



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

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Kovács Klára

**Temperature dependence of the dynamical behavior and
temperature-compensation in oscillatory chemical
reactions**

PhD thesis

Klára Kovács

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2003

Bevezetés

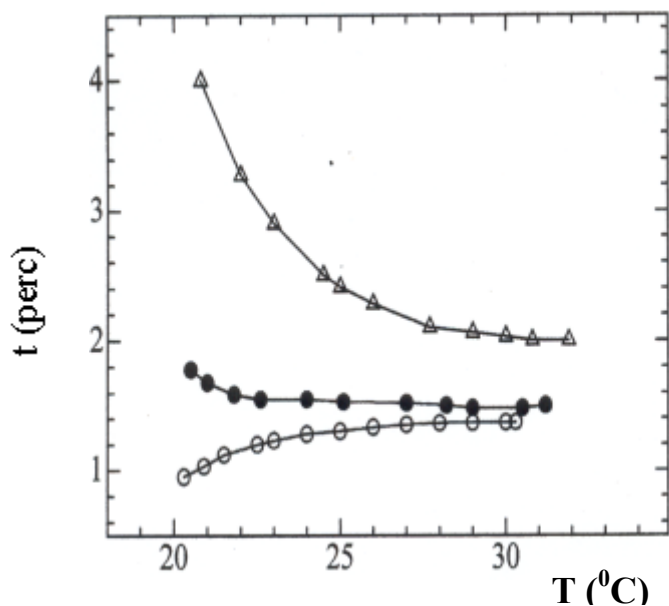
A kutatásaim fő célkitűzése az volt, hogy hőmérséklet-kompenzációt tárjak fel és tanulmányozzak kémiai oszcillációs reakciókban. Hőmérséklet-kompenzációnak azt a periodikus folyamatokban esetenként megfigyelhető jelenséget nevezzük, amikor az oszcilláció periódusideje a környezet hőmérséklet-változásával nem, vagy csak kismértékben változik. A biológiai rendszerekben és szervezetekben ez a jelenség gyakori, hiszen az életfolyamatok szabályozása sokszor megköveteli a külső körülmények hatását kivédő ritmust. A kémiai oszcillátorokban viszont a célzatos kísérletek ellenére sem tudtak kimutatni hőmérséklet-kompenzációt egészen a legutóbbi időkig. Mindazonáltal elvileg nincsen akadályja annak, hogy a jelenség a kémiai oszcillátorok körében is kialakuljon kedvező feltételek mellett. Tekintettel arra, hogy a kémiai oszcillátorok mechanizmusa könnyebben megismerhető, mint a biológiai ritmusok működése, kémiai példákon várhatóan jobban megérthetőek a hőmérséklet-kompenzációt létrehozó kontrol mechanizmusok. E miatt indokoltnak látszott a terület kutatása.

A kísérleteimet négy különböző reakciórendszerben végeztem, és az eredményeimet ennek megfelelően elkülönülő fejezetekben mutatom be. Az eredeti célkitűzést követve elsősorban a hőmérséklet hatását tanulmányoztam, ezen közben azonban új oszcillációs reakciókat is felfedeztem, amelyeket más szempontok szerint is részletesen tanulmányoztam. Vizsgáltam az újonnan feltárt oszcillációs reakció dinamikáját különböző kísérleti feltételek mellett, illetve mechanizmusokat javasoltam a kísérleti viselkedés modellezésére.

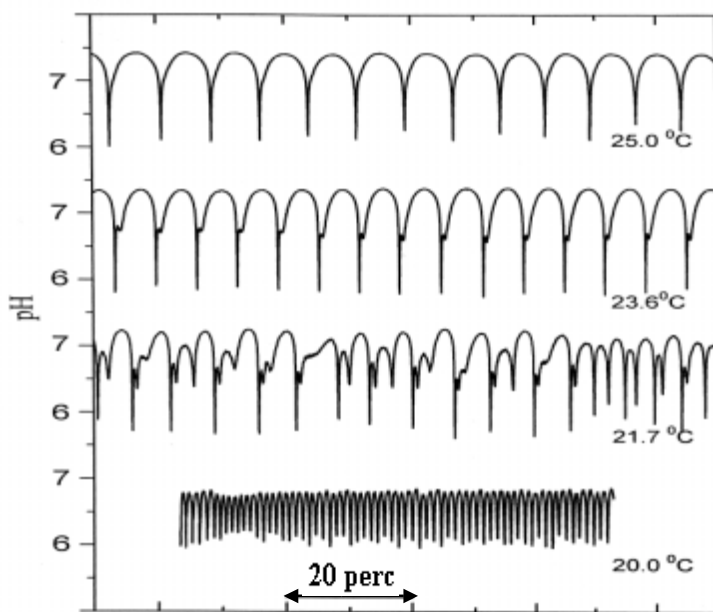
Új tudományos eredmények

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

I. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ áramló rendszerben az egyszerű oszcillációt támogató kísérleti feltételek esetén a periódusidő változatos hőmérséklet-függést mutat, miszerint a kezdeti paraméterek egy részénél növekvő, más részénél csökkenő tendencia jellemzi növekvő hőmérsékleti értékek mellett. Például a SO_3^{2-} kezdeti koncentrációjának kis mértékű változása ellentétesre fordította a periódusidő hőmérséklet-függésének tendenciáját. Ugyanakkor hőmérséklet-kompenzációt is meg lehetett figyelni mintegy 10 fokos hőmérséklet-tartományon belül (1. ábra).



1. 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), $0,0017$ (\bullet), $0,0015$ M (\circ).



2. ábra. A hőmérséklet változtatásának hatása a H_2O_2 - SO_3^{2-} - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -CSTR rendszerben: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01$ M; $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ M; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 4,0 \times 10^{-3}$ M; $[\text{H}^+]_0 = 7,0 \times 10^{-4}$ M; $k_0 = 8,76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

II. Más körülmények között a rendszer dinamikai viselkedése rendkívül érzékenyen reagál a hőmérséklet megváltozására. A 2. ábrán jól követhető, hogy kicsit eltérő hőmérsékleteken

menyire más és más a pH-idő oszcillációs görbék jellege. Egyszerű, kis amplitúdójú és nagy frekvenciájú oszcillációból káosz, majd periódus-2 állapot, végül nagy amplitúdójú és kis frekvenciájú oszcilláció figyelhető meg mindössze 5 °C-os hőmérséklet-intervallumban.

III. A korábban már megadott mechanizmus alapján, a feltételezett aktiválási energia értékek segítségével a hőmérséklet-kompenzációt és a nagymértékű hőmérséklet-érzékenységet egyaránt modellezni tudtam. A hidrogén-szulfít-ionoknak kulcsszerepe volt a hőmérséklet-kompenzáció szimulálásában: nagy aktiválási energia értéket (92 kJ/mol) feltételeztem az M2 reakcióra, amelyben a HSO_3^- képződik, és kis aktiválási energiákat az M5, M5' részfolyamatokra (31,0 és 34,2 kJ/mol), amelyek hidrogénionra autokatalitikus reakciókban fogyasztják a HSO_3^- -t. Az ilyen módon eltérő aktiválási energiáknak az a következménye, hogy magasabb hőmérsékleten a HSO_3^- élettartama megnő, hiszen jobban gyorsul az a folyamat, amelyikben keletkezik, és kevésbé gyorsulnak azok a reakciók, amelyekben fogy. A HSO_3^- élettartamának növekedése azzal jár, hogy az oszcillációs periódus magasabb pH-jú szakaszának hossza nő, ami kompenzálja a kis pH-jú szakasz rövidülését. Ez teszi lehetővé, hogy a periódusidő nem változik a hőmérséklet változásával annak ellenére, hogy a többi komponens reakció gyorsulása csökkenti a periódus hosszát.

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

IV. A konkrét rendszerben megfigyelhető hőmérséklet-kompenzáció alapján javaslatot tettem arra, hogy melyek a hőmérséklet-kompenzáció kialakulásának a mechanisztikus feltételei egy általános pH-oszcillátor egyszerű modelljében.

2. táblázat Általános pH-oszcillátor modellje:



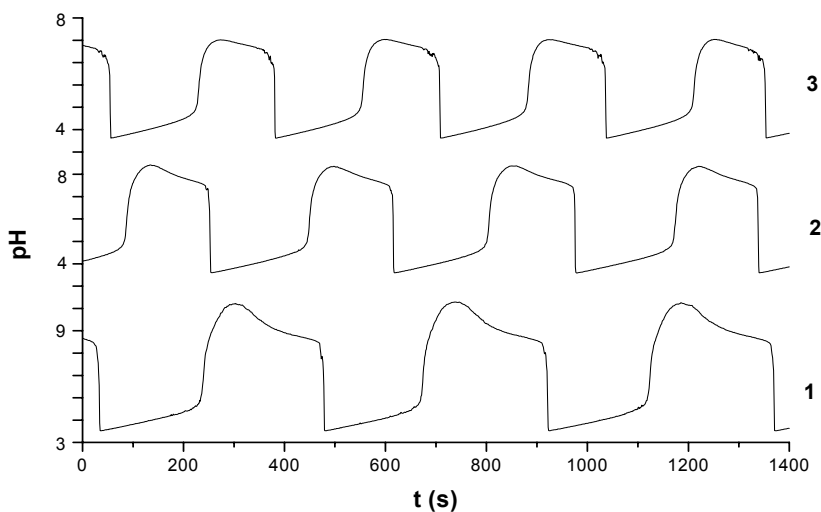
A hőmérséklet-kompenzáció kialakulásának két esete lehetséges ebben az egyszerű modellben:

(a) a negatív visszacsatolást előidéző komponens reakció (N3), amelynek a gyorsulása periódusidőt növelő hatású, nagyobb aktiválási energiával rendelkezik, mint a többi részfolyamat, amelyek gyorsulása csökkenti a periódusidőt.

(b) a protonálódási egyensúly a protonált forma képződésének irányába tolódik el a hőmérséklet növelésével, így csökken az autokatalizátorként ható proton koncentrációja, ami miatt a pozitív visszacsatolás sebessége kisebb lesz magasabb hőmérsékleten, ami a periódusidő növekedése irányába hat.

A komponens folyamatok aktiválási energiáinak kedvező értékei esetén a periódusidőt csökkentő folyamatok éppen kompenzálják a periódusidőt növelő folyamatok hatását.

2. A H_2O_2 - $S_2O_4^{2-}$ - OH^- -rendszer



4. ábra. Az oszcilláció jelentős hőmérséklet-függése. $[H_2O_2]_0 = 0,0105$ M; $[Na_2S_2O_4]_0 = 0,00375$ M; $pH_i = 11,5$; $k_0 = 2,7 \times 10^{-3} s^{-1}$; $T_1 = 20,4$ °C; $T_2 = 22,4$ °C; $T_3 = 25,9$ °C. (pH_i -a ditionition oldatának pH-ja a H_2O_2 hozzáadása előtt).

V. A $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}\text{-OH}^-$ áramlásos rendszerben nagy amplitúdójú pH-szabályozott oszcillációt fedeztem fel. Az oszcilláció nagyon érzékeny volt a kísérleti paraméterek, úgy mint a hőmérséklet, az áramlási sebesség és a kezdeti reaktáns-koncentrációk változtatására. A periodikus viselkedés csak egy nagyon szűk paraméter-tartományon belül jelentkezett, és csak az áramlásos reaktorra korlátozódott. Zárt reaktorban két lépcsőből álló pH-csökkenést figyeltem meg.

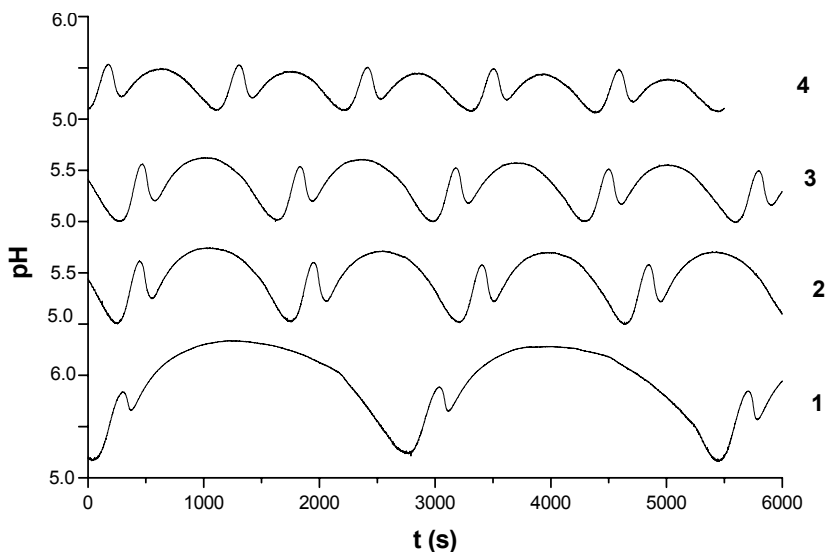
VI. Egy egyszerű mechanizmust írtam fel, amely mindössze hat részfolyamatból, három protonálódási egyensúlyból és három összetett redoxi reakcióból épült fel. A megadott mechanizmussal jól tudtam szimulálni a kísérleti viselkedést.

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

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{HSO}_3^-$	(P1)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(P2)
$2 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}_2\text{O}_6^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	(P3)
$\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$	(P4)
$\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_6^-$	(P5)
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	(P6)

3. A ditionition oszcillációs bomlásának kinetikája és mechanizmusa

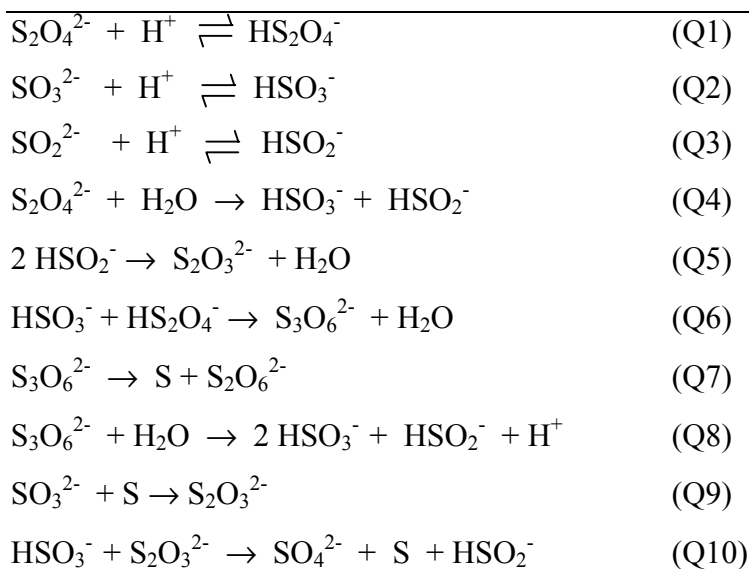
VII. A ditionition bomlásakor zárt reaktorban néhány szélsőértéket találtam a pH és a Pt-potenciál változásában. A bomlás autokatalitikus volt. Áramlásos reaktorban viszont oszcillációt fedeztem fel széles paraméter-tartományon belül. Egy perióduson belül olykor kettős pH-maximumok jelentkeztek. Az oszcillációt nagymértékű hőmérséklet-függés jellemezte, illetve a többi kísérleti paraméter változására is érzékeny volt a görbék alakja.



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

VIII. Részletes mechanizmust javasoltam, amely jól tükrözte a rendszer kísérleti viselkedésének főbb jellegzeteségeit. Az oszcilláció nem hidrogénion vezérelt, hanem a hidrogén-szulfít-ion szabályozza a bomlás kinetikáját. A pH-csökkenés gyorsító hatását is figyelembe vettem. Ugyanakkor az egy perióduson belül jelentkező két pH-maximumot is modellezni tudtam a két negatív visszacsatolást jelentő részfolyamat feltételezésével.

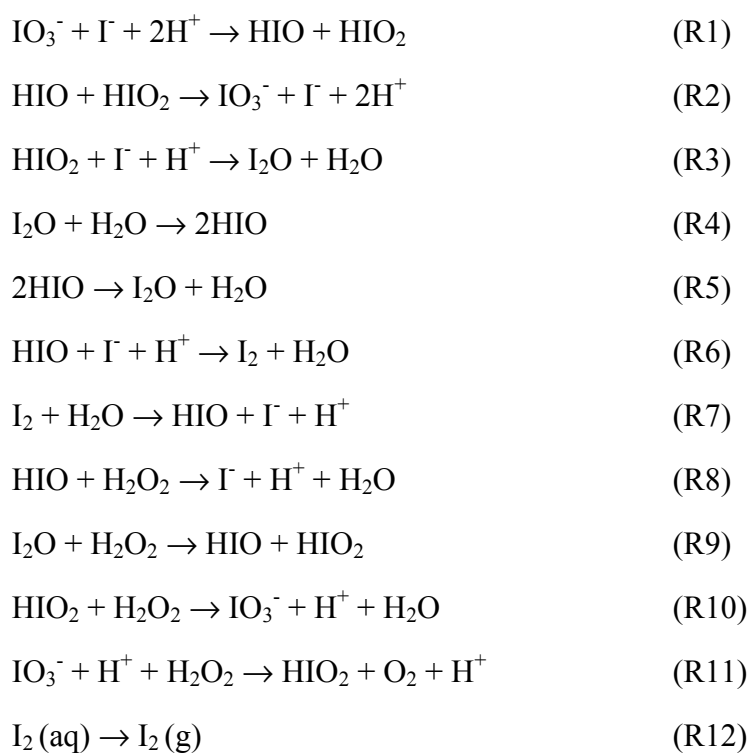
4. táblázat A ditionition bomlásának mechanizmusa:



4. A hőmérséklet hatása a Bray-reakció oszcillációs dinamikájára

IX. A Bray-reakcióban zárt reaktorban is sikerült a kezdeti feltételek változtatásával a periódusidő növekedését, csökkenését és hőmérséklet-függetlenségét is megfigyelni a környezet hőmérsékletének emelésével. CSTR-ben még szélesebb hőmérséklet-tartományon belül alakult ki hőmérséklet-kompenzáció. Az oszcilláció amplitúdója mindig nőtt a hőmérséklet növekedtével, még akkor is, ha a periódusidő állandó maradt. Az irodalomból már ismert mechanizmus alapján szimulálni lehetett a hőmérséklet-kompenzáció kialakulását.

5. táblázat A modellszámításoknál felhasznált mechanizmus:



A számítások alapján megállapítottam, hogy az R4, R6, R8 és R12 reakciók gyorsulása növeli, míg a többi részfolyamat gyorsulása csökkenti a periódusidőt. Ha megfelelő aktiválási energiákat feltételezünk az egyes részfolyamatoknak, akkor a két hatás kiegyenlíti egymást és a hőmérséklet emelésével a periódusidő nem változik.

Az értekezés témakörében 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 of 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:

1. 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.

Előadások és poszter az értekezés témakörében:

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-kompenzáció 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.

