

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

PROTONÁLÓDÁSI MELLÉKREAKCIÓK HATÁSA KÉMIAI HULLÁMOK TERJEDÉSÉRE

Valkai László^a, Peintler Gábor^a, Pálinkó István^b, Sipos Pál^c

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,

^aFizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

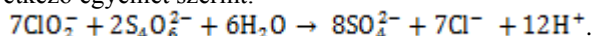
^bSzerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

^cSzervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

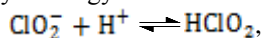
Ha egy autokatalitikus reakció transzportfolyamattal párosul, akkor reakciófront jön létre. A legegyszerűbben ezt úgy képzelhetjük el, hogy egy üvegcsővet teletöltünk a reaktánsok homogén oldatával, majd a cső egyik végére autokatalizátort viszünk fel. A reakció beindulásával és előrehaladásával a reakció helye folyamatosan változik a reakcióedényben, front halad előre.

Ezt tapasztalta Robert Luther is, melyet 1906-ban be is mutatott egy előadás keretei között [1]. Azonban minden kezdet nehéz, az elhangzottak nem keltettek túl nagy visszhangot a kor kutatói között, a tudás jó időre a feledés homályába veszett. Borisz Pavlovics Beluszov sem járt túl nagy sikerrel a publikálás terén, 1951-es felfedezése sok újságban negatív bírálattal elbukott. Rá mintegy tíz évre Anatolij Zsabotyinszkij „újra felfedezte” a jelenséget, 1968-ban Prágában egy nemzetközi szimpóziumon mutatta be addigi eredményeit [2], így vált ismertté a folyamat, melyet ma már Beluszov-Zsabotyinszkij reakció néven ismerünk.

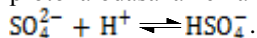
A terület azóta folyamatosan fejlődik, újabb és újabb kérdések merülnek fel. Az egyik gyakran tanulmányozott reakció a tetrationát- és a kloritonok lúgos oldatában játszódik le, a következő egyenlet szerint:



A szimulációk során használt kémiai modellek kezdetben rengeteg elhanyagolást tartalmaztak, amelyek a maguk idejében teljesen elfogadhatóak is voltak, hiszen az ember ideje véges, az eredményekre ők is ugyanannyira vágytak, mint ma mi. Azonban a számítási kapacitás ugrásszerű változásának az évek során a kémiai hullámok leírásában is változást kellett volna hoznia. Sokszor azonban dogmaszerűen napjainkban is a régi modelleket alkalmazzák, ami már nem indokolt. Ilyen elhanyagolás volt a fenti reakcióban a klorit protonnal tartott egyensúlyának figyelmen kívül hagyása:



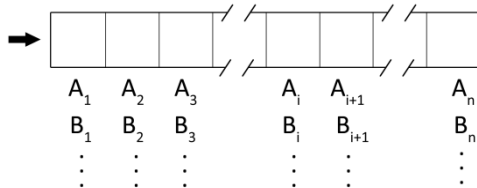
míg a másik közelítés a szulfácion protonálódásának elhanyagolása volt:



A fenti két reakció elhagyásának következményei is bemutatásra kerültek egy mérésorozat különböző elképzelések szerinti kiértékelésével [3]. Azonban a megjelenő publikációk túlnyomó többségében, még ma is alkalmazzák a kezdetben is használt közelítő feltételeket. Ezért célként tűztük ki, hogy egyszerű, jól áttekinthető modelleken bemutadjuk az ismertett egyszerűsítő feltételek hatásának nagyságát.

A feladat megvalósítása során egy képzeletbeli egydimenziós csövet felosztottunk azonos térfogatú egységekre, és minden egységben (cellában) egyedi koncentrációkat feltételeztünk az összes anyagra, a cellák között diffúzió segítségével létesítettünk kapcsolatot (ld. **1. ábra**).

1. ábra. Az egydimenziós reakcióédény sematikus ábrája. A nyíl az autokatalizátor felcseppentésének helyét jelöli.



Felírhatjuk az A anyag i -edik cellában lévő koncentrációjának időbeli változását:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = r_A + D_A \frac{\partial^2 [A_i]}{\partial x^2},$$

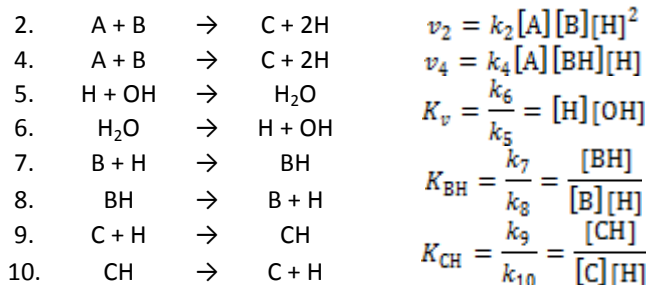
ahol r_A a reakció sebességi egyenlete, a második, diffúzióra vonatkozó tag pedig a következő formában írható fel:

$$\frac{\partial^2 [A_i]}{\partial x^2} \approx \frac{2[A_i] - [A_{i-1}] - [A_{i+1}]}{(\Delta x)^2} \quad (\Delta x = x_{i+1} - x_i = x_i - x_{i-1}).$$

Itt azonban két megjegyzésre is szükség van: az egyik az, hogy Δx megfelelően kicsi érték kell, hogy legyen, vagy a közelítésünk nem lesz igaz, a másik pedig az, hogy a fenti megfontolások alapján az A anyagra felírt egyenletek a rendszerben megtalálható összes többi részecskére is igazak.

Az eddig leírtakból látszik, hogy a megoldás kereséséhez egy differenciál-egyenletrendszer kell megoldani, erre a *DVODE* nevű programcsomagot alkalmaztuk [4].

A felállított modellek az alábbiak voltak:



A fenti modellreakciók sztöchiometriáját úgy állapítottuk meg, hogy a lehető legegyszerűbbek legyenek, de a részecskék szerepe analóg legyen a fentebb említett valós reakció részecskéivel a következők szerint: A a tetrónát-, B a klorit-, C a szulfátion, H a proton, OH a hidroxidion, BH a klórossav, CH pedig a hidrogén-szulfát ion. Az 1. és a 3. szám amiatt maradt ki a felsorolásból, mert az alkalmazott programban volt két egyenlet, melyet nem használtunk.

Ha egy kicsit jobban szemügyre vesszük az egyenleteket, látható, hogy K_{BH} kifejezéséből $[BH]$ -t kifejezve és a 4-es reakció sebességi egyenletébe behelyettesítve a következőt kapjuk:

$$k_2 = K_{BH} \cdot k_4$$

Emiatt alkalmazzák előszeretettel azt a modellt, melyben B részecske protonálódási egyensúlyát elhanyagolják, mert ez a futási időt drasztikusan csökkenti és visszakapható a 2. egyenlet a 4-ből.

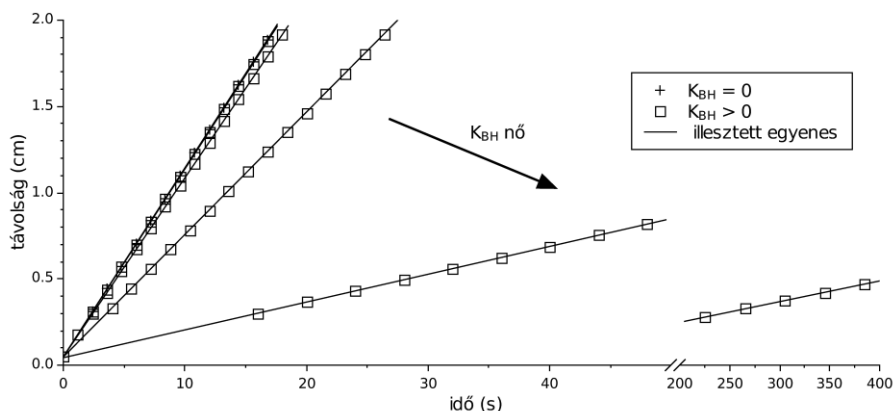
A szimulációkat úgy futtattuk, hogy az oltóanyagban a koncentrációk a következők voltak: $[B]_0 = 0,03 \text{ M}$, $[H]_0 = 0,019 \text{ M}$, $[C]_0 = 0,01 \text{ M}$, $[A]_0 = [OH]_0 = [BH]_0 = [CH]_0 = 0 \text{ M}$. A reakció elindítása előtt az egyensúlyi állandók segítségével beállítottuk az aktuális egyensúlyi koncentrációkat. A cső többi részét pedig az alábbi koncentrációjú oldatokkal töltöttük fel: $[A]_0 = 0,01 \text{ M}$, $[B]_0 = 0,04 \text{ M}$, $[OH]_0 = 0,001 \text{ M}$, $[H]_0 = [BH]_0 = [C]_0 = [CH]_0 = 0 \text{ M}$. A diffúzióállandók értékei: $D_A = D_B = D_C = D_{BH} = D_{CH} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_H = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{OH} = 8,00 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Az alkalmazott cellaméret $\Delta x = 0,001 \text{ cm}$ volt minden esetben. Az **1. táblázat** tartalmazza a számolásokhoz használt sebességi állandó értékeket.

Amennyiben a kapott koncentrációprofilokból meghatározzuk a front aktuális helyzetét (megkeressük az adott időpillanatban a protonkoncentráció inflexió pontjának távolságát a cső elejétől) és ezt ábrázoljuk az idő függvényében, a **2. ábrát** kapjuk. Ha a kapott pontokra egyenest illesztünk, akkor megkapjuk az adott front frontterjedési sebességét cm s^{-1} egységben. Ez jól szemlélteti mekkora eltérést is okoz az egyensúlyi figyelembevétele. Ez a hatás abból adódik, hogy a B részecske a protonok egy részét megköti, ezzel csökkentve az autokatalizátor koncentrációját, továbbá az alkalmazott sebességi egyenletekben a H részecske koncentrációjától való függés is eltérő, hiszen, míg 2. reakcióban négyzetes koncentrációfüggést láthatunk, addig 4. folyamatban ez egyre csökken. Ezen felül figyelembe kell vennünk azt is, hogy a szabad H diffúzióállandója közel egy nagyságrenddel nagyobb, mint a B által megkötött társáé, így ez is csökkenti a front terjedési sebességét.

1. táblázat. Az első közelítés sebességi állandói
($k_5 = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és $k_6 = 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ minden esetben).

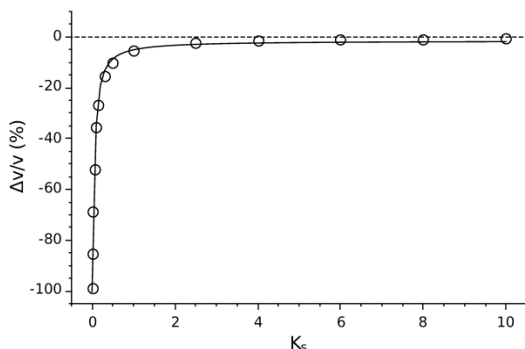
Sorszám	$k_2 (\text{M}^{-3} \text{ s}^{-1})$	$k_4 (\text{M}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$k_7 (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_8 (\text{s}^{-1})$	K_{BH}
1.	10^7				
2.		10^8	10^4	10^5	10^{-1}
3.		10^7	10^5	10^5	10^0
4.		10^6	10^6	10^5	10^1
5.		10^5	10^7	10^5	10^2
6.		10^4	10^8	10^5	10^3

2. ábra. Az első közelítés szerinti szimulációkban kapott távolság – idő adatok.



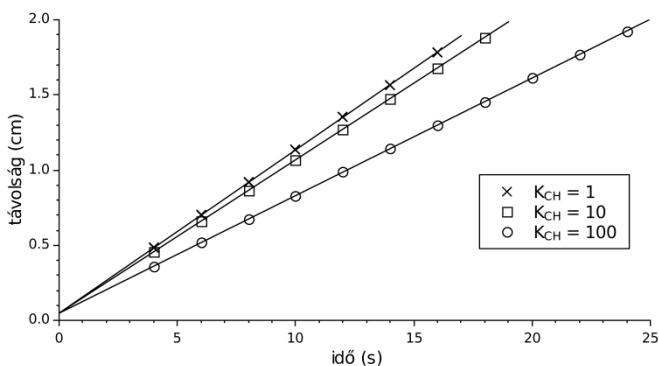
Amennyiben az előegyensúly figyelembevételével számított értékek relatív eltérését kiszámítjuk az előegyensúly nélküli frontterjedéshez képest és a kapott értékeket ábrázoljuk, a **3. ábrához** jutunk. Ezen a grafikonon asszociáció helyett, disszociációs egyensúlyi állandót tüntettünk fel, a jobb áttekinthetőség érdekében. Innen könnyedén leolvasható, hogy 2-nél kisebb savi disszociációs egyensúlyi állandók esetén már jelentős hibát követünk el, ha elhanyagoljuk az egyensúlyt a számítások során.

3. ábra. A százalékban ábrázolt frontterjedési sebességek relatív eltérése, a savi disszociációs állandó függvényében.



Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a képződő C anyag is protonálódási egyensúlyban vesz részt. Elsőként vegyük szemügyre azt az esetet, amikor a BH részecske nem képződik ($k_7 = k_8 = 0$). A **4. ábrán** láthatóak az eredmények. Mint az várható is volt, az asszociációs egyensúlyi állandó növekedésével a front terjedési sebessége csökken, hiszen az autokatalizátor egy része megkötődik, így csökken a koncentrációja, másrésről pedig változik a diffúzióállandója, ezáltal a haladási sebessége is csökken a megkötött részecskéknek.

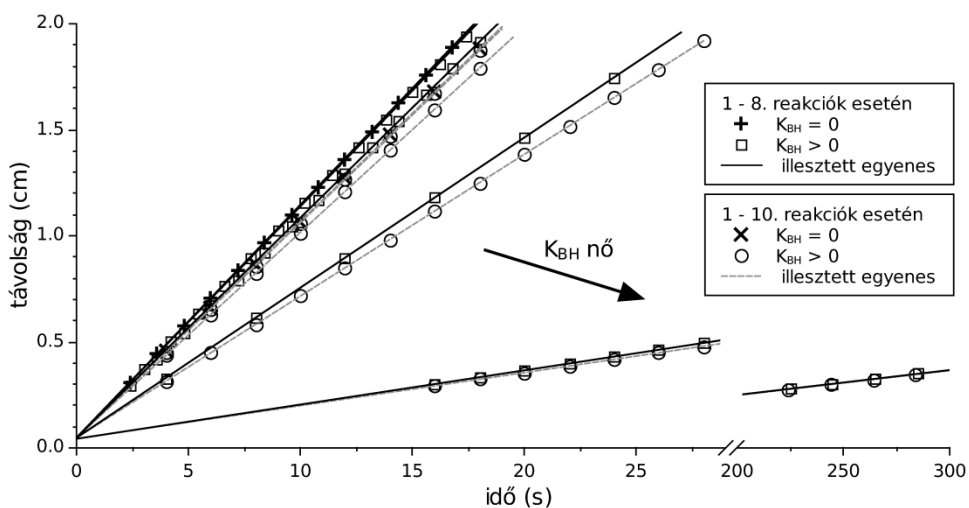
4. ábra. A $C + H \rightleftharpoons CH$ egyensúly egyedüli hatása.



Ha a BH képződését is hozzávesszük a fentiekhez, az **5. ábrát** kapjuk. Itt az **1. táblázat** sebességi együtthatói kiegészültek a $k_9 = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és a $k_{10} = 10^5 \text{ s}^{-1}$ -es

értékekkel, tehát $K_{CH} = 10$, mellyel a szulfáton egyszeres protonálódását modelleztük. A régi eredmények mellett az újak körök, illetve világosabb színű szaggatott vonalakként vannak megjelenítve. Jól megfigyelhető, hogy kisebb K_{BH} értékek mellett a CH részecske képződése jóval nagyobb eltérést okoz, ami érthető is, mert itt a C, a B és a reakció verseng egymással a protonért, ám K_{CH} a számításokban konstans, K_{BH} változása mellett. Kisebb K_{BH} értékek mellett a C jóval több protont tud megkötni, mint nagyobb értékek esetén tudna, így itt nem elhanyagolható a hatása.

5. ábra. A két egyensúlyi közelítés összehasonlítása.



A modellszámításokból az következik, hogy a tetrónát – klorit reakcióban a klorit protonálódásának figyelembevétele elengedhetetlen, míg a szulfáton azonos reakciójának hatása kis K_{BH} értékek mellett jelentős, így annak elhanyagolása hamis következtetésekhez vezethet.

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg”.

[1] K. Showalter, J. J. Tyson, J. Chem. Ed., 1987, 64, 742-744
 [2] Conference on Biological and Biochemical Oscillators, Prága, 1968.
 [3] G. Peintler, Gy. Csekő, A. Petz, A. K. Horváth, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 2356–2364.
 [4] <http://www.netlib.org/ode/index.html>, 2013. szeptember 30.