

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

doktori értekezés tézisei

**A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedése és
determinisztikus kinetikai leírása**

Valkai László

doktorandusz

témavezető:

Dr. Horváth Attila

habilitált egyetemi docens



Pécs

2018.

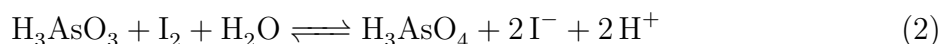
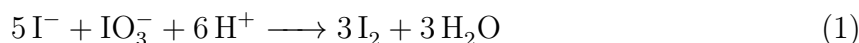
A disszertáció témája szempontjából fontosabb definíciók

órareakció (fn.) *gyűjtőfogalom.* Azon kémiai reakció-rendszerek összessége, ahol a reakció egy jól definiált időtartam – úgynevezett Landolt-idő – után mutat jól érzékelhető koncentrációváltozást. Ezt a jelenséget a rendszert jellemző kinetikai és, vagy sztöchiometriai kényszer hozza létre.

bolondóra reakció (fn.) *gyűjtőfogalom.* Ezeknél az órareakcióknál azonos kiindulási feltételek mellett sem azonos az egyedi mérések esetén tapasztalható Landolt-idő. Ez azt jelenti, hogy a rendszer azonos kiindulási körülmények esetén Landolt-idő eloszlási görbével jellemezhető.

1. Bevezetés

A jodát–arzénessav reakció számos nemlineáris dinamikai jelenség kísérleti demonstrálására alkalmas rendszer. A kinetikai leírást legtöbbször egy kétlépéses modellel hajtják végre, melyek a Dushman- és Roebuck-reakciókból állnak. Mindkét nevezett reakció a felfedezőjéről kapta a nevét, előbbi jodát- és jodidionok között játszódik le savas körülmények között, míg utóbbi alatt a jód és az arzénessav reakcióját értjük. Ezek sztöchiometriai egyenletei rendre: (1) és (2).



Mint láthatjuk, a reakció nem indulhatna el, amennyiben sem jodidot, sem jódot nem adunk a rendszerhez, a reakció azonban mégis lejátszódik. Ezt azzal magyarázzák, hogy a jodát minden esetben tartalmaz valamennyi jodidszennyezést, mely az előállítás és tisztítás során kerül bele.

A sebességi egyenletet a Dushman-reakcióra az alábbiak szerint adják meg:

$$R_\alpha = -\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{I}^-][\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2,$$

ahol $k_1 = 4,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ és $k_2 = 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$, míg a Roebuck-reakció esetén a sebességi egyenlet

$$R_\beta = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{k_3[\text{I}_2][\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{I}^-][\text{H}^+]},$$

ahol $k_3 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$. Külön érdekessége a rendszernek, hogy noha igen széleskörűen tanulmányozott, a bolondóra jellegű viselkedés (l. 1. oldal) elkerülte a kutatók figyelmét.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A munka során minden vegyszer analitikai tisztaságú volt, így további tisztítás nélkül használtuk őket. Reanal gyártmányú volt a kálium-jodát, a nátrium-jodát, az arzén-trioxid, a nátrium-arzenit, a vízmentes nátrium-szulfát, a jód, a nátrium-jodid, a nátrium-hidrogén-karbonát, a fenolftalein és a metilvörös indikátorok. A Merck gyártotta az alkalmazott ortofoszforsavat, nátrium-hidroxidot, nátrium-perklorát monohidrátot és abszolút etanolt. A Sigma-Aldrich-tól vásároltuk a nátrium-monohidrogénfoszfát monohidrátot, a nátrium-dihidrogén-foszfát dodekahidrátot, nátrium-perklorát monohidrátot. A felhasznált perklórsav Germed gyártmány volt.

2.2. Eszközök és műszerek

A térfogatmérésekhez Eppendorf Reference 1,000 mL-es digitális automata pipettát, kétjelű 10,00 mL-es, vagy 5,00, vagy 10,00 mL-es osztott pipettát, illetve 25,00 mL-es Witeg üvegcsapos bürettát használtunk.

Az UV-látható spektrumokat egy AnalytikJena SPECORD S600 diódasoros spektrofotométerrel rögzítettük. A mintateret minden mérés során víz keringetésével állítottuk $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ -ra és folyamatosan kevertük. A fotometriás mérések során Suprasil anyagú, jól záródó, teflundugós Hellma kvarcküvetéket használtunk, melyek úthossza minden esetben 1,000 cm volt. Ezekbe teflonbevonatú mikrokeverőbotot helyeztünk az oldat homogénen tartására. Ez alól kivételt képez a bolondóra jelleg tanulmányozása, ahol egy robusztusabb, hengeres keverőbottal ellátott, szélesszájú kvarcküvetét használtunk.

A 3 percnél gyorsabb reakciókat egy Applied Photophysics SX20-as stopped-flow készülékkel, fotometriásan követtük. Az összemérések során 4 baros nyomást alkalmaztunk, a lámpateret pedig folyamatosan, lassú nitrogénárammal öblítettük az ózonképződés megelőzése végett. A reagensfecskendőket és a mintateret víz keringetésével $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ -ra termosztáltuk.

A potenciometriás titrálásokhoz egy Boeco Germany pH-mérőt használtunk, megfelelő elektrolittal töltött kombinált üvegelektróddal.

Az oldatok keverését IKA és Dragonlab keverőberendezésekkel végeztük. Ezek mindegyike szabályozott fordulatszámú, digitális kijelzésű volt.

2.3. Matematikai kezelésmód és alkalmazott programcsomagok

Számos kísérletben abszorbanciamérésen keresztül követtük a reakció előrehaladását, 468 nm-es hullámhosszon, a jód-trijodid rendszer izobesztikus pontján, ahol a moláris abszorbancia értéke $747 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A kinetikai görbék szimulációjához és az illesztésekhez a ChemMech programcsomag 5.99c verzióját használtuk ortogonális illesztéssel. Ily módon figyelembe tudjuk venni a kísérleti adataink hibáját mindkét tengelyen. Erre azért volt szükség, mert a Landolt-idők detektálása sok esetben szabad szemmel történt, mely kissé nagyobb fokú bizonytalanságot jelent, mint a műszeres mérések alkalmazása.

Alkalmaztuk továbbá a DVODE (Double precision Variable-coefficient Ordinary Differential Equation solver) csomagot, Peintler Gábor Spline Calculus elnevezésű programját, az ismertett műszerek saját programjait, valamint a wxMaxima, Graphics Layout Engine (GLE), GhostScript, Ghost View, L^AT_EX, T_EXstudio, T_EXLive szoftvereket és számos házi készítésű programot.

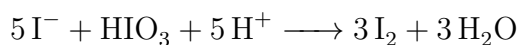
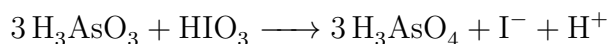
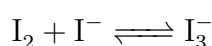
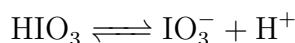
3. Új tudományos eredmények

3.1. A jodát–arzénessav reakció bolondóra viselkedése

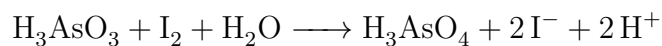
1. A jodát–arzénessav rendszerben 1:1 foszforsav-dihidrogén–foszfát puffer és jodátfelesleg alkalmazása esetén kísérletesen igazoltuk a bolondóra viselkedést.
2. Bizonyítottuk, hogy jól kezelhető oldattérfogatok esetén, a keveredés javulása, az adott eloszlásgörbére vonatkozó átlagos Landolt-idő értékének növekedését eredményezi, míg a görbe nyílásban nem találtunk szisztematikus változást. Döntően az összeméréstől a homogenizálódásig tartó időben* kialakuló nagyobb koncentrációkülönbségek határozzák meg az eloszlásgörbét.

3.2. A jodát–arzénessav reakció determinisztikus kinetikai leírása

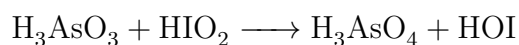
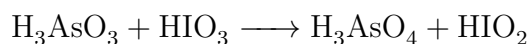
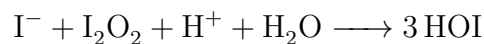
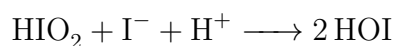
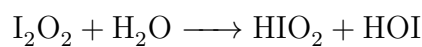
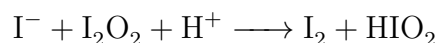
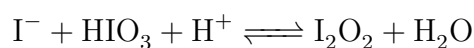
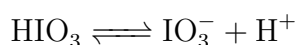
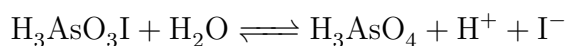
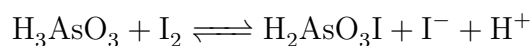
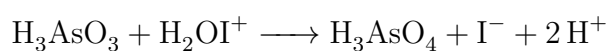
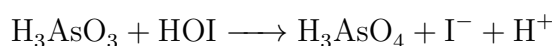
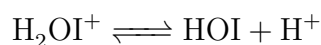
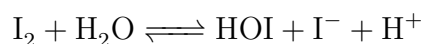
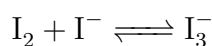
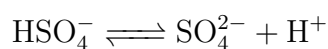
3. Bizonyítottuk, hogy alacsony pH-n, jodátfelesleg alkalmazása mellett a kinetikai görbék reprodukálhatóvá válnak stopped-flow technika alkalmazása esetén, mely a napjainkban elérhető leghatékonyabb keverést biztosítja.
4. Felállítottunk egy ötlépéses, egyszerű kinetikai modellt, mely megfelelően leírja a rendszer főbb karakterisztikáját. Ez tartalmaz két gyors előegyensúlyt, egy, a jodát és az arzénessav között lejátszódó közvetlen reakciót, valamint az alrendszerek már ismertett reakcióit ((1) és (2)).



*Inhomogenitások és rosszabbul kevert térfogategységek léteznek az oldatainkban a reakció teljes ideje alatt.



5. Bizonyítottuk, hogy az esetlegesen jodátban található, kis mennyiségű jodidszennyezés olyan kismértékű, hogy nem szükséges a kísérleti görbék korrekt matematikai leírásához.
6. A Roebuck- (jód–arzénessav) reakcióban az eredményeket egy hat lépésből álló kinetikai modellel írtuk le, mely kémiai alapokon nyugvó magyarázatot szolgáltat a reakciót jellemző jodid- és proton inhibícióra.
7. A Dushman- (jodát–jodid) reakció közegfüggő kinetikai paramétereinek meghatározásával, figyelembe véve a Roebuck reakció kinetikai leírását is egy 13 lépéses kinetikai modellel segítségével értelmeztük:



4. Tudományos eredmények listája

4.1. A disszertáció alapjául szolgáló közlemények

- Valkai L., Horváth A. K., Compatible mechanism for a simultaneous Description of the Roebuck, Dushman, and Iodate–Arsenous Acid Reactions in an Acidic Medium. *Inorganic Chemistry* 55, (4) **2016**, 1595-1603. IF: 4,86
- Valkai L., Csekő, Gy., Horváth A. K., Initial Inhomogeneity-induced Crazy-clock Behavior in the Iodate–Arsenous Acid Reaction in a Buffered Medium Under Stirred Batch Conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, **2015**, 22187-22194. IF: 4,45
- Csekő Gy., Valkai L., Horváth A. K., A Simple Kinetic Model for Description of the Iodate–Arsenous Acid Reaction: Experimental Evidence of the Direct Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 119, (45) **2015**, 11053-11058. IF: 2,87

4.2. Egyéb közlemények

- Valkai L., Horváth A. K., Imperfect Mixing as a Dominant Factor Leading to Stochastic Behavior: A New System Exhibiting Crazy Clock Behavior , *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, **2018**, 14145-14154. IF: 4,12
- Valkai L., Peintler G., Horváth A. K., Clarifying the Equilibrium Speciation of Periodate Ions in Aqueous Medium, *Inorganic Chemistry* 56, (18) **2017**, 11417-11425. IF: 4,86
- Xu L., Valkai L., Kuznetsova A. A., Makarov S. V., Horváth A. K., Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiourea Dioxide by Iodine in a Slightly Acidic Medium, *Inorganic Chemistry* 56, (8) **2017**, 4679-4687. IF: 4,86
- Dereven'kov I. A., Shpagilev N. I., Valkai L., Salnikov D. S., Horváth A. K., Makarov S. V., Reactions of aquacobalamin and cob(II)alamin with chlorite and chlorine dioxide, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 22, (4) **2017**, 453-459. IF: 2,89
- Baranyi N., Csekő Gy., Valkai L., Xu L., Horváth A. K., Kinetics and Mechanism of the Chlorite–Periodate System: Formation of a Short-Lived Key Intermediate OClOIO_3 and Its Subsequent Reactions, *Inorganic Chemistry* 55, (5) **2016**, 2436-2440. IF: 4,86
- Csankó K., Kozma G., Valkai L., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálíncó I., Self-assembling of 2,3-phenyl/thienyl-substituted acrylic acids over polycrystalline gold, *Journal of Molecular Structure* 1044, Supp. C **2013**, 32-38. IF: 1,40

4.3. Előadások listája

- Valkai L., Horváth A. K., Bolondórareakciók kinetikai leírása, Új Nemzeti Kiválósági Program Intézményi Konferencia, Pécs, 2018. V. 23.
- Valkai L., Horváth A. K., Meglepő jelenségek az arzénessav–perjodát reakcióban, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, 2017. XI. 2.
- Valkai L., Horváth A. K., A perjodát ionok oldategyensúlyai, XL. Kémiai Előadói Napok, (összefoglaló: ISBN 978-963-9970-83-0), Szeged, 2017. X. 16-18.
- Valkai L., Horváth A. K., A perjodát–arzénessav rendszer kinetikai leírása, PTE Grastyán Endre Szakkollégiumának és a PTE TTK Szentágothai János Szakkollégiumának közös Ph.D. és TDK hallgatói konferencia, 2016. X. 27-28.
- Valkai L., Horváth A. K., A perjodát–arzénessav rendszer kinetikai leírása, XXXIX. Kémiai Előadói Napok, (összefoglaló: ISBN 978-963-9970-73-1), Szeged, 2016. X. 17-19.
- Valkai L., Csekő Gy., Horváth A. K., Sztochasztikus kinetika a jodát–arzénessav rendszerben, Fizikai-kémiai Munkabizottsági Ülés, 2015. XI. 20., Pécs
- Valkai L., Csekő Gy., Horváth A. K., A Roebuck, a Dushman és az arzénessav–jodát reakciók szimultán kinetikai vizsgálata, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági Ülés, 2015. XI. 5.
- Valkai L., Peintler G., Protonálódási mellékreakciók hatása kémiai hullámok terjedésére, XXXVI. Kémiai Előadói Napok, (összefoglaló: ISBN:978-963-315-145-7), Szeged, 2013. X. 28-30.

4.4. Posztterek listája

- Valkai L., Marton A., Koshman Y., Horváth A. K., Crazy-clock Behavior in the Periodate–Arsenous Acid Reaction, 1st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis, Budapest, 2018. VI. 6-9.
- Valkai L., Horváth A. K., Stochastic kinetics or imperfect mixing driven irreproducibility?, XXXVII Dynamics Days / Dynamics Days Europe International Conference, Szeged, 2017. VI. 5-9.
- Csankó K., Kozma G., Valkai L., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálinkó I., Supramolecular organisation of 2/3-phenyl/thienyl-substituted acrylic acids over polycrystalline Au surface, International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2012., New Zealand, Dunedin, I. 29 - II. 2.