

Reakciókinetika és katalízis

7. előadás: Oszcillációs kémiai reakciók

Cím

Oszcillációs reakciók

Bevezetés

Oszcilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

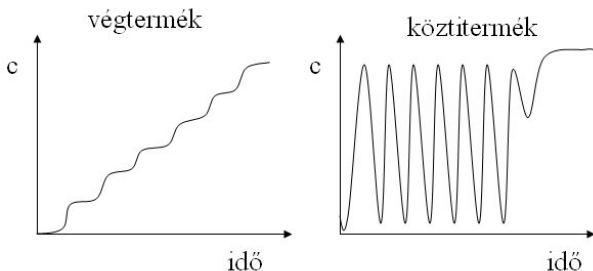
Példa 3.

Összefoglalás

Az oszcilláció fogalma

- ▶ A kémiában akkor beszélünk oszcillációról, ha *egy kémiai jelenség periodikus*.
- ▶ Egy kémiai jelenség periodicitása azt jelzi, hogy *bizonyos részecskék koncentrációja időben periodikusan változik*.
- ▶ A megfelelő *koncentráció-idő görbéken* - szabályos időközönként - *minimumok és maximumok* váltják egymást.
- ▶ A koncentrációoszcillációt bonyolult berendezések nélkül is érzékelhetjük, ha például egy oldat színe periodikusan változik: piros-kék-piros-kék-stb.

- ▶ A rendszer **NEM** a kezdeti és végállapot között "ingadozik".
- ▶ Miközben a reakció a termodinamikai egyensúly felé halad, a *köztitermékek koncentrációja változik periodikusan*.



Végtermék és köztitermék koncentrációjának sematikus változása periodikus kémia reakcióban.

- ▶ **Legnevezetesebb példa:** A Beluszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció a malonsav cérium-ionok katalizálta oxidációja bromáttal kénsavas közegben (1959, 1967).

Cím

Oscillációs reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

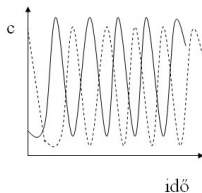
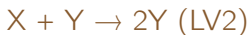
Oscillációs kémiai reakciók zárt rendszerben

1 Az oszcilláció kialakulásának feltételei:

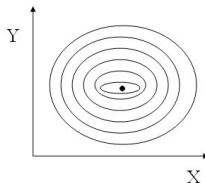
- ▶ termodinamikai egyensúlytól távoli rendszer
- ▶ instabilitást előidéző kémiai reakciók a mechanizmusban:
 - ▶ pozitív visszacsatolás (közvetlen vagy közvetett autokatalízis)
 - ▶ negatív visszacsatolás (inhibíció)

2 Klasszikus példa: a Lotka-Volterra (LV) modell

(Lotka, 1920; Volterra, 1931)



X ——— nyúl
Y róka



A köztitermékek, X és Y koncentrációjának periodikus változása csak a kezdeti feltételektől függ.

Az ilyen dinamikai rendszereket konzervatív oszcillátoroknak nevezzük.

Cím

Oscillációs
reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és
dinamikája

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

A BZ-reakció FKN-mechanizmusa



B. P. BELOUSOV

(ca. 1950)

(Courtesy of S. E. Schöll and A. Pantilov)



A. M. ZHABOTINSKII

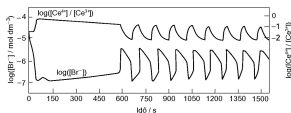
Summer 1983

(Photo by A. T. Winfree)

A BZ-reakció rövid története

- B.P. Belousov, Sb. Ref. Radiat. Med. (Moscow), **1959**, 1958, 145-147.
- Egy korábbi, 1951-es kézirat angol változata: R.J. Field, M. Burger: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems Wiley, N.Y., 1985, 605-613.

A jelenség:



A $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ koncentrációarány és a $[Br^-]$ koncentráció periodikus változása a BZ-reakcióban kb. egy órányi indukciós periódus után.

Cím

Oscillációs reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A káosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

A BZ-reakció FKN-mechanizmusa

R. J. Field, E. Kőrös, R. M. Noyes:
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 1394-1395
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 8649-8664*

* Current Contents, 1984. február 20., This Week's Citation Classic, az első 12 év alatt több mint 280, a megjelenés óta közel 40 év alatt pedig 1029 független hivatkozás

A reakciók furcsa sorrendű számozásának történelmi okai vannak!

"A" folyamat:

Kénsavas közegben lejátszódó bromátion-bromidion reakció,
melyben a brómtartalmú reakciópartnerek sorozatos,
kételektronos oxidációs-redukciós lépésekben oxigént
cserélnek. *A folyamat végterméke az elemi bróm.*



Bruttó folyamat ([R3]+[R2]+3[R1]):



A részreakciók kinetikája ismert, a sebességi állandók könnyen
becsülhetők.

Cím

Oscillációs
reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció
FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és
dinamikája

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

Kvázistacionárius közelítést alkalmazva a $\cdot\text{BrO}_2$ -gyök és brómosav koncentrációjára az adódik, hogy

$$[\text{HBrO}_2]_s = (k_5/2k_4)[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+] \quad (2)$$

s így a bruttó folyamat sebességi egyenlete a következő:

$$-d[\text{BrO}_3^-]/dt = (k_5^2/4k_4)[\text{BrO}_3^-]^2[\text{H}^+]^2 \quad (3)$$

ami teljesen összhangban van a kísérletileg talált (1) sebességi egyenlettel.

Az "A" és "B" folyamatok eredménye a bromácion átalakítása hatékony brómozó reagensekké:

- ▶ az "A" folyamat végterméke Br_2
- ▶ a "B" folyamat végterméke HOBr

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Legfontosabb reakciók:

"A" : R3, R2

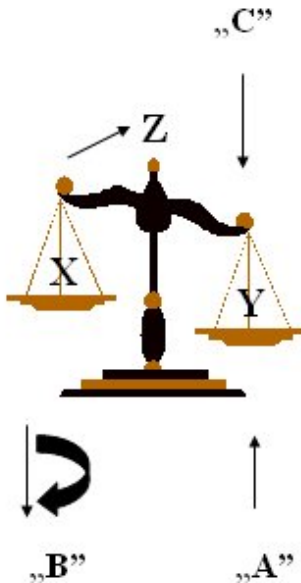
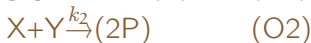
"B" : R4, R5 + 2R6

"C" : R9 + R10

Jelölések:

- ▶ reaktánsok: $[A] \equiv \text{BrO}_3^-$,
 $[B] \equiv (\text{MA} + \text{BrMA})$,
- ▶ közttermékek: $X \equiv \text{HBrO}_2$,
 $Y \equiv \text{Br}^-$, $Z \equiv \text{Ce}^{4+}$
- ▶ végtermékek: $(P) \equiv \text{HOBr}$,
 $(Q) \equiv (\text{CO}_2 + \text{HCOOH})$

Modell:



Cím

Oscillációs
reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és
dinamikája

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

Az Oregonátor-modell alapján (a kinetikai tömeghatástörvény alkalmazásával) egy háromváltozós közönséges differenciálegyenlet-rendszer írható fel,

$$\frac{dX}{dt} = k_1AX - k_2XY - k_3AX - 2k_4X^2$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1AX - k_2XY + hk_5BZ$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_3AX - k_5BZ$$

Dinamikailag azonos tulajdonságú, de matematikailag sokkal könnyebben kezelhető egyenletrendszerrel kapunk ún. dimenziómentes mennyiségek bevezetésével és alkalmazásával. Legyen:

$$\begin{aligned} x &= \frac{2k_4}{k_3A} X & y &= \frac{k_2}{k_3A} Y & z &= \frac{k_4k_5B}{(k_3A)^2} Z & \tau &= k_5Bt \\ \varepsilon &= \frac{k_3B}{k_5A} = 8 \times 10^{-3} & \varepsilon' &= \frac{2k_4k_5B}{k_2k_3A} = 2 \times 10^{-5} & q &= \frac{2k_1k_4}{k_2k_3} = 10^{-4} & f &= 2h \end{aligned}$$

Cím

Oscillációs
reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

**Az Oregonátor-modell és
dinamikája**

Káosz

A káosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

Ekkor a következő, csak dimenziómentes mennyiségeket tartalmazó differenciálegyenlet-rendszerhez jutunk:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = qy - xy + x(1 - x)$$

$$\varepsilon' \frac{dy}{d\tau} = -qy - xy + fz$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z$$

ahol x , y és z a megfelelő X , Y és Z komponensek ún. dimenziómentes koncentrációja, τ a dimenziómentes idő, ε , ε' , q és f pedig dimenziómentes állandók. Egy háromdimenziós térben még mindig nehéz a változások ábrázolása, ezért további egyszerűsítést teszünk. Mivel $\varepsilon' < \varepsilon \ll 1$, az y az x -hez és z -hez képest sokkal "gyorsabban" változónak tekinthető, így mennyiségének kiszámítására az ismert módon kvázistacionárius közelítést alkalmazhatunk, melynek eredménye:

Cím

Oscillációs
reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

**Az Oregonátor-modell és
dinamikája**

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

$$y_s = \frac{fz}{x + q}$$

Ennek alapján a háromdimenziós egyenletrendszer kétdimenzióssá alakítható:

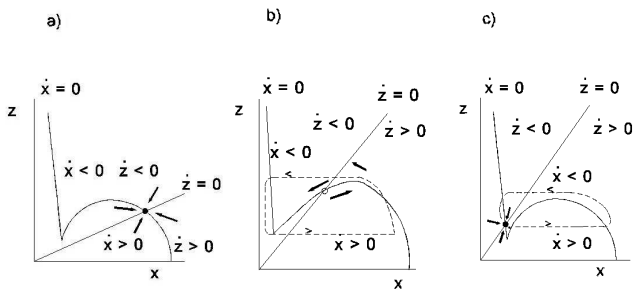
$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1 - x) - fz \frac{x - q}{x + q} \quad (4)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z \quad (5)$$

amelyet *Tyson-Fife-modellnek* nevezünk (Tyson, 1980).
Jelentősége az, hogy lehetővé teszi az Oregonátor-modell (és közvetve a BZ-rendszer) dinamikai állapotainak egyszerű és egyben szemléletes jellemzését a z és x változók koordinátarendszerében (ún. *fázissík*).

Eredmények:

Az f sztöchiometriai állandó értékének függvényében a rendszernek háromféle stacionárius állapota lehet (Tyson, 1980):



- a) A $0 < f < 0,5$ tartományban a rendszer állapota stabilis úgy, hogy x és z stacionárius értékei nagyok.
- b) A $0,5 < f < 2,414$ tartományban a stacionárius állapot instabilis, a rendszer oszcillál.
- c) A $2,414 < f$ tartományban a rendszer állapota stabilis úgy, hogy x és z stacionárius értékei jóval kisebbek

Az FKN-mechanizmus volt az első sikeres és részletes mechanizmus, amellyel egy periodikus reakció "működését" értelmezni lehetett. A BZ-reakció az oszcillációs reakciók prototípusa.

Cím

Oscillációs reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A kaosz kialakulása

Példa 1.

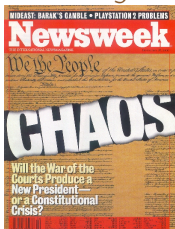
Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

Káosz

Káosz fogalma:



Magyar Értelmező Kéziszótár (1972), 644. oldal
káosz fn. 1. Zűrzavar. 2. Mit Hitregékben: a világ
 keletkezését megelőző rendezetlen őszállapot.
 Royal Society (1986, London)
chaos *Math* Stochastic behaviour
 occurring in a deterministic system
káosz *Mat* A determinisztikus rendszerek
 sztochasztikus (véletlenszerű) viselkedése.

- ▶ A káosz olyan **szabálytalannak látszó viselkedés**, amelyet teljes egészében **szabályok**, determinisztikus törvények irányítanak.
- ▶ A véletlenszerűség abban nyilvánul meg, hogy az ismert (egyszerű) törvények ellenére sem tudjuk egy kaotikus rendszer viselkedését hosszú távon előrejelezni,
- ▶ Az előrejelzés pontatlansága abból származik, hogy a kezdeti állapot leírására használt adatokat mindig csak véges pontossággal ismerjük.
- ▶ A káosz **állandósult instabilitás**, amelyhez a változók fázisterében egy végtelen periódusidejű határciklus (**kaotikus attraktor**) rendelhető.
- ▶ A kaotikus mozgás önmagát sohasem ismétlő, **aperiodikus** mozgás.

Ez különbözteti meg a káoszt a véletlenszerű zajtól.

Cím

Oszcillációs reakciók

Beyezetés

Oszcilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmus

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A káosz kialakulása

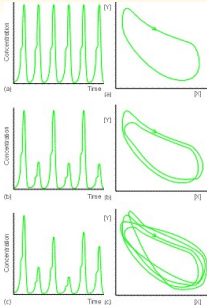
Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

A káosz kialakulása:



Ma már több lehetőséget ismerünk arra, hogy egy kémiai reakció viselkedését kaotikussá tegyük.

Bizonyos paraméterek (pl. a reaktánsok betáplálási sebessége, hőmérséklet, stb.) változtatása gyakran az oszcilláció periódusának kettőződéséhez vezet.

Ez azt jelenti, hogy az egyszerű oszcillációhoz rendelhető határciklus "megkettőződik", majd újból "megkettőződik", ahogy azt az ábra illusztrálja.

Ennek során a periódusidő gyakorlatilag változatlan marad, de kis és nagy amplitudójú oszcillációk váltogatják egymást. Az egymást követő periódus-kettőződés a paraméter egyre kisebb és kisebb megváltoztatásával érhető el.

A perióduskettőződés torlódási pontjában végtelen periódusú, aperiodikus, azaz kaotikus oszcilláció jelenik meg, s az így kialakuló objektumot nevezzük kaotikus attraktornak.

A kaotikus oszcilláció véletlenszerű, mert hosszú távon nem megjósolható a koncentrációk időbeli változása, de determinisztikus, mert a rendszer mindig az attraktoron "mozog".

Cím

Oscillációs reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanismusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A káosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

Kaotikus kémiai rendszerek, példák

1. A BZ-reakció kevert, átáramlásos tankreaktorban (CSTR)



Ha a Belouszov-Zsabotyinszkij reakciót CSTR-ben játszátjuk le, akkor pl. a Br^- betáplálási sebességének függvényében -perióduskettőződéssel- kaotikus koncentrációoscilláció alakulhat ki.

Az ábra egy Br^- -szelektív-elektrod jeléből "rekonstruált" kaotikus attraktor képét mutatja, amely topológiailag azonos a rendszer valódi attraktorával.

Az attraktor tulajdonságainak megismerése és jellemzése alapozta meg az első sikeres káoszszabályozási kísérleteket.¹

Az ábrán lila színnel van jelölve a kaotikus attraktor belsejében található kétperiódusú határciklus, amelyet egy visszacsatolási eljárással sikerült szabályozni.

A kaotikus koncentrációoscilláció nem jósolható meg, de alkalmas módszerrel szabályozható!

¹ Petrov, V.; Gáspár, V.; Masere, J.; Showalter, K.: Controlling Chaos in the Belousov-Zhabotinsky Reaction, Nature, 1993, 361, 240-243.

Cím

Oscillációs reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A káosz kialakulása

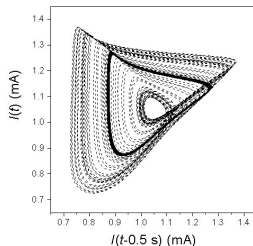
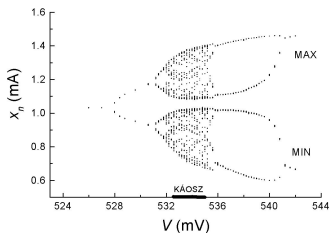
Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

2. Kaotikus áramoscilláció a forgó rézkorong-elektród ortofoszforsav elektrolitban történő anódos oldódásakor elektrokémiai rendszerben



A réz-ortofoszforsav kaotikus elektrokémiai rendszer bifurkációs diagramja és az áramoscillációkból rekonstruált kaotikus attraktor.² Vastag vonallal a káoszszabályozási algoritmussal stabilizált egyszerű periodikus oszcillációhoz rendelhető határciklus.

² Kiss, I. Z.; Gáspár, V.; Nyikos, L.; Parmananda, P.: Controlling Electrochemical Chaos in the Copper-Phosphoric Acid System, J. Phys. Chem. A, **1997**, 101, 8668-8674.

Cím

Oscillációs reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és dinamikája

Káosz

A káosz kialakulása

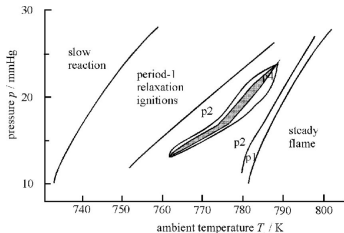
Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás

3. A szén-monoxid oxidációja átáramlásos reaktorban.³



Kísérleti körülmények:

gömb alakú reakcióedény (jet-stirring), $V=0,57 \text{ dm}^3$
számítógépvezérelt szelepek a gázok adagolására.
levegőcirkulációs kályha

hőmérséklet szabályozás lokális fűtőelemekkel (a $0,5\text{K}$)
Pt-ellenállás hőmérő

a gerjesztett CO_2 kemilumineszcenciás felvillanásainak
detektálása fotoelektron sokszorozó segítségével.
($\text{CO}+1\%\text{H}_2$): $\text{O}_2=7,2:5,6$

Periódus kettőződés, melynek eredményeként a $\text{CO}+\text{O}_2=2\text{CO}_2$
gázreakció kaotikusan játszódik le.

³ Davies, M.L.; Halford-Maw, P.A.; Hill, J.; Tinsley, M.R.; Johnson, B.R.; Scott, S.K.; Kiss, I.Z.;
Gáspár, V.: Control of Chaos in Combustion Reactions, J. Phys. Chem. A, **2000**, 104, 9944-9952.

Összefoglalás

A nemlineáris dinamikai kutatások eredményei gyökeresen átalakították tudományos gondolkodásunkat. A kémiai oszcilláció és káosz vizsgálata ebben úttörő szerepet játszott.

Kitekintés: Az égitestek mozgása, az időjárás, mechanikai rendszerek (pl. inga), elektromos áramkörök, lézersugárzás, kémiai és elektrokémiai rendszerek, az emberi szív és agy, stb. mind mutathat periodikus ill. kaotikus mozgást, melyek lényegi jelenségei világunknak.

A különböző rendszerek közül megtanultuk, hogyan lehet a kisméretű rendszereket szabályozni. A nagyméretű, univerzális rendszerek szabályozása (időjárás, bolygómozgás) képességeinket meghaladó feladat marad.

A periodikus és kaotikus kémia rendszerek vizsgálata, a jelenségek kémiai mechanizmusának megértése továbbra is jelentős kihívás a reakciókinetikával foglalkozó kutatók számára.

Cím

Oscillációs
reakciók

Bevezetés

Oscilláció zárt rendszerben

A BZ-reakció

FKN-mechanizmusa

Az Oregonátor-modell és
dinamikája

Káosz

A káosz kialakulása

Példa 1.

Példa 2.

Példa 3.

Összefoglalás