismert Bray-reakcióra is, amellyel kapcsolatban két közleményben^{52,56} is megemlítik, hogy adott körülmények között a periódusidő a szokásossal éppen ellentétesen változik, vagyis a hőmérséklet növelésével növekszik. Ez a szokásostól eltérő hőmérséklet-függés felveti a hőmérséklet-kompenzáció lehetőségét a Bray-reakcióban.

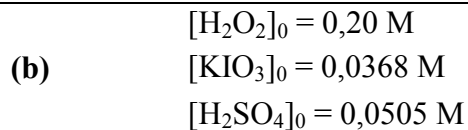
Ismeretes, hogy a Bray-reakció zárt reaktorban is mutat oszcillációt. Optimális kiindulási koncentrációknál akár több órán keresztül is oszcillál. Ezért lehetőség nyílt arra, hogy nem csak áramlásos reaktorban, hanem zárt reaktorban is tanulmányozni tudjam a hőmérséklet hatását a periódusidőre, az amplitúdóra és egyéb jellemzőkre. Ennek megfelelően először zárt reaktorban végeztem a kísérleteket és a Vukojevic és munkatársai által leírt körülményekhez közeli kezdeti feltételekből indultam ki. A reakciót nem követi számottevő pH-változás, így a pH mérése itt nem használható kísérleti módszerként. Ezért egy kombinált $\text{Ag}/\text{AgCl}\text{-KCl}/\text{Pt}$ elektróddal követtem a változást, amely a reakcióközegben kialakuló bruttó redoxipotenciált méri. A

kiindulási elegytérfogat 100 ml volt. Egy kezdeti preoszcillációs (indukciós) szakasz után indult el az oszcilláció és természetesen folyamatosan csillapodott, vagyis a periódusidő nőtt és az amplitúdó csökkent a reakció előrehaladásával. A mérések értékelésénél ezért úgy jártam el, hogy az első tíz periódus alapján számolt átlagos periódusidőket vettem figyelembe a kiértékelés során. A periodikus viselkedést csak a szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten, 45 °C felett figyeltem meg. A vártnak megfelelően találtam olyan körülményeket, ahol a periódusidő a hőmérséklet növelésével növekvő tendenciát mutatott (4.4.1. táblázat (a)). Voltak olyan koncentrációviszonyok is, ahol a hőmérséklettel nem monoton változott a periódusidő. Többszöri ismétléssel elvégzett kísérletek azt mutatták, hogy 5 °C-kal emelve a hőmérsékletet, majdnem az eredeti érték felére csökkent a periódusidő, majd a hőmérsékletet tovább növelve 5 °C-kal, most már nőtt a periódus hossza, további hőmérséklet-növeléssel a periódusidő újra csökkent (4.4.1. táblázat (b)). Végül olyan körülményeket is találtam, amelyek között a hőmérséklet növelésével monoton csökkenő tendenciát mutatott az oszcilláció periódusideje (4.4.1. táblázat (c)). Az indukciós szakaszok hossza azonban minden esetben csökkent a hőmérséklet növelésével, jelezve az itt lejátszódó folyamatok gyorsulását.

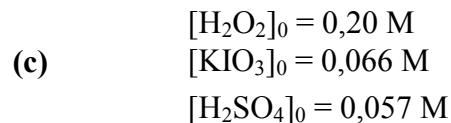
4.4.1. táblázat A periódusidő változása a hőmérséklettel a H_2O_2 - KIO_3 - H_2SO_4 -rendszerben zárt reaktorban:

(a)	
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ M}$	
$[\text{KIO}_3]_0 = 0,046 \text{ M}$	
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,0505 \text{ M}$	
Hőmérséklet (°C)	Periódusidő (perc)
55,0	4,86
59,8	2,49
65,2	4,98
70,2	3,93

4.4. A hőmérséklet hatása a Bray-reakcióra

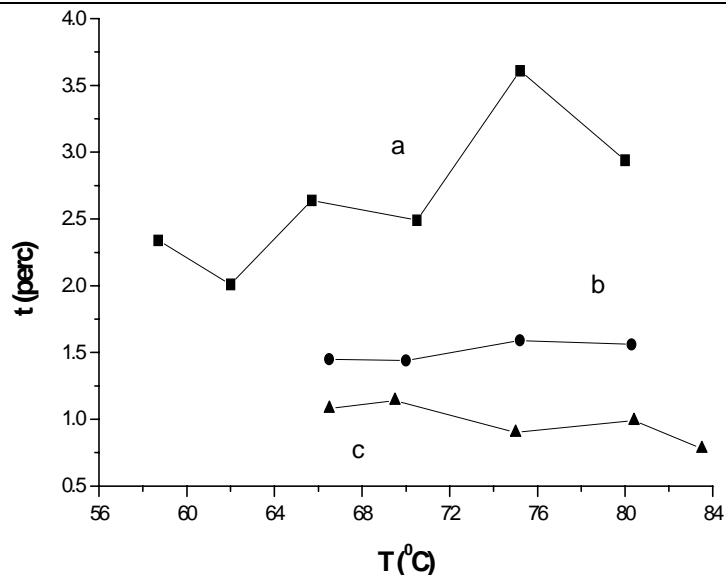


Hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	Periódusidő (perc)
45,0	4,41
55,8	6,12
60,5	5,94
65,1	9,48
70,0	9,48



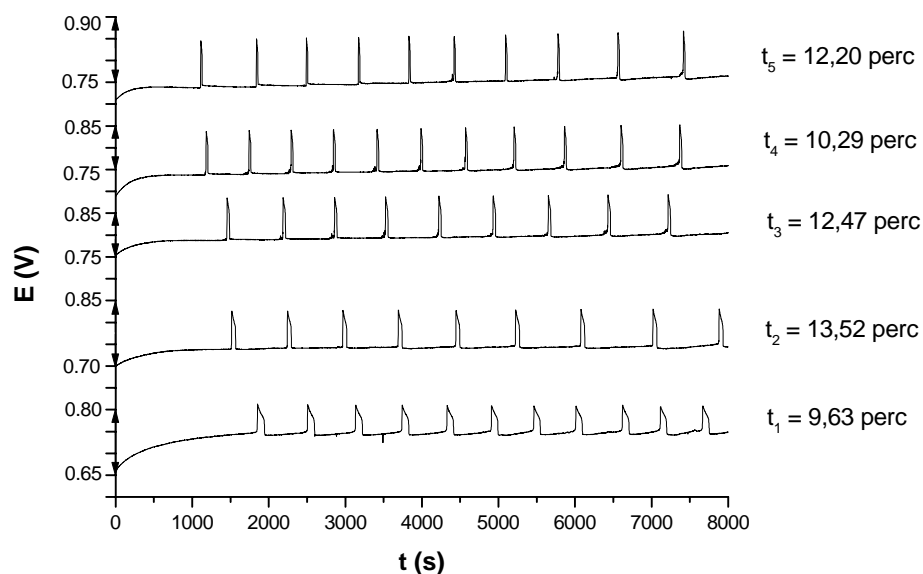
Hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	Periódusidő (perc)
55,0	10,32
60,0	12,18
65,0	9,06
70,0	8,40

További kísérleteimben perklórsavat használtam a kénsav helyett, mert ezzel általában szélesebb hőmérséklet-tartományban mutatott oszcillációt a rendszer. Az alkalmazott koncentrációk mellett nem vált ki a KClO_4 csapadék. A 4.4.1. ábra azt mutatja be, hogy a H_2O_2 - KIO_3 -rendszerben milyen változatos a periódusidő hőmérséklet-függése. Az (a) esetben a periódusidő növekvő tendenciát, a (c) esetben pedig csökkenő tendenciát mutat. A (b) kísérleti feltételek mellett pedig a periódusidő gyakorlatilag állandó maradt, miközben a környezet hőmérséklete 14°C -ot változott. Tehát hőmérséklet-kompenzáció valósult meg.



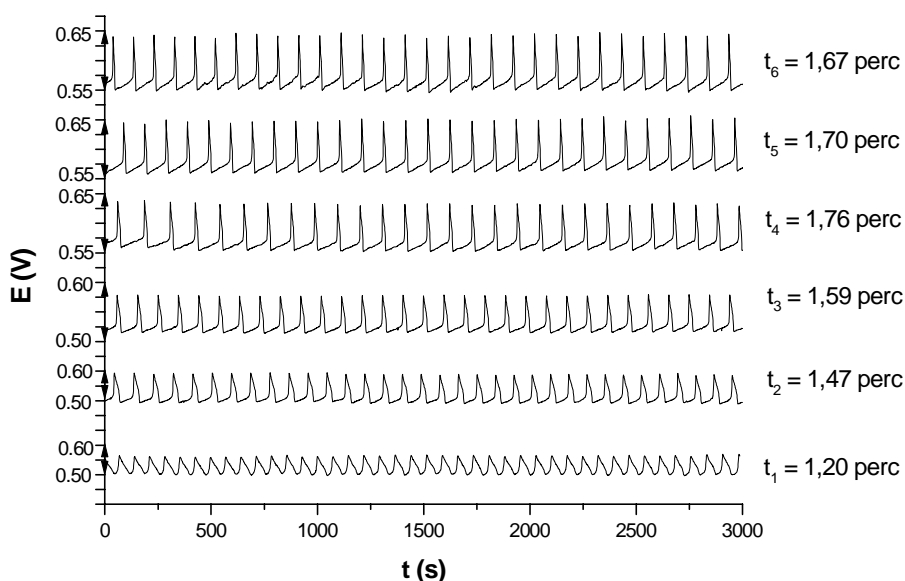
4.4.1. ábra. A periódusidők változása a hőmérséklettel különböző kezdeti koncentrációknál: (a) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,048 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,10 \text{ M}$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,032 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,069 \text{ M}$; (c) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,075 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,075 \text{ M}$.

A periódusidő állandósága mellett az amplitúdó azonban jelentősen nőtt a hőmérséklet növekedtével, amely a biológiai rendszerekben megfigyelt hőmérséklet-kompenzált ritmusokra is jellemző. Az oszcillációt megelőző indukciós periódusok hossza viszont minden esetben csökkent a hőmérséklet emelésével, amely jelzi, hogy az ebben a szakaszban lejátszódó folyamatok sebessége nőtt. Természetesen az oszcillációs ciklusokat létrehozó komponens folyamatok sebessége is nőtt, azonban ezeknek a részfolyamatoknak az egymást kompenzáló hatásaként a periódusidő állandó maradhatott a hőmérséklet növekedése mellett is.



4.4.2. ábra. Az oszcillációs görbék alakjának és a periódusidőnek a változása a hőmérséklettel zárt reaktorban. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,050 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,055 \text{ M}$; $T_1 = 50,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 55,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_3 = 61,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_4 = 65,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_5 = 70,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

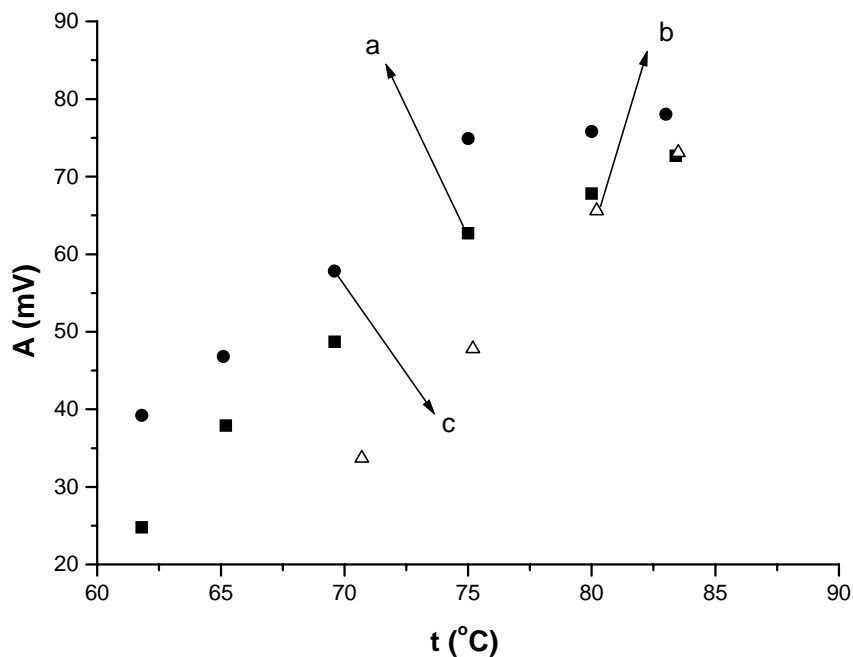
A 4.4.2. ábrán egy olyan oszcillációs görbesorozat látható, ahol a periódusidő változása a hőmérséklettel nem monoton, hanem egyszer növekvő, másszor csökkenő. Az oszcilláció csillapíthatósága a zárt reaktor miatt itt még nem szembetűnő, mivel ezeknél a kísérleti feltételeknél az oszcilláció több óráig tartott. A keverés sebességének is jelentős hatása volt az oszcillációra, ezért minden mérésnél ügyeltem arra, hogy a keverési sebesség ugyanakkora legyen. Áramlásos reaktorban végzett kísérleteknél tetszőleges ideig fenntartható oszcillációt lehetett vizsgálni. A reakció indítása, ugyanakkor a korábban vizsgált rendszerektől eltérő volt. Ha a reaktánsokat a reaktorba folyamatosan áramoltattuk és az elegy feleslegét elvezettük, mint a korábbi rendszereknél, a mért potenciálban nem volt változás, stacionárius állapot állt be.



4.4.3. ábra. Hőmérséklet-kompenzáció a Bray-reakcióban CSTR-ben. $[H_2O_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[KIO_3]_0 = 0,075 \text{ M}$; $[HClO_4]_0 = 0,075 \text{ M}$; $k_0 = 4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T_1 = 61,8 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_2 = 65,2 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_3 = 69,6 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_4 = 75,0 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_5 = 80,0 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_6 = 83,4 \text{ } ^\circ\text{C}$.

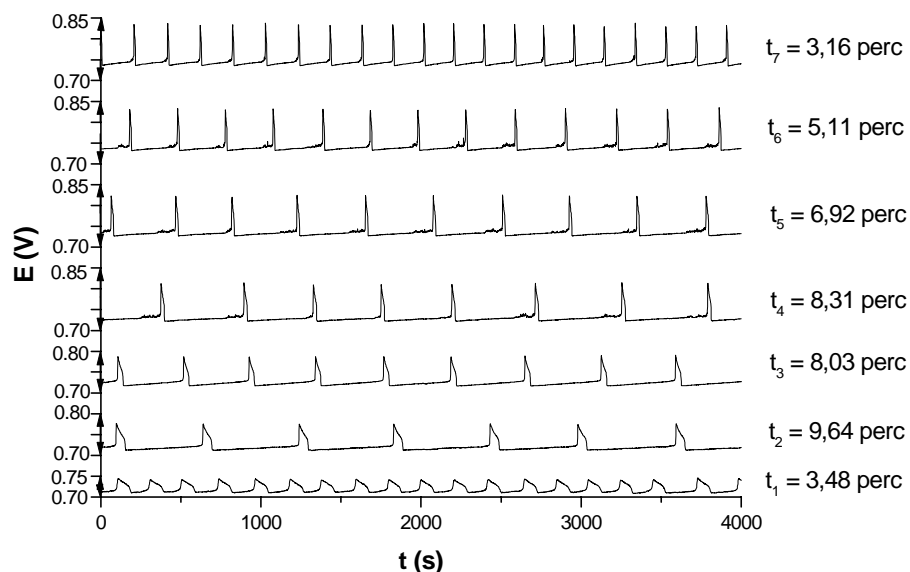
Ezért először a hidrogén-peroxidot és a kálium-jodát perklórsavas oldatát külön bevezettem a reaktorba gyors áramoltatással a reaktor feltöltődéséig. Majd megvártam az oszcilláció kialakulását követő két-három periódust, és csak ezután indítottam el újra az áramlást a kívánt sebességgel. A perisztaltikus pumpa elindítását követően a periodikus viselkedés megmaradt.

Áramlásos reaktorban is sikerült gyakorlatilag hőmérséklet-független periódusidejű oszcillációkat kimutatnom. A következő ábra egy ilyen kísérleti eredményt mutat be (4.4.3. ábra). A periódusidő keveset változott, miközben a hőmérséklet több mint, $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ -ot növekedett. Az amplitúdó viszont itt is jelentősen változott, ami megfigyelhető volt, minden olyan esetben, ahol hőmérséklet-kompenzációt találtam (4.4.4. ábra). Az amplitúdó mindig nőtt a hőmérséklet emelésével, miközben a periódusidő gyakorlatilag állandó volt, vagy nőtt.



4.4.4. ábra. Az amplitúdó változása a hőmérséklettel hőmérséklet-kompenzációt mutató oszcillációk esetén. (a) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,048 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,075 \text{ M}$; $k_0 = 4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,032 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,093 \text{ M}$; $k_0 = 4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (c) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,075 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,075 \text{ M}$; $k_0 = 4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A Bray-reakció kaotikus viselkedésű is lehet bizonyos körülmények esetén. Például a 4.4.5. ábrán 65,3 és 75,2 °C közötti hőmérsékleteken kisebb csúcsok jelentek meg a redoxipotenciál változásában, amelyek hosszabb-rövidebb periódusokat eredményeztek. Itt is lehetett átlagos periódusidőket számolni, de ezek a hőmérséklet emelésével egyszer nagymértékű csökkenést, majd nagymértékű növekedést mutattak.



4.4.5. ábra. A periódusidő változása a hőmérséklettel. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1953 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,048 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,06 \text{ M}$; $k_0 = 4,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $T_1 = 49,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 53,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_3 = 58,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_4 = 65,3 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_5 = 69,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_6 = 75,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_7 = 79,4 \text{ }^\circ\text{C}$.

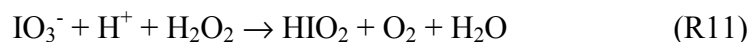
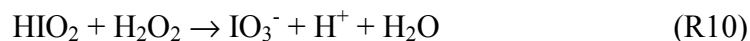
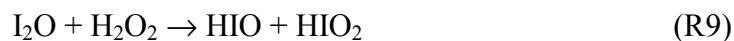
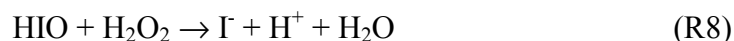
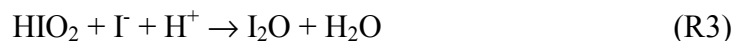
A hőmérséklet hatását a Bray-reakcióra modellszámításokkal is vizsgáltam. Ahogyan az irodalmi előzményekben már említettem, több mechanizmusjavaslat is ismeretes a reakcióra vonatkozóan. Ezek közül azt a módosított modellt használtam fel számításaimhoz, amelyet Schmitz és munkatársai írtak le.^{58,59} Ez a mechanizmus csak ionok képződésével számol, gyökök képződését és azok reakcióit nem tartalmazza. A modellszámításokkal szimulálni lehet az oszcillációt zárt és áramlásos reaktorban egyaránt. Azonban a komplex dinamika bizonyos részleteit, mint például a kaotikus viselkedést áramlásos reaktorban, nem tudja leírni. Csak egyszerű oszcillációkat tudtam a modellel szimulálni. A 4.4.2. táblázatba foglaltam a számításokhoz használt mechanizmust és a reakciólépésekhez tartozó sebességi egyenleteket. Az R12 komponens folyamat a jód eltávozása a

folyadék fázisból, amelynek szintén jelentős hatása lehet az oszcilláció periódusidejére.

A hőmérséklet hatásának szimulálása érdekében először igyekeztem tisztázni az egyes komponens folyamatok gyorsulásának hatását a periódusidőre. Az egyes részfolyamatok hőmérséklet-függéséről nincsenek kísérleti adatok, hiszen ezek elkülönítetten nem tanulmányozhatók. Ezért feltételeztem, hogy a Van't Hoff szabálynak megfelelően $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet-növekedéssel a sebességi állandók értékei kétszeresükre növekednek. Különböző számításokban minden egyes komponens folyamat sebességi állandóját egyenként megnöveltem, miközben a többi sebességi együtthatót az irodalomból átvett bázisértékeken tartottam. Ezután az így kapott oszcillációk periódusidejét összehasonlítottam a sebességi állandók eredeti bázisértékei alapján számolt periódusidővel. Eredményeim szerint az R4, R6, R8 és R12 reakciók sebességi állandóinak növelése a periódusidőt növelte. Az R12 folyamat sebessége a kísérleteim során nagyon kicsi volt, mivel a reaktor tetejét lezártam, így a jód csak lassan távozott a folyadékból. Ezért ennek a folyamatnak a hatása elhanyagolható volt, így a szimulációk során eltekintettem tőle. Az R4 és R8 reakciók sebességének kétszeres növekedése a periódusidőt kb. 2,5-szeresére növelte. Míg az R6 részreakció sebességének kétszeres növelése a periódusidőt kétszeresére növelte. Az összes többi részfolyamat sebességének növelése viszont ellentétes hatású volt, amennyiben csökkentette a periódusok hosszát. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az irodalomban közölt mechanizmus tartalmazza a hőmérséklet-kompenzáció mechanisztikus feltételeit, hiszen vannak benne olyan komponens reakciók, amelyek gyorsulása növeli, míg más komponens reakciók gyorsulása csökkenti a periódusidőt. További kérdés, hogy a hőmérséklet-kompenzáció parametrikus feltételei hogyan teljesülnek ebben a modellben, vagyis az egymással ellentétesen ható komponens reakciók

aktiválási energiái lehetővé teszik-e, hogy az ellentétes hatások éppen kompenzálják egymást?

A 4.4.5. ábra zárt rendszerben számolt néhány oszcillációs görbét mutat. A jodidionok koncentrációjának időbeli változását ábrázoltam a szimulált görbéken, mert a redoxipotenciál kiszámítása meglehetősen bonyolult lenne az adott rendszerben. Az (a) görbe az irodalomból ismert sebességi állandók alapján (bázisértékek) számolt oszcilláció. A (b) esetben azt feltételeztem, hogy minden sebességi együttható kétszeresére nő, ha a környezeti hőmérséklet 10°C -kal nő, tehát minden részfolyamat aktiválási energiája megegyezik egymással. Ebben az esetben az oszcilláció periódusideje és az amplitúdója is nagymértékben csökkent, amely tipikus viselkedésre utal, a legtöbb kémiai oszcillátorra jellemző. Tehát, ha egyforma aktiválási energiával vettem figyelembe a komponens reakciókat, akkor nem szimulálható hőmérséklet-kompenzáció. A (c) görbe azt mutatja be, amikor a hőmérséklet növelésével a periódus hossza és az amplitúdó is nőtt, mivel a periódust növelő részreakciók hatása nagyobb, mint a periódust csökkentőké. Tehát az R4, R6 és R8 reakcióknak nagyobb aktiválási energiákat feltételeztem, mint a többi komponens folyamatnak. A (d) eset pedig a hőmérséklet-kompenzáció megvalósulását modellezi. Minden sebességi együtthatót megnőveltem ugyan, de a periódusidő gyakorlatilag ugyanakkora, mint az (a) görbénél. A periódust növelő és csökkentő részfolyamatok hatása tehát kiegyenlíti egymást, ezért nem változik a periódus hossza, csak az amplitúdó nő. A következő táblázatban összefoglaltam, hogy a periódust növelő reakciók sebessége hogyan változott, a többi reakciónak a sebességét mindig kétszeresére növeltem az (a) eset kivételével, ahol az eredeti 4.4.2. táblázatban szereplő értékeket használtam fel.



A számításokhoz használt sebességi egyenletek:

$$v_1 = 3 \times 10^3 [\text{IO}_3^-] [\Gamma] [\text{H}^+];$$

$$v_2 = 1,32 \times 10^6 [\text{HIO}] [\text{HIO}_2];$$

$$v_3 = 8,33 \times 10^9 [\text{HIO}_2] [\Gamma] [\text{H}^+];$$

$$v_4 = 8,33 \times 10 \text{ s}^{-1} [\text{I}_2\text{O}];$$

$$v_5 = 5,25 \times 10^6 [\text{HIO}]^2;$$

$$v_6 = 10^{12} [\text{HIO}] [\Gamma] [\text{H}^+];$$

$$v_7 = 10^3 [\text{I}_2];$$

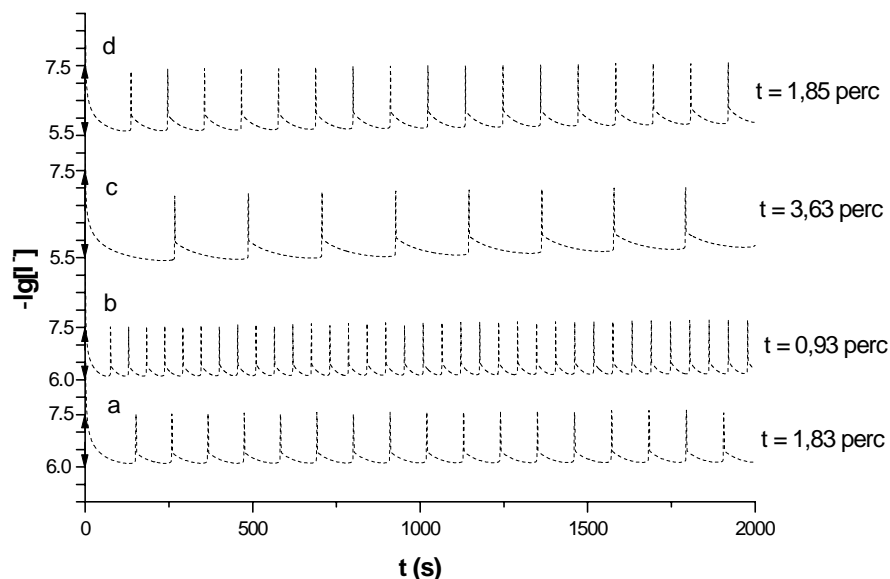
$$v_8 = 2 \times 10^2 [\text{HIO}] [\text{H}_2\text{O}_2];$$

$$v_9 = 3,33 \times 10^3 [\text{I}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}_2];$$

$$v_{10} = 10 [\text{HIO}_2] [\text{H}_2\text{O}_2];$$

$$v_{11} = 1,87 \times 10^{-4} [\text{IO}_3^-] [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}_2];$$

$$v_{12} = 3,30 \times 10^{-4} [\text{I}_2];$$



4.4.6. ábra. A Bray-reakcióban számolt oszcillációs görbék. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,20 \text{ M}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 0,036 \text{ M}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 0,10 \text{ M}$; $k_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

4.4.3. táblázat. A Bray-reakció hőmérséklet-függésének szimulálásához használt sebességi állandók:

	a	b	c	d
k_4	$8,33 \times 10$	$1,67 \times 10^2$	$2,49 \times 10^2$	$2,25 \times 10^2$
k_6	10^{12}	$2,0 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	$2,0 \times 10^{12}$
k_8	$2,0 \times 10^2$	$4,0 \times 10^2$	$6,0 \times 10^2$	$5,2 \times 10^2$

A Bray-reakcióval kapcsolatban elvégzett kísérletek és szimulációs számítások legfontosabb tanulsága, hogy a periódusidő hőmérséklet-függése változatosan alakult. Munkám szempontjából az a legfontosabb tapasztalat, hogy voltak olyan kísérleti körülmények, ahol a periódusidő hőmérséklet-

kompenzációja jól megfigyelhető volt, miközben az oszcilláció amplitúdója nőtt. Zárt reaktorban is sikerült hőmérséklet-független periódust találni adott hőmérséklet-tartományon belül. A Bray-reakció számításaimhoz felhasznált modellje ugyan nem alkalmas a rendszer összes kísérleti viselkedésének leírására, de a hőmérséklet hatásának főbb jellegzetességeit képes szimulálni. A modellszámítások alapján megállapítható, hogy bizonyos részfolyamatok sebességének növelése periódust növelő, míg más részfolyamatok esetében ugyanez periódust csökkentő hatású volt. A két ellentétes hatás optimális esetben éppen kompenzálta egymást, aminek eredményeként a periódusidő gyakorlatilag nem változott. A kísérleteknél tapasztalt amplitúdó-növekedés is megfigyelhető volt a szimulációk során.

5. Összefoglalás

Kutatásaim fő célkitűzése az volt, hogy megvizsgáljam a hőmérséklet-kompenzáció kialakulásának lehetőségét ismert és újonnan felfedezett oszcillációs kémiai reakciókban. Kísérleteket és szimulációs számításokat egyaránt végeztem különböző rendszerekben a hőmérséklet-kompenzáció mechanisztikus és parametrikus feltételeinek tisztázása érdekében. Ugyanakkor más szemszögből is megvizsgáltam az általam újonnan felfedezett oszcillációs reakciók dinamikai viselkedését.

Elsőként a már korábban is ismert $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ -rendszer dinamikai viselkedésének további részleteit tanulmányoztam különböző hőmérsékleteken. Ismert volt ugyanis, hogy ez a rendszer optimális kiindulási feltételek esetén hőmérséklet-kompenzációt mutat. Eredményeim szerint azonban a hőmérséklet-kompenzáció csak nagyon szűk tartományban jelentkezik. A kezdeti feltételek kismértékű módosulásával, például más kezdeti szulfition-, vagy hidrogénion-koncentrációnál a periódusidő érzékeny hőmérséklet-függést mutat, csökkenő, illetve éppen ellenkezőleg, növekvő tendencia jellemzi a periódusidőt növekvő hőmérsékleti értékek esetén. A rendszer dinamikai állapotában nagyon nagy változás következhet be akár 1-2 °C-os hőmérséklet-változás hatására is. A modellszámításokkal mind a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet, mind a hőmérséklet-kompenzációt szimulálni tudtam. A számításoknál azt feltételeztem, hogy a hidrogén-szulfitionok képződésének az aktiválási energiái nagyobbak, mint a hidrogén-szulfitionokat fogyasztó reakcióknak. Így a hidrogén-szulfit-ionok élettartama megnő a magasabb hőmérsékleten, vagyis a pozitív visszacsatolást előidéző folyamatok sebessége kisebb mértékben nő, mint a negatív visszacsatolást okozó folyamatoké, és ez periódust növelő hatású. A többi komponens

reakció gyorsulása viszont csökkenti a periódus hosszát, ezáltal a magasabb hőmérsékleten is gyakorlatilag ugyanakkora marad a periódusidő kedvező feltételek mellett.

A pH-oszcillátorok általános modelljét felhasználva bemutattam, hogy egy pH-oszcillátorban a hőmérséklet-kompenzáció megvalósulásának két esete lehetséges:

(1) a negatív visszacsatolást előidéző komponens reakció, amelynek a gyorsulása periódusidőt növelő hatású, nagyobb aktiválási energiával rendelkezik, mint a többi részfolyamat.

(2) a protonálódási egyensúly a protonált forma képződésének irányába tolódik el a hőmérséklet növelésével, így csökken az autokatalizátor proton koncentrációja, és ezzel együtt a periódusidőt csökkentő pozitív visszacsatolás sebessége.

A ditionition hidrogén-peroxidos oxidációja során ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ rendszer) áramlásos reaktorban nagy amplitúdójú pH-oszcillációt figyeltem meg. Az oszcilláció pH-szabályozott volt. A kísérleti körülmények változtatásával az amplitúdója a 6,5 pH-egységet is elérte, amely az eddig felfedezett oszcillációk között a legnagyobb pH-változást jelenti egy periódus alatt. Az oszcilláció jellemzői (görbealak, periódusidő, amplitúdó) érzékenyen változtak a hőmérséklet változtatásával. Az oszcilláció hőmérséklet-tartománya nagyon szűknek bizonyult, a vizsgált körülmények között nem haladta meg a 8 °C-t. Az áramlási sebesség és a kezdeti koncentrációk változtatásának is drasztikus hatása volt az oszcillációra. Zárt rendszerben a pH lassú és gyors szakaszokban csökkent, a hőmérséklet növelésével a pH-csökkenés nagymértékben gyorsult. A reakció mechanizmusa három protonálódási egyensúlyból és három összetett redoxi reakcióból épült fel. A megadott egyszerű modellel számolt görbék jól egyeztek a zárt rendszerben és CSTR-ben mért görbékkel.

A ditionition bomlása során zárt reaktorban nem volt oszcilláció, csak néhány szélsőértéket figyeltem meg a pH és a Pt-potenciál változásában. A bomlás során kénkiválást figyeltem meg, majd a reakció előrehaladásával a kénkiválás lassan megszűnt, az opálos oldat fokozatosan kitisztult. A hőmérséklet emelésével a bomlás sebessége nagymértékben nőtt. A szulfitionok hatására a pH-változás megállt $\text{pH} \approx 7$ körül a $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ pufferhatásának köszönhetően. A tioszulfácionok ugyanakkor kismértékben gyorsították a bomlást és a pH-maximum nem jelentkezett a pH-idő görbén. Áramlásos reaktorban oszcillációt mutattam ki a pH és a Pt-potenciál mérésekor is. Egy perióduson belül mindig két pH-maximum jelent meg. Az oszcilláció széles hőmérséklet-tartományban: 25 és 60 °C között jelentkezett. Hőmérséklet-független periódust nem találtam, a bomlás hőmérséklet-függése itt is jelentős volt. A kezdeti hidrogénion- és ditionition-koncentráció változtatásával közel egyenesen arányosan gyorsult a bomlás, így csökkent a periódusidő. Egy tíz reakcióból felépülő mechanizmussal sikerült szimulálni a kísérleti viselkedést. Az oszcillációban a kinetikai vezérlő szerepet nem a hidrogénion, hanem a hidrogén-szulfít-ion tölti be. A pH-csökkenésének gyorsító hatását és az egy periódus alatt jelentkező két pH-maximumot is modellezni tudtam.

A Bray-reakcióban a hőmérséklet hatását tanulmányoztam. A reakció zárt reaktorban is mutat oszcillációt, így a hőmérséklet-függését az áramlás hatása nélkül is tanulmányozni tudtam. A kezdeti feltételektől függően a periódusidő csökkent, nőtt illetve gyakorlatilag nem változott a hőmérséklet emelésével. A hőmérséklet-kompenzáció 15-20 °C-os tartományon belül jelentkezett. Áramlásos reaktorban szintén voltak olyan koncentráció-viszonyok, ahol hőmérséklet-kompenzáció valósult meg. A hőmérséklet-kompenzációt mutató oszcillációknál minden esetben az amplitúdó nőtt a hőmérséklet emelésével. Ez a jelenség a biológiai ritmusokra is jellemző. A

Schimtz által felírt mechanizmust használtam fel a modellszámításokhoz, amelyek alapján meg tudtam határozni azokat a részfolyamatokat, amelyek gyorsulása a periódusidőt csökkenti, illetve a periódusidőt növeli. Ez a két ellentétes hatás teszi lehetővé a hőmérséklet-kompenzáció kialakulását a Bray-reakcióban.

6. Summary

Temperature has a significant many-sided influence on chemical oscillations and related phenomena. This is illustrated by the following facts: A favorable temperature range is required for oscillations to occur in a chemical system. The main parameters such as the induction period, the amplitude and the period length usually decrease with increasing temperature in most of the oscillatory chemical reactions. Appropriate change in temperature can induce transitions between steady and oscillatory states in a bistable dynamical system. Period doubling from simple limit cycle oscillations through more and more complex periodic behavior to chaos might also be brought about by changing temperature. However, many biological oscillations, circadian clocks, ultradian rhythms, as well as a variety of neuronal oscillators are temperature-compensated, i.e., show homeostatic mechanism that keeps the period unaffected by environmental temperature changes. Obviously, a control mechanism must be responsible for keeping the period length constant under changing environmental conditions. Such a control mechanism is assumed to balance the effect of temperature-induced increase in the rate of the composite processes on the period length.

The most important aims of my investigations were to find temperature-compensated chemical oscillators and to explain the observed phenomenon on the basis of the chemical mechanisms. In this dissertation, I report on the temperature dependence, dynamics and mechanism of four different oscillating chemical systems.

First, I studied the hydrogen peroxide-thiosulfate ion-sulfite ion system in a continuous-flow stirred tank reactor, because this is the only system in which temperature-compensation had previously been reported. On the one

hand, I have observed significant temperature-sensitivity of the dynamical behavior. I could initiate transitions from simple oscillations through complex periodic behavior to chaos by changing the temperature in a narrow range. I also found the period length to be very much affected by a change in the temperature under some certain set of experimental constraints. On the other hand, however, the period length turned out to be temperature-compensated under other experimental conditions. A previously proposed mechanism with estimated activation energies could be used to simulate both the observed temperature-compensation and the transitions among different dynamic states. The length of the neutral pH region of a period is determined by the lifetime of HSO_3^- . Since HSO_3^- was produced in a reaction step with high estimated activation energy and consumed simultaneously in steps with low activation energies, its production rate increased with temperature more rapidly than its consumption rate, resulting in an increase in its average lifetime at elevated temperature. As a result, the neutral pH stage of a period increased with increasing temperature, and at the same time, the low pH stage decreased. These opposing effects compensate each other under certain conditions leading to a constant period length at different temperatures.

Simulation calculations showed that temperature-compensation was possible to explain by a general model of pH-oscillators. I found that an increase in the rate of the autocatalytic composite reaction (positive feedback) of the model shortened the period length, while a speeding up of the negative feedback process increased the period length. In principle, these two opposing effects may compensate each other's influence (antagonistic balance), which makes the temperature-compensation possible.

The general pH-oscillator model offered another way for explaining temperature-compensation. If the protonation equilibrium were shifted to the production of the protonated form of reactant with increasing temperature, the

rate of the positive feedback loop would decrease because of the lower concentration of free H^+ at elevated temperature.

I have discovered a new pH oscillatory reaction in the H_2O_2 - $S_2O_4^{2-}$ - OH^- system in a CSTR. Oscillations were very sensitive to changing experimental conditions. The amplitude, the period length and the shape of the oscillatory traces largely varied with changing environmental temperature. The most striking feature of these oscillations appeared to be that the amplitude was extremely high, exceeding 6 pH units between pH 3.5 and 10 in certain cases. These amplitudes were the largest ones in the known pH-oscillators. I also investigated the effect of experimental conditions on the kinetics in a closed reactor where no oscillations took place. Measured pH-time traces showed multiple inflection points in a closed reactor, suggesting that the reaction takes place in several distinct steps. Transient formation of SO_3^{2-}/HSO_3^- buffer system could be observed in the early stage of the reaction. Next, the sulfite ions were oxidized further to sulfate ions in an autocatalytic reaction. Simultaneously a small amount of dithionate ions was also formed. A simple model can describe the experimental behavior of the reacting system. The model consisted of three protonation equilibria and three redox reactions. The rate constants of the redox reactions was estimated. The calculated curves were in good agreement with the experimental ones.

Kinetics of the decomposition of the dithionite ion was also investigated both in a closed and flow reactor. Decomposition of the dithionite ion at initial pH 7 had autocatalytic kinetics in a closed reactor: an early induction period was followed by a fast decomposition. Colloidal sulfur was transiently visible as an intermediate. The rate of the decomposition greatly increased with increasing temperature and decreasing pH. Concentrations, flow rates and temperature were varied over a wide range in order to find sustained oscillations in the pH and redox potential in a CSTR. Oscillations

were found under optimized conditions and the experimental data showed complex pH-time curves consisting of double peak periods. The oscillations could be observed in a rather wide range of experimental constraints, i.e. the temperature (25-60 °C), input concentration of $S_2O_4^{2-}$ and H^+ , and flow rate $[(3-20)\times 10^{-4} s^{-1}]$. The period length of the oscillations significantly decreased with increasing temperature. No temperature-compensation could be noticed. A mechanism consisting of seven redox reactions between sulfur species and three protonation equilibria could describe the large amplitude-sustained temporal oscillations. HSO_3^- was the autocatalyst in this system and the governing role of H^+ was also reflected by this mechanism, as the protonated $HS_2O_4^-$ reacts much faster with HSO_3^- than $S_2O_4^{2-}$ does. The model could also simulate the double peak period with two negative feedback processes. Calculated oscillatory and pH-time curves in a closed reactor were very similar to their experimental counterparts. The mechanism could also account for the transient formation of elemental sulfur and for the acidification of the solution during decomposition.

Finally, I studied the effect of temperature on the oscillatory dynamics of the Bray reaction. It was possible to investigate the influence of temperature changes on the oscillations not only in a CSTR but also in a closed reactor, because numerous oscillatory periods could be observed in both configurations. Results of experiments showed that temperature-compensation existed in the Bray reaction in a closed system in a large range of experimental conditions. Direction of temperature-induced change in the period length depends on the initial concentrations of the reactants: period length might tend to increase or decrease with increasing temperature, or it could remain unchanged on changing the temperature. The temperature-compensation could also be observed in a CSTR. Moreover, the favorable temperature range for occurring this phenomenon was wider in a flow reactor

than in a closed one. While the period length remained constant under optimized conditions at different temperatures, the amplitude of the oscillation increases with increasing temperature, which is very unusual in a chemical oscillator. But similar phenomenon was observed in temperature-compensated biological rhythms. A simple mechanism proposed by Schmitz was used to simulate this behavior. Opposing effects of the composite reactions on the period length with changing temperature had been shown to be responsible for this phenomenon.

7. Irodalomjegyzék

1. E. Körös, *Nature*, 1974, **251**, 703.
2. C. S. Pittendrigh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1954, **40**, 1018.
3. P. Ruoff, M. Vinsjevnik, L. Rensing, *Comments Theor. Biol.*, 2000, **5**, 6, 361.
4. J. W. Hastings, B. M. Sweeney, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1957, **85**, 804.
5. T. Pavlidis, W. Kauzman, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1969, **132**, 338.
6. P. L. Lakin-Thomas, S. Brody, G. G. Côté, *J. Biol. Rhythms*, 1991, **6**, 281.
7. I. Prigogine, R. Lefever, *J. Phys. Chem.*, 1968, **48**, 1695
8. S. Kauffman, J. J. Ville, *J. Theor. Biol.*, 1975, **55**, 47.
9. S. Wang, R. Pogue, D. M. Morré, D. J. Morré, *Biochimica et Biophysica Acta*, 2001, **1539**, 192.
10. B. C. Goodwin, in *Advances in enzyme regulation*, G. Weber, (ed. Pergamon Press, Oxford) 1965, 425.
11. P. Ruoff, S. Mohsenzadeh, L. Rensing, *Naturwissenschaften*, 1996, **83**, 514.
12. P. Ruoff, L. Rensing, *J. Theor. Biol.*, 1996, **179**, 275.
13. P. Ruoff, *Physica D.*, 1995, **84**, 204.
14. R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1877.
15. R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8649.
16. U. F. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, **17**, 1.
17. U. F. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 334.
18. M. J. Blandamer, S. H. Moriss, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1975, **I 71**, 2319.
19. K. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 2042.
20. P. Ruoff, *J. interdiscipl. Cycle Res.*, 1992, **2**, **23**, 92.
21. Gy. Rábai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1529.

-
22. P. E. Strizhak, J. A. Pojman, *Chaos*, 1996, **6**, 461.
23. K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, Gy. Rábai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2851.
24. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 7268.
25. Gy. Rábai, I. Hanazaki, *Chem. Commun.*, 1999, 1965.
26. C. W. Rushing, R. C. Thompson, Q. Gao, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11561.
27. Gy. Rábai, M. Orbán, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, 1992, **13**, **96**, 5414.
28. R. G. Rinker, S. Lynn, D. M. Mason, W. H. Corcoran, *Ind. and Eng. Chem. Fund.*, 1965, **3**, **4**, 282.
29. R. G. Rinker, T. P. Gordon, D. M. Mason, R. R. Sakaida, W. H. Corcoran, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 573.
30. S. Lynn, Ph.D. thesis, California Institute of Technology, 1954.
31. J. R. Bischoff, D. M. Mason, *Chemical Engineering Science*, 1968, **23**, 447.
32. A. J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1595.
33. P. E. DePoy, D. M. Mason, *Faraday Symposia of the Chem. Soc.*, 1974, **9**, 47.
34. A. J. Lotka, *J. Phys. Chem.*, 1910, **14**, 271.
35. L. Burmalacchi, G. Guarini, E. Tiezzi, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 554, **65**, 496.
36. W. J. Lem, M. Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, **5**, **48**, 776.
37. W. J. Lem, M. Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, **5**, **48**, 782.
38. W. J. Lem, M. Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, **7**, **48**, 1140.
39. W. J. Lem, M. Wayman, *Can. J. Chem.*, 1970, **17**, **48**, 2778.
40. I. R. Bellobono, *Congr. Intern. Soufre. Toulouse*, 1967.
41. M. W. Lister, R. C. Garvie, *Can. J. Chem.*, 1959, **37**, 1567.
42. D. A. Holman, D. W. Bennett, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13300.
43. W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 1262.

-
44. M. G. Peard, C. F. Cullis, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 616.
45. F. O. Rice, O. M. Rieff, *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 1352.
46. B. P. Belouszov, *Sb. Ref. Radiats. Med., Moszkva*, 1958, 145.
47. W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 38.
48. S. Anic, D. Stanislasjev, G. Krnajski Belovljjev, Lj. Kolar-Anic, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 488.
49. S. Anic, L. Kolar-Anic, E. Kőrös, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1, **61**, 111.
50. H. A. Liebhafsky, S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7180.
51. S. Anic, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7180.
52. V. Vukojevic, S. Anic, Lj. Kolar-Anic, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 10731.
53. J. Chopin-Dumas, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 1987, **287**, 553.
54. J. Chopin-Dumas, M. N. Papel, *In Synergetics: Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*, C. Vidal, A. Pacault, Eds., Springer-Verlag:New York, 1978, 69.
55. F. G. Buchholtz, S. Broecker, *J. Phys. Chem.* 1998, **102**, 1556.
56. B. Lanova, J. Vrest, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1128.
57. G. Schmitz, *J. Chim. Phys.*, 1987, **84**, 957.
58. Lj. Kolar-Anic, Dj. Misljenovic, S. Anic, G. Nicolis, *React. Kin. Catal. Lett.*, 1995, **54**, 35.
59. Lj. Kolar-Anic, G. Schmitz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2343.
60. Z. Cupic, Lj. Kolar-Anic, *J. Chem. Phys.*, 1999, 8, **110**, 3951.
61. K. Kissimonova, I. Valent, L. Adamcikova, P. Sevcik, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **341**, 345.
62. L. Treindl, R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 11354.
63. K. R. Sharma, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 4345.
64. R. M. Noyes, L. V. Kalachev, R. J. Field, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 3514.

Az értekezés témájában készült közlemények:

1. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: Large amplitude pH oscillations in the hydrogen peroxide-dithionite reaction in a flow reactor, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9183-9187.
2. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: Mechanism of the oscillatory decomposition on the dithionite ion in a flow reactor, *Chem. Commun.*, 2002, 790-791.
3. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: Temperature-compensation in pH-oscillator, *Phys. Chem Chem. Phys.*, 2002, **4**, 5265-5269.
4. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: Temperature-compensation in the Bray reaction, kézirat.

Az értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó közlemény:

5. Gyula Rábai és **Klára M. Kovács**: Photoinduced reaction between chlorine dioxide and iodine in acidic aqueous solution, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 6167-6170.

Konferencia előadások és poszterek:

1. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: Ditionition alapú pH oszcillációs reakciók MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, Kecskemét, 2001.
2. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: pH-oszcillációk a ditionition reakcióiban, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság VII. Vegyész Konferencia, Nagyvárad, 2001.
3. **Klára M. Kovács** és Gyula Rábai: Hőmérséklet-kompensáció a Bray reakcióban, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság VIII. Vegyész Konferencia, Kolozsvár, 2002.

4. Klára M. Kovács és Gyula Rábai: Temperature-compensation in the Bray reaction, Reactor workshop, Budapest, 2003.

Köszönetnyilvánítás

Doktori értekezésem végén szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik a munkámban segítettek.

Dr. Rábai Gyulának a munkámban nyújtott segítségét, hasznos tanácsait és támogatását.

Dr. Joó Ferencnek a támogatását és a segítségét, hogy befejezhettem a doktori munkámat.

Lengyelne Vass Évának a kísérleti munkában nyújtott lelkes segítségét.

A tanszék összes dolgozójának a segítségét, főként a PhD szobában uralkodó jó hangulatot.

Végül a családomnak szeretném kifejezni köszönetemet a támogatásukért, s hogy mindig biztattak és hittek bennem.