

ÚJ ADATÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK ÉS ALKALMAZÁSAIK A REAKCIÓKINETIKÁBAN

Doktori értekezés

írta:

Peintler Gábor

témavezető:

Dr. Nagypál István
a kémiai tudomány doktora

József Attila Tudományegyetem
Fizikai Kémiai Tanszék
Szeged, 1999

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	1
1.1	A téma előzményei	2
1.2	Célkitűzés	4
2	A kísérleti adatok kiértékelésének új módszerei	6
2.1	\mathcal{FIT} : egy általános célú kinetikai paraméterbecslő programcsomag	6
2.1.1	A programcsomag működésének matematikai alapjai . . .	8
2.1.1.1	A reakciómechanizmusok általános matematikai modellje	8
2.1.1.2	Paraméterbecslés	10
2.1.2	A programcsomag jellemzői	14
2.2	$\mathcal{M}_{\mathcal{R}_A}$ program: mátrixrang-analízis használata a kinetikában . . .	17
3	A kinetikai vizsgálatok eredményei	20
3.1	A hipoklórossav – klorit reakció	22
3.1.1	Kísérleti rész	22
3.1.2	Kísérleti adatok kiértékelése	23
3.2	A hipoklórossav – klór-dioxid reakció	25
3.2.1	Kísérleti rész	26
3.2.2	Kísérleti adatok kiértékelése	27
3.3	Az aceton-jód reakció kinetikai vizsgálata	31
3.3.1	Kísérleti rész	31
3.3.2	Kísérleti adatok kiértékelése	33
3.4	Diffúzióállandó meghatározása rétegződési módszerrel	36
3.4.1	A fényeltérülés matematikai kifejezése	39
3.4.1.1	A fény útja inhomogén közegben	39
3.4.1.2	A fényeltérülés számítása	41
3.4.2	A malonsav diffúzióállandójának meghatározása	42
3.5	Infravörös színekpek mátrixrang-analízise	45
3.6	Monokirális terméket eredményező modellek módosítása	48

Összefoglalás	50
Summary	53
Irodalomjegyzék	56
Köszönetnyilvánítás	
1. függelék	
2. függelék	
3. függelék	
Melléklet	

Ábrák

2.1	Legalább négy fényelnyelő részecske jelenlétének bizonyítása a $\text{Co(II)EDTA}^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ reakcióban.	18
3.1	Az egyensúlyi vizsgálatok kísérleti adatai a hipoklórossav – hipoklorit rendszerben.	27
3.2	Egy tipikus fotometriás reakciófelület a hipoklórossav – klór-dioxid reakcióban.	28
3.3	A hipoklórossav – klór-dioxid reakcióban szereplő és abszorbeáló részecskék moláris abszorbancia spektrumai.	28
3.4	Mért adatok és illesztett görbék a hipoklórossav – klór-dioxid reakcióban.	30
3.5	Mért adatok és illesztett görbék az aceton – jód reakcióban.	35
3.6	Számított ernyőképek a rétegződési módszer alkalmazásakor.	36
3.7	A rétegződési (ún. „schlieren”) módszer kísérleti berendezésének szematikus rajza.	37
3.8	Diffúziós kísérlet klasszikus kiértékelésének eredménye.	38
3.9	A fény útja változó törésmutatójú oldatban.	40
3.10	A fény útja és a fényutat leíró egyenletek a rétegződési módszer használatakor.	42
3.11	Malonsav-oldatok törésmutató – koncentráció kalibrációs görbéje.	43
3.12	Malonsav oldatokban mért és számított fényeltérülés – idő görbék.	44
3.13	FT-IR spektrométerrel mért abszorbanciák pontosságának illusztrálása.	46
3.14	A butiraldehid aldolkondenzációjának egy tipikus IR-spektrometriás reakciófelülete.	47

Táblázatok

3.1	A HOCl – $\dot{\text{C}}\text{ClO}_2$ reakcióban végzett kinetikai mérésekhez készített oldatok kezdeti koncentrációi.	26
3.2	Kezdeti sebességek módszerével számított részrendek a HOCl – $\dot{\text{C}}\text{ClO}_2$ reakcióban.	29
3.3	A trijodid képződési állandójának meghatározásához készített oldatok kezdeti koncentrációi.	32
3.4	A kinetikai mérésekhez készített oldatok kezdeti koncentrációi a jód és aceton közötti reakcióban.	32
3.5	Az aceton – jód reakció értékelésekor számított moláris abszorban- ciák	33

Bevezetés

Az elektronikai iparban az utolsó két évtizedben lejátszódott robbanásszerű fejlődés — többek között — két nagy változást hozott a kémiai kutatásban:

- A számítógépes adatgyűjtő rendszerek tömeges elterjedésével jelentősen bővült a tanulmányozható kémiai folyamatok köre:
 - a. Lehetővé vált a nagyon gyors reakciók vizsgálata.
 - b. A méréstechnika lehetővé teszi nagyszámú adat gyűjtését és tárolását, így az összetett reakciókról is elegendő kísérleti információt tudunk szerezni.
 - c. A számítógépek nem unatkoznak, nem türelmetlenkednek és nagyon ritkán hibáznak. Így a lassú reakciók követése is megoldhatóvá vált a közel teljes konverzióig.
- A számítógépek nemcsak a kísérleti adatok gyűjtésében, hanem azok feldolgozásában is nélkülözhetetlenek lettek, több okból is:
 - a. Kivitelezhetővé váltak a nagyszámú adatbázisokon alapuló számítások.
 - b. A számítások pontossága gyakorlatilag is tetszőleges.
 - c. Olyan bonyolult számítások is végrehajthatók, amelyekre régebben gondolni sem lehetett azok időigényessége miatt.

A kvantumkémiai számításokkal foglalkozók kivételével ma egy kutató könnyen hozzájuthat olyan számítógéphez, amilyenre a feladatai megoldásához szüksége van. A megfelelő mérő és értékelő eszközök megléte azonban csak szükséges, de nem elegendő feltétele az igényes és hatékony kutatásnak, eszközeinket hozzáértően kell használni¹.

A számítógépeket legtöbbször nem közvetlenül, hanem — többnyire mások által írt — programok segítségével használjuk. Ezek minősége és igényessége az egyik meghatározója annak, hogy mérési adatainkat milyen színvonalon tudjuk feldolgozni. Természetesen továbbra is *a kémiai tapasztalat, a tudás és az intuíció a legfontosabb*, de ezek is csak rossz eredményre vezethetnek, ha nem választjuk meg jól az eszközeinket. Ezért fontos, hogy a kísérleti adatok kiértékelésének módszerei vegyék figyelembe a megfelelő elméleti megfontolásokat és gyakorlati tapasztalatokat.

A tapasztalatok összegzése és a felhasználói programokba történő beépítése sokkal lassúbb folyamat, mint a technikai fejlődés. Ez azzal a veszéllyel jár, hogy rutinszerűen használunk olyan műszereket és értékelési eljárásokat a kutatásban, amelyeket

¹Hozzáértés nélkül a logarléc is legfeljebb a vonalzót vagy a nádpálcát helyettesítette.



nem igazán értünk, „fekete dobozként” kezelünk. A tévedés lehetősége ezáltal megsokszorozódik.

Egy kutató nem számíthat arra, hogy ezeket a problémákat egy kereskedelmi cég előbb-utóbb megoldja, mert a mi „fogyasztásunk” a világhoz képest elenyésző. „Fel kell nőnünk” a rendelkezésünkre álló technikához, hogy munkánkat kellő körültekintéssel végezhessük: magunknak kell kidolgozni az új helyzet által megkövetelt új eljárásokat. Értekezésemben arról a munkámról számolok be, amelyet *nagyszámú mérési adat gyűjtése, feldolgozása és értékelése* terén végeztem az elmúlt 10 évben.

1.1 A téma előzményei

A reakciókinetika területén 1987-ben, első éves TMB-ösztöndíjas koromban kezdtem dolgozni. Előtte az oldószer és a ligandumok cserefolyamatait vizsgáltam fémionok egyes komplexeinek vizes oldataiban, NMR relaxációs technikával. Ez a feladat ugyan igényelt kinetikai vizsgálatokat is, de időm nagyobb részét a tanulmányozott rendszerek egyensúlyi vizsgálata vette igénybe.

Érdeklődésem ezután a kinetika felé fordult. Főleg az egzotikus kémiai reakciók területén újonnan észlelt két érdekes jelenség ragadta meg a figyelmemet:

- A tioszulfát – klorit [1] és a jodid – klorit [2] reakciók nagyon érzékenyek a fluktuációra és a keverési hatásokra.
- A tetracionát – klorit reakcióban, bizonyos koncentrációtartományokban formális 10-ed rendet észleltünk a tetracionátra nézve [3].

Témavezetőm ekkor felajánlotta a témaváltást: próbáljuk meg részletesen és pontosan értelmezni a fenti kísérleti tapasztalatokat. A kihívást örömmel elfogadtam, és ma is elfogadnám.

A tioszulfát – klorit reakcióban kezdtük el a vizsgálatokat. A reakció mechanizmusa nagyon bonyolult, amelynek egyes részeit külön lehet tanulmányozni. Úgy gondoltuk, először az önmagukban is vizsgálható részreakciók mechanizmusát kell valószínűsíteni, ezért elsőként ezekkel a folyamatokkal (tetracionát – klorit, tetracionát – klór-dioxid, hipoklórossav – klorit, hipoklórossav – klór-dioxid, stb.) kezdtünk el foglalkozni.

Célunk az volt, hogy az elérhető kísérleti és számítástechnikai eszköztárral a lehető legpontosabb méréseket végezzük és azokat elhanyagolásmentes értékelési módszerekkel dolgozzuk fel. Ez akkor természetesnek tűnt két, alapvetően egyensúlyi kémiai beállítottságú kémikus számára, hiszen ezek az igények az oldategyensúlyok területén akkor már természetesek voltak [4]. Munkánk során fokozatosan szereztük meg a következő tapasztalatokat:

- Annak ellenére, hogy az oldategyensúlyi és oldatkinetikai vizsgálatok során gyakorlatilag ugyanazokat a berendezéseket használják, a kinetikai adatok értékelése során elfogadott igény szint sokkal kisebb. Az egyensúlyi kísérleti adatok alapján történő modellmeghatározást csak akkor tekintik sikeresnek, ha a mért adatokat sikerül a kísérleti pontosság határain belül visszaszámolni. Ezzel szemben a kine-

tikában — ha a vizsgált reakció egy kicsit is bonyolultabb — megelégszenek ún. félkvantitatív kiértékeléssel: már az is elfogadott eredmény, ha a mért és számított görbék *jellege* megegyezik.

- Az oldatkinetikában általában kevés kísérleti adatot mérnek a feltételezett mechanizmus bonyolultságához képest². A kísérleti kémikus pedig egyetlen módon tudja növelni az ajánlott mechanizmus valószínűségét: több kísérleti információt gyűjt. Nem ritka, hogy néhány (< 10) kísérleti görbe alapján írnak fel bonyolult (10–100 elemi vagy mechanisztikus lépésből álló) mechanizmusokat. Az eredmény: a kinetikában sokszor már az is jó egyezésnek számít, ha két kutató által meghatározott sebességi együttható egy-két nagyságrenden belül megegyezik.
- Több görbe együttes kiértékelése, azaz a kísérleti információk együttes kezelése nem alapkövetelmény.
- A mért és számított adatok eltéréseinek minimalizálásán alapuló paraméterbecslési eljárásokat csak speciálisan egyszerű esetekben alkalmazzák. Bonyolultabb rendszerekben a legigényesebb kiértékelés a feltételezett mechanizmusnak megfelelő differenciál-egyenletrendszer numerikus integrálását, majd a mért és számított görbék „szemmel” történő „illesztését” jelenti³. A paraméterbecslés irányába mutató érzékenységanalízist [7] is alapvetően elvi mechanizmusok tulajdonságainak vizsgálatára használják, nem illesztésre. Az érzékenységanalízis fejlődési irányai is inkább formális kezelési módok kifejlesztésére irányulnak [8].
- Az olyan mérési adatokat, amelyekben nem tisztán egy részecske koncentrációja, hanem több komponens koncentrációjának együttes hatása mérhető (pl. abszorbancia átfedő spektrumú részecskék esetén), ritkán tudják kvantitatív módon kiértékelni.

Az észlelt különbségek oka az, hogy a kinetikával foglalkozó kutatók „hátrányban” vannak, munkájukat több, tőlük független tényező is nehezíti:

- Az oldatreakciók kinetikája elméletileg kevésbé megalapozott, mint az oldategyensúlyi kémia, így kisebb mértékben tudja segíteni a kutatók munkáját.
- Gyakran sokkal nehezebb kísérleti adatokat gyűjteni. A diódasoros spektrofotométerek megjelenése előtt pl. nem lehetett egy reaktív elegy adott állapotának színeképét rögzíteni, miközben ez már fél évszázada megoldott egyensúlyi elegyekben.
- Egyensúlyi kísérleti adatok általános egyenleteken alapuló értékelése már a harmadik generációs számítógépek elterjedésétől kezdve lehetséges, kb. a 60-as évek közepétől. Ezzel szemben a kinetika törvényeit leíró differenciál-egyenletrendszerek numerikus megoldása csak a 80-as évek végétől kezdve lehetséges az illesztésekhez is elfogadható számítási idővel.

²Ez már csak azért is megváltoztatandó gyakorlat, mert az irodalomban sokat foglalkoznak azal az elméleti problémával, hogy egy adott kísérletsorozathoz — teljesen pontos mérési adatokat feltételezve — egyértelműen hozzárendelhető-e egy és csak egy mechanizmus (ld. pl. [5, 6]).

³Aki már próbálta ezt a módszert háromnál több paramétert tartalmazó rendszerben, az tudja, hogy ez mennyire reménytelen vállalkozás.

1989–90-ben azt érzékeltük, hogy a technika fejlődése megszünteti az utóbbi két hátrányt. Ezért kezdtem hozzá egy olyan programcsomag elkészítéséhez, amely tet-szőleges módszerekkel mért, gyakorlatilag korlátlan mennyiségű kísérleti adat felhasználásával segít megbecsülni egy feltételezett mechanizmus paramétereinek értékét, a legkisebb négyzetek elve alapján.

A programcsomag teljes kidolgozása kb. hat évet vett igénybe. Nem maga a programírás igényelt sok időt, hanem a finomítás, új kísérleti rendszerekre való alkalmazás, a tapasztalatok és más kutatók által javasolt lehetőségek beépítése. Ez a ciklus többször ismétlődött, míg 1995-től a programcsomag minden eddig felmerült igényt ki tud elégíteni. A programok tökéletesítése közben természetesen folytak a kísérleti munkák is, így a kísérleti és értékelési módszereket váltakozva fejlesztettük, hol az egyik, hol a másik volt a szűk keresztmetszet. A kísérleti munkák egy része nem a tioszulfát – klorit reakcióhoz kapcsolódott, paraméterbecslő programunkat más jellegű kémiai reakciókon is kipróbáltuk. Sok olyan reakció mechanizmusának keresésében is részt vettünk, amelyhez a kísérleti adatokat mások mérték.

Az eltelt időszakban egy olyan új eljárást is kidolgoztunk, amelyek a reakcióban résztvevő fényelnyelő részecskék számát, ill. ennek változását határozza meg valamely paraméter, mint pl. idő, hullámhossz vagy kezdeti koncentráció függvényében. Az új számolási módszer akkor alkalmazható, ha a kísérleti adatokra érvényes a Lambert-Beer törvény (vagy egy ezzel analóg összefüggés). Az eljárás a kísérleti adatmátrix rangjának számításán alapul és modellmentes, tehát csak a közvetlen kísérleti adatokból, egyéb feltételezések nélkül szolgáltat olyan információkat, amelyek kinyerésére eddig gyakorlatilag nem volt lehetőség.

1.2 Célkitűzés

A fentiek alapján az értekezésemben

- bemutatom az általam kidolgozott új értékelési eljárásokat,
- részletezem azokat a kísérleteket, amelyeket a fent leírtaknak megfelelően elvégeztem és
- ismertetem az új kiértékelési módszerek alkalmazását és ezek eredményeit a vizsgált reakciókban.

A célkitűzésnek megfelelően értekezésem két fő részre osztható:

- A **2. fejezet** mutatja be az új értékelő eljárásokat, valamint az ezeket megvalósító programokat: a \mathcal{F}_A -t és az $\mathcal{M}_{\mathcal{R}_A}$ -t. Ezek tárgyalásánál — az algoritmusok részletezése mellett — nagyon fontosnak tartom bemutatni azokat a problémákat is, amelyek a programok kidolgozására „kényszerítettek”.
- A **3. fejezet** tartalmazza az elvégzett kísérleti munkák leírását és a kísérleti adatok kiértékelésének eredményeit.

Két megjegyzést szeretnék tenni a munka részletes tárgyalása előtt:

- Az eredmények egy része már közleményként megjelent, vagy megjelenés alatt áll. Az egyik új módszert megvalósító programcsomaghoz teljes leírás áll rendelkezésre. Ezek ismertetésénél nem bocsátkozom részletekbe. Az adott közleményeket az értekezés függelékeiként, a programcsomag leírását pedig külön kötött mellékletként adom meg, és szükség esetén hivatkozom rájuk.
- Mivel az értekezés több, egymástól függetlenül is kezelhető részből áll, ezért az irodalmi áttekintést minden résznél külön-külön tárgyalom.

A kísérleti adatok kiértékelésének új módszerei

Értekezésem „gerincét” az új adatkiértékelő eljárások ismertetése adja. Ebben a fejezetben bemutatom az általam kifejlesztett eljárások algoritmusát és részletezem azokat a lehetőségeket, amelyeket ezek a módszerek biztosítanak.

2.1 *ZTA*: egy általános célú kinetikai paraméterbecslő programcsomag

A bevezetésben már említettem, hogy az oldategyensúlyi kémiában a mérési adatok kiértékelése döntően paraméterbecslő programokkal történik. Korábban a legtöbb tapasztalatot a PSEQUAD [9, 8. fejezet] használatában szereztem. Az volt a célom, hogy egy hasonló teljesítőképességű, gyakorlatilag korlátozás nélkül használható programcsomagot írjak, amely messzemenően figyelembe veszi a kinetikai mérések specialitásait. Eszközként az IBM személyi számítógépet (a továbbiakban PC) választottam, mert már akkor világos volt, hogy a kutatásban ez fog elterjedni.

A programcsomag első, „házi használatú” változata már 1989-ben működött, akkor még BASIC nyelven, VMS operációs rendszer alatt. Ezt a változatot használtuk a hipoklórossav – klorit reakcióban mért adatok kiértékelésére (ld.: 2. függelék és 3.1. alfejezet a 22. oldalon). A munka sikere adta meg a végső lökést, hogy általánosan használható értékelő eljárást dolgozzak ki.

A *ZTA* első PC-n futó változatát már Pascal nyelven írtam meg 1990 februárjáig. A további évek a különböző kísérleti rendszerek kiértékelésével és a programcsomag lehetőségeinek növelésével teltek el. A fejlesztés számos lényeges fázison keresztül valósult meg. Ezt az értekezésben nem részletezem, de néhány gondolatot megemlítek a fejlesztés *fő szempontjairól*, ami az adott esetben háromféle lehet:

1. Az első lehetséges elv a sebességet és az eleganciát állítja a központba. Lehet fejleszteni az alkalmazott matematikai algoritmusokat, pl. újabb differenciál-egyenletrendszer megoldó rutinokat alkalmazni, modernebb paraméterkereső eljárásokat beprogramozni, esetleg bonyolult statisztikai jellemzőket számoltatni.
2. A másik lehetséges fejlesztési irány az ún. „felhasználóbarátság”. Nyilvánvalóan

szívesebben használnak egy olyan programot, amely a felhasználó problémáit kényelmesebben oldja meg.

3. A harmadik irányzat a problémaközpontúság. Ez azt tekinti elsődleges célnak, hogy a használandó program minél inkább igazodjon a megoldandó feladat természetéhez, speciális tulajdonságaihoz.

A \mathcal{ZTA} egyértelműen a harmadik szemléletet tükrözi. Tapasztalataim szerint az alkalmazott matematikai algoritmusok bonyolultsága a *kémiai eredmény* szempontjából kevésbé fontos, mint az, hogy — a kiértékelhetőség feltételei miatt — a kutatónak ne kelljen kompromisszumot kötnie kísérletei tervezésekor és elkerülhesse a nemkívánt egyszerűsítéseket az illesztendő modellek kiválasztásakor.

Az első irányzat sokat segíthet az értékelés gyorsaságában, de néha kifejezetten *káros* is lehet! A kísérleti adatokból nyilvánvalóan csak az az információ nyerhető ki, ami ténylegesen benne is van. Nagyon sokan foglalkoznak pl. a különböző minimalizáló eljárások divergencia problémáival. Az elmúlt néhány évben végzett kutatómunkám egyik legfőbb tapasztalata az, hogy ha az illesztések során divergencia problémával találkoztunk, az mindig arra utalt, hogy a megbecsülendő paraméter(ek)re nincs elegendő információ a kísérletekben. A divergáló numerikus eljárások azt jelzik, hogy minimalizálandó függvény felületének nincs jól definiált minimuma. A felület alakjának változtatása pedig csak több kísérleti adat gyűjtésével lehetséges. Kevés kísérleti információ esetén az egyszerűbb módszerek csődöt mondanak, a bonyolultabb eljárások viszont megpróbálhatnak dönteni a felhasználó helyett. Ez könnyen vezet téves következtetésekhez.

A második irányzat manapság a legdivatosabb, érthető okokból. Egy „belőtt” programnak mindenképpen felhasználóbarát módon kell működnie. Az ilyen jellegű programoknak óriási hátrányuk azonban, hogy a lehetőségek nagyon kötöttek. Ha valamire van menüpont, akkor azt könnyen meg lehet oldani. Ha viszont nincs, akkor a felhasználónak esélye sincs arra, hogy konkrét feladatát az adott program segítségével oldja meg. Az ilyen jellegű programokat tehát csak nagy körültekintéssel és tapasztalattal lehet valóban jól megírni. A \mathcal{ZTA} még egyáltalán nem felhasználóbarát módon működik, hiszen a szükséges tapasztalat a munkám kezdetén hiányzott. Tudomásom szerint ez az első ilyen jellegű és igényű próbálkozás. A programcsomag működési stabilitása és a beprogramozott lehetőségek talán most jutottak el oda, hogy a második fejlesztési irányt is komolyan meg kell fontolni.

E kis kitérő után visszatérek a programcsomag tárgyalásához. A \mathcal{ZTA} jelenlegi, 4.1 változata három nagy átalakítás után, 1995-re született meg, azóta gyökeres változtatások nem történtek. Mivel eleve az volt a cél, hogy a programcsomagot mások is tudják használni, ezért részletes leírás is készült, amelyet mellékletként adok meg. A leírás tartalmaz

- egy általános bevezetőt;
- a telepítési tudnivalók leírását;
- a matematikai alapok összefoglalását mind alap-, mind haladó szinten;
- egy részletes bevezető-tanító példát az α - ω -dikarbonsavak lúgos hidrolízisének tanulmányozásán keresztül;

alapján:

$$\begin{aligned} r_1(t) &= k_1(T, \vec{p}_{k_1}) \cdot C_1^{\nu_{11}}(t) \cdot C_2^{\nu_{12}}(t) \cdot \dots \cdot C_n^{\nu_{1n}}(t) \\ r_2(t) &= k_2(T, \vec{p}_{k_2}) \cdot C_1^{\nu_{21}}(t) \cdot C_2^{\nu_{22}}(t) \cdot \dots \cdot C_n^{\nu_{2n}}(t) \\ &\vdots \\ r_e(t) &= k_e(T, \vec{p}_{k_e}) \cdot C_1^{\nu_{e1}}(t) \cdot C_2^{\nu_{e2}}(t) \cdot \dots \cdot C_n^{\nu_{en}}(t) \end{aligned}$$

vagy tömören:

$$r_i(t) = k_i(T, \vec{p}_{k_i}) \prod_{l=1}^n (C_l(t))^{\nu_{il}} \quad (i = 1 \dots e). \quad (2.2)$$

Az e , n , T , $k_i(T, \vec{p}_{k_i})$ és \vec{p}_{k_i} jelentése ugyanaz, mint az (2.1) egyenletben. Az új rövidítések a következők:

t a független változó, vagyis az idő;

$r_i(t)$ az i -edik reakciólépés sebessége;

$C_l(t)$ az l -edik függő változó, vagyis az S_l részecske koncentrációja és

ν_{il} az S_l részecske részrendje az i -edik reakciólépésben.

Az időbeli koncentrációváltozások az $[S_j]$ -k ($j = 1 \dots n$) idő szerinti differenciálhányadosaként fejezhetők ki (2.1) és (2.2) alapján:

$$\begin{aligned} \frac{d[S_1]}{dt} &= C'_1(t) = (\omega_{11} - \alpha_{11}) \cdot r_1(t) + (\omega_{21} - \alpha_{21}) \cdot r_2(t) + \dots + (\omega_{e1} - \alpha_{e1}) \cdot r_e(t) \\ \frac{d[S_2]}{dt} &= C'_2(t) = (\omega_{12} - \alpha_{12}) \cdot r_1(t) + (\omega_{22} - \alpha_{22}) \cdot r_2(t) + \dots + (\omega_{e2} - \alpha_{e2}) \cdot r_e(t) \\ &\vdots \\ \frac{d[S_n]}{dt} &= C'_n(t) = (\omega_{1n} - \alpha_{1n}) \cdot r_1(t) + (\omega_{2n} - \alpha_{2n}) \cdot r_2(t) + \dots + (\omega_{en} - \alpha_{en}) \cdot r_e(t) \end{aligned}$$

vagy tömörebb formában:

$$\frac{d[S_j]}{dt} = C'_j(t) = \sum_{i=1}^e (\omega_{ij} - \alpha_{ij}) \cdot r_i(t) \quad (j = 1 \dots n). \quad (2.3)$$

Az $r_i(t)$ -ket (2.2)-ből behelyettesítve (2.3)-ba, következő egyenletrendszert kapjuk:

$$\frac{d[S_j]}{dt} = C'_j(t) = \sum_{i=1}^e (\omega_{ij} - \alpha_{ij}) \cdot k_i(T, \vec{p}_{k_i}) \prod_{l=1}^n (C_l(t))^{\nu_{il}} \quad (j = 1 \dots n). \quad (2.4)$$

A (2.4) egyenletrendszer egy homogén reakció általános matematikai modellje, ha a reagáló elegy térfogata állandó és nincs anyagáramlás a rendszer és a környezet között. Természetesen (2.4) kifejezhető más matematikai formában is — akár egy egyszerű differenciálegyenlet is lehet —, ha a kémiai modellt egyszerűsítjük valamilyen megfontolás, pl. a Bodenstein-elv alapján. Mind az általános, mind az egyszerűsített egyenletrendszerek az alábbi általános formában adhatók meg:

$$\frac{d[S_j]}{dt} = C'_j(t) = f_j(\overline{\omega\alpha}, \overline{\nu}, \vec{k}(T), \vec{C}(t)) \quad (j = 1 \dots n), \quad (2.5)$$

ahol a jelölések a következők:

$\overline{\omega\alpha}$ az ún. sztöchiometria mátrix, amelynek az i -edik sorában és j -edik oszlopában lévő elem $(\omega_{ij} - \alpha_{ij})$ az S_j részecske sztöchiometriai számának változását adja meg az i -edik reakciólépésben;

$\overline{\nu}$ az ún. rendűség mátrix, amelynek az i -edik sorában és j -edik oszlopában lévő elem (ν_{ij}) az S_j részecske részrendje az i -edik reakciólépésben;

$\vec{k}(T)$ a $k_i(T, \vec{p}_{k_i})$ ($i = 1 \dots e$) sebességi együtthatókat tartalmazó vektor és

$\vec{C}(t)$ a részecskék koncentrációit $(C_j(t))$, vagyis a függő változókat tartalmazó vektor.

A (2.5) egyenletrendszer alapján egy reakciómechanizmus matematikai modellje egyértelműen megadható, ha $\overline{\omega\alpha}$, $\overline{\nu}$ és $\vec{k}(T)$ ismertek. Ekkor a $\vec{C}(t)$ függvényvektor értékei bármely időpillanatban számíthatók. A pontosság elvileg tetszőleges, de ez nagymértékben függ a használt számítógéptől és programtól.

A (2.5) differenciál-egyenletrendszer általában csak numerikus módszerekkel oldható meg. A \mathcal{ZTA} erre a célra a Gear, az Adams [10–13] és a Row4A [14, valamint az ebben található hivatkozások] algoritmusokat használja. A nem térbeli problémák megoldásához az újabb eljárások nem nyújtottak többet, sem sebességben, sem pontosságban.

Ha a reakcióelegy térfogata nem állandó és/vagy a reakciórendszer nyílt, akkor a (2.4) egyenletet módosítani kell. A gyakorlatban két fontos ok van, ami ezt a módosítást szükségessé teheti [15, 16]:

1. Anyag be- és/vagy kiáramlás esetében a

$$C_j'(t) = \sum_{i=1}^e \left((\omega_{ij} - \alpha_{ij}) \cdot k_i(T, \vec{p}_{k_i}) \prod_{l=1}^n (C_l(t))^{\nu_{il}} \right) + \frac{dV^{\text{in}}(t)}{dt} \frac{(C_j^{\text{in}} - C_j(t))}{V_0 + V^{\text{in}}(t) - V^{\text{out}}(t)}$$

differenciál-egyenletrendszer érvényes, ahol

V_0 a reakcióelegy kezdeti térfogata,

$V^{\text{in}}(t)$ a beáramló anyag t időpillanatig beáramlott térfogata,

$V^{\text{out}}(t)$ a kiáramló anyag t időpillanatig kiáramlott térfogata és

C_j^{in} az S_j részecske koncentrációja a beáramló anyagban.

2. Egy gázelegyben, állandó nyomáson végrehajtott reakcióban a térfogat változhat, amit a (2.4) egyenlet módosított változatával vehetünk figyelembe. A módosított egyenlet

$$C_j'(t) = \sum_{i=1}^e \left((\omega_{ij} - \alpha_{ij}) \cdot k_i(T, \vec{p}_{k_i}) \prod_{l=1}^n (C_l(t))^{\nu_{il}} \right) - C_j(t) \frac{V'(t)}{V(t)},$$

alakú, ahol $V(t)$ a reakcióelegy térfogata a t időpillanatban.

2.1.1.2 Paraméterbecslés

Kinetikai kísérletekben a reakcióelegy valamely fizikai-kémiai tulajdonságát (vagy egyszerre többet is) mérjük az idő függvényében. A mért adatok a legtöbb esetben

nem koncentrációk, hanem azok explicit vagy implicit matematikai függvényei (pl. elektródpotenciál, abszorbancia, vezetőképesség, stb.):

$$D_l(t) = D_l(\vec{C}(t), \vec{p}_{m_l}) \quad (l = 1 \dots q), \quad (2.6)$$

ahol $\vec{C}(t)$ -t már definiáltuk, és

q az azonos kezdeti feltételek mellett mért fizikai-kémiai tulajdonságok száma,
 $D_l(t)$ az l -edik mért tulajdonság értéke az idő függvényében és
 \vec{p}_{m_l} a (2.6) függvénykapcsolat paramétereit tartalmazó vektor (pl. moláris abszorbancia, standard elektródpotenciál, stb.).

Mostantól \vec{P} jelöli azt a vektort, amely a \vec{p}_{k_i} ($i = 1 \dots e$) és \vec{p}_{m_l} ($l = 1 \dots q$) vektorok elemeit együttesen foglalja magában. Így \vec{P} az összes olyan paramétert tartalmazza, ami előfordul (2.5)-ben vagy (2.6)-ben. A \mathcal{ZTA} a \vec{P} vektor elemeinek értékeit *finomítja a kísérleti adatok legkisebb négyzetek elvén történő illesztése alapján*.

Egy konkrét modellhez tartozó $\overline{\omega\alpha}$, $\overline{\nu}$ és \vec{P} ismeretében az összes kísérleti görbe számított megfelelője előállítható a (2.5) és (2.6) egyenletek alapján. A paraméterek értékeinek illesztése azt jelenti, hogy a $SUM(\vec{P})$ függvény minimumát keressük meg, ahol $SUM(\vec{P})$ az eltérések² négyzeteinek összege. Ezen négyzetösszegfüggvény a következő módon definiálható:

$$SUM(\vec{P}) = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{m_{c_i}} \sum_{l=1}^{d_{i,j}} \left((D_j(t_{i,j,l}^{expr}, \vec{P})^{calc} - D_{i,j,l}^{expr}) \cdot W_{i,j,l} \right)^2, \quad (2.7)$$

ahol

$SUM(\vec{P})$ a négyzetösszegfüggvény, mint az illeszthető paraméterek függvénye,
 nc az eltérő kezdeti feltételek mellett mért kísérleti görbék száma,
 m_{c_i} az i -edik kísérleti görbéhez tartozó, kísérletileg mért fizikai-kémiai tulajdonságok száma,
 $d_{i,j}$ az i -edik kísérleti görbe j -edik tulajdonságához tartozó kísérleti pontok száma,
 $t_{i,j,l}^{expr}$ az i -edik kísérleti görbe j -edik tulajdonságához tartozó l -edik időpont,
 $D_{i,j,l}^{expr}$ a $t_{i,j,l}^{expr}$ -hez tartozó kísérletileg mért adat,
 $D_j(t_{i,j,l}^{expr}, \vec{P})^{calc}$ a $t_{i,j,l}^{expr}$ -hez tartozó számított adat és
 $W_{i,j,l}$ az indexek által meghatározott eltérés súlyfaktora³.

A (2.7) egyenletben feltételezzük, hogy az időadatok pontosak, csak a mért tulajdonságok hordozzák a kísérleti hibát. A $t_{i,j,l}^{expr}$ mérési adatok hibája ortogonális illesz-

²Eltérésen a mért és számított adatok különbségét értjük, amikor paraméterbecslésről beszélünk.

³A programcsomag él néhány korlátozással a súlyfaktorokat illetően. Egy kísérleti görbe egy mért tulajdonságán belül a súlyfaktoroknak meg kell egyezniük: $W_{i,j,l'} = W_{i,j,l''}$ az összes $(l', l'') \in \{1 \dots d_{i,j}\}$ értékre. Másrészt, relatív illesztés esetén a felhasználó által megadott súlyfaktorokat a programcsomag automatikusan $(D_{i,j}^{max} - D_{i,j}^{min})$ -vel osztja, ahol $D_{i,j}^{max} = \max\{D_{i,j,1}^{expr} \dots D_{i,j,d_{i,j}}^{expr}\}$ és $D_{i,j}^{min} = \min\{D_{i,j,1}^{expr} \dots D_{i,j,d_{i,j}}^{expr}\}$.

téssel vehető figyelembe. Ekkor $SUM(\vec{\mathcal{P}})$ definíciója a következőképpen módosul:

$$SUM(\vec{\mathcal{P}}) = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{mc_i} \sum_{l=1}^{d_{i,j}} \left(\sqrt{\left(\frac{t_{i,j,l}^{calc} - t_{i,j,l}^{expr}}{t_{i,j}^{max} - t_{i,j}^{min}} \right)^2 + \left(\frac{D_j(t_{i,j,l}^{calc}, \vec{\mathcal{P}})^{calc} - D_{i,j,l}^{expr}}{D_{i,j}^{max} - D_{i,j}^{min}} \right)^2} \cdot W_{i,j,l} \right)^2, \quad (2.8)$$

ahol az nc , mc_i , $d_{i,j}$, $t_{i,j,l}^{expr}$, $D_{i,j,l}^{expr}$, $D_{i,j}^{max}$, $D_{i,j}^{min}$ és $W_{i,j,l}$ jelentését már a (2.7) alatt definiáltuk. Az új jelölések a következők:

$t_{i,j}^{max}$ a i -edik kísérleti görbe j -edik mért fizikai-kémiai tulajdonságához tartozó maximális kísérleti idő,

$t_{i,j}^{min}$ a i -edik kísérleti görbe j -edik mért fizikai-kémiai tulajdonságához tartozó minimális kísérleti idő,

$t_{i,j,l}^{calc}$ a $t_{i,j,l}^{expr}$ számított megfelelője az aktuális iterációban (számítását ld. alább) és

$D_j(t_{i,j,l}^{calc}, \vec{\mathcal{P}})^{calc}$ a $D_{i,j,l}^{expr}$ számított megfelelője az aktuális iterációban.

A $(t_{i,j,l}^{calc}, D_j(t_{i,j,l}^{calc}, \vec{\mathcal{P}})^{calc})$ adatszámítás a (2.9) egyenlet alapján történik minden, az i , j és l indexek által meghatározott kísérleti pontban. Definiáljuk a $\Delta_{ijl}(t_x)$ függvényt a következő módon:

$$\Delta_{ijl}(t_x) = \left(\frac{t_x - t_{i,j,l}^{expr}}{t_{i,j}^{max} - t_{i,j}^{min}} \right)^2 + R_{i,j}^2 \cdot \left(\frac{D_j(t_x, \vec{\mathcal{P}})^{calc} - D_{i,j,l}^{expr}}{D_{i,j}^{max} - D_{i,j}^{min}} \right)^2. \quad (2.9)$$

Ha $\Delta_{ijl}(t_x)$ -et minimalizáljuk a t_x függvényében $\left(\left(\frac{\partial \Delta(t_x)}{\partial t_x} \right)_{t_x=t_{min}} = 0 \right)$, akkor a kísérleti adat számított megfelelőjének a $(t_{min}, D_j(t_{min}, \vec{\mathcal{P}})^{calc})$ adatszámítást tekinthetjük.

$R_{i,j}$ a kísérletileg mért idő és a j -edik mért fizikai-kémiai tulajdonság hibáinak az aránya az i -edik kísérleti görbén. Értékét a felhasználó a kísérleti tapasztalatok alapján tudja meghatározni. Ez az arány megbecsülhető, ha a mért idők, illetve a többi mért adat hibáinak abszolút értékét elosztjuk $(t_{i,j}^{max} - t_{i,j}^{min})$ -vel, ill. $(D_{i,j}^{max} - D_{i,j}^{min})$ -vel. Így a mért adatok relatív hibái ismertek és $R_{i,j}$ ezek aránya. Ha $R_{i,j} \rightarrow 0$, $t_{min} \rightarrow t_{i,j,l}^{expr}$, akkor az (2.8) egyenlet (2.7)-té válik. Ha $R_{i,j} \rightarrow \infty$, $D_j(t_{min}, \vec{\mathcal{P}})^{calc} \rightarrow D_{i,j,l}^{expr}$, akkor csak a kísérleti időnek tulajdonítunk hibát, a mért tulajdonságokat pontosnak feltételezzük⁴.

A (2.9) egyenlet csak akkor alkalmazható egzakt módon, ha $D_j(t_x, \vec{\mathcal{P}})^{calc}$ bármely t_x -nél számítható. Numerikus integrálás esetén azonban ez a számítás nagyon időigényes, hiszen t_x értéke sem ismert előre. Ezért a programcsomag egy közelítő megoldást használ ortogonális illesztés végrehajtására.

Egy görbén belül az eljárás a $(t_{i,j,l}^{expr}, D_{i,j,l}^{expr}, D_j(t_{i,j,l}^{expr}, \vec{\mathcal{P}})^{calc})$ adathármasból indul ki. Ezeket először az alábbi módon kell transzformálni:

⁴Ez az eset csak akkor kezelhető korrekt módon, ha a mért adat – idő függvényünk kölcsönösen egyértelmű.

$$x_l^{\text{expr}} = \frac{t_{i,j,l}^{\text{expr}} - t_{i,j}^{\text{min}}}{t_{i,j}^{\text{max}} - t_{i,j}^{\text{min}}}, \quad y_l^{\text{expr}} = R_{i,j} \cdot \frac{D_{i,j,l}^{\text{expr}} - D_{i,j}^{\text{min}}}{D_{i,j}^{\text{max}} - D_{i,j}^{\text{min}}}, \quad y_l^{\text{calc}} = R_{i,j} \cdot \frac{D_j(t_{i,j,l}^{\text{expr}}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}} - D_{i,j}^{\text{min}}}{D_{i,j}^{\text{max}} - D_{i,j}^{\text{min}}}$$

ahol a jelölések ugyanazok, mint a (2.8) egyenletben. A transzformált kísérleti adatpár és a transzformált számított görbe távolsága a következőképpen közelíthető:

- A legtöbb esetben parabolaív illeszthető az $((x_l^{\text{expr}}, y_l^{\text{calc}}), (x_{l+1}^{\text{expr}}, y_{l+1}^{\text{calc}}), (x_{l+2}^{\text{expr}}, y_{l+2}^{\text{calc}}))$ ($l = 1 \dots d_{i,j} - 2$) adathármasra⁵. Ez a parabolaív közelíti a számított görbe megfelelő ívét⁶. Így a (2.9) egyenlet egy maximálisan negyedfokú polinomává válik, amellyel a kísérleti pont és a számított görbe távolsága már számolható az aktuális parabolaíven belül.
- Egy adott kísérleti pont távolságát minden parabolaívhez képest kiszámítjuk és ezek közül a legkisebb lesz a meghatározandó $(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, D_j(t_{i,j,l}^{\text{calc}}, \vec{\mathcal{P}})^{\text{calc}})$ adatpár. Ha több ilyen érték van, akkor a $t_{i,j,l}^{\text{expr}}$ -hez legközelebb esőt választjuk. Ha továbbra sem egyértelmű a választás, akkor a legkisebb számolt időadatot tartalmazó adatpár lesz a kiválasztott érték.

A fentiek alapján a programcsomag használata az alábbi módon foglalható össze:

- A következő bemenő adatok szükségesek:
 1. A mért adatok az idő függvényében, valamint ezek kezdeti és peremfeltételei (pl. kezdeti koncentrációk, hőmérséklet, stb.)
 2. Megadandó a feltételezett mechanizmus matematikai modellje (általában a $\overline{\omega\alpha}$ és $\overline{\mathcal{V}}$ mátrixokon keresztül).
 3. Meg kell adni a $(\vec{\mathcal{P}})$ vektor elemeinek kezdeti értékeit⁷.
- A bemenő adatok alapján megkeressük $\vec{\mathcal{P}}$ elemeinek azon értékeit, ahol a (2.7) vagy (2.8) függvénynek minimuma van. A programcsomag a Gauss-Newton-Marquardt módszer [17, 18] módosított változatát használja a paraméterbecsléshez. Az iterációs képlet a következő:

$$\vec{\mathcal{P}}_{i+1} = \vec{\mathcal{P}}_i + (\mathcal{J}^T(\vec{\mathcal{P}}_i) \cdot \mathcal{W}^2 \cdot \mathcal{J}(\vec{\mathcal{P}}_i) + \lambda_i \cdot \mathbf{I})^{-1} \cdot \mathcal{J}^T(\vec{\mathcal{P}}_i) \cdot \mathcal{W}^2 \cdot (\vec{Y} - \vec{F}(\vec{\mathcal{P}}_i)), \quad (2.10)$$

ahol

- $\vec{\mathcal{P}}_{i+1}$ a paraméterek vektora az $(i + 1)$ -edik iteráció után;
- $\vec{\mathcal{P}}_i$ a paraméterek vektora az i -edik iteráció után;
- \vec{Y} tartalmazza az összes kísérletileg mért adatot;
- $\vec{F}(\vec{\mathcal{P}}_i)$ az \vec{Y} vektor számított megfelelője (a sorrend mindkét vektorban azonos);
- \mathcal{W} egy diagonális mátrix, amelynek főátlójában a mért adatok súlyfaktorai szerepelnek;

⁵Ha parabolaív nem illeszthető ezekre az adatokra, akkor a programcsomag a pontokat vonalakkal köti össze.

⁶A gyakorlatban ez a közelítés csak akkor alkalmazható, ha a kísérleti *pontok* jól visszaadják a kísérleti *görbék* struktúráját.

⁷A kezdeti koncentrációkat ide is sorolhatjuk, mert ezek illesztésére is van lehetőség.

- I egy egységmátrix;
- λ_i a Marquardt-parameter az i -edik iterációban;
- $\mathcal{J}(\vec{P}_i)$ a Jacobi-mátrix, amelynek j -edik sora és p -edik oszlopa a j -edik számított adat differenciahányadosát tartalmazza a p -edik illesztett paraméter függvényében és
- $\mathcal{J}^T(\vec{P}_i)$ a Jacobi-mátrix transzponáltja.

Összefoglalva: a \mathcal{ZTA} adott $\overline{\omega\alpha}$ és \overline{V} mellett képes megtalálni \vec{P} azon értékeit, amelyek mellett a (2.7) vagy a (2.8) egyenlettel definiált függvénynek minimuma van. A programcsomag tehát nem modellt illeszt, hanem feltételezett modellek paramétereit.

2.1.2 A programcsomag jellemzői

A kinetikai programcsomag főbb jellemzői a következők:

- A programcsomag nemcsak koncentráció – idő görbét, hanem az elsődleges mérési adatokat is képes illeszteni, ha azok kifejezhetők az idő, a koncentrációk és egyéb paraméterek akár explicit, akár implicit függvényeiként. Ilyen típusú alkalmazáshoz csak a Pascal nyelv értékadó utasításának a szintaktikáját kell ismerni.
- Az illesztésekben egyidejűleg felhasználható kísérleti görbék száma gyakorlatilag korlátlan: csak az aktuális meghajtó vagy merevlemez szabad területe a határ. A kísérleti görbékre egyelőre van egy korlátozás: egy görbén belül egy oszlop nem tartalmazhat 10000 adatnál többet.
- Mivel a programcsomag az illesztést részfeladatokra bontja, a memória igény sem nagy, 384 Kbyte konvencionális memóriával már lehet dolgozni. Kisebb feladatok akár IBM PC XT-n is megoldhatók (a programcsomag első változata is XT-n készült). Természetesen a nagyobb erőforrásokkal rendelkező gépek előnyei kihasználhatók.
- A programcsomag nagyon kis helyet foglal el a merevlemezen, a teljes telepítés csak 700 Kbyte-ot vesz igénybe.
- Együtt kezelhetők a különböző fizikai-kémiai tulajdonságok. Például, ha egy kísérleti rendszerben együtt áll rendelkezésre abszorbancia, pH- és vezetőképesség mérés — akár fizikailag ugyanazon oldatban, akár különböző oldatokban —, akkor a feltételezett modell paramétereit ezekre együtt illeszthetők.

A különböző típusú mérések készülhetnek eltérő időpontokban. Tetszőleges időpontokban hiányozhatnak kísérleti adatok bármely mérésből, ezeket a programcsomag minden modulja megfelelően kezeli.

- A programcsomag képes figyelembe venni a mért és számított adatok abszolút és/vagy relatív eltérését is, valamint képes a kísérletileg mért időadatok hibájának ortogonális illesztéssel történő figyelembevételére.
- Ha a felhasználó tud programozni, akkor a differenciál-egyenletrendszerre nézve nincs semmilyen korlátozás. Ha a felhasználó megelégszik a (2.4) egyenlettel megadott általános modell numerikus integrálásával, akkor a programcsomag használatához nem szükséges semmilyen programozási tudás. A csomag egyik programja a megadott $\overline{\omega\alpha}$ és \overline{V} mátrixokból előállítja a megoldandó egyenletrendszer Pascal

forrásszövegét a (2.4) egyenletnek megfelelően. Ez a forrásszöveg optimalizált a számítási sebességet tekintve, ami bonyolultabb reakciómechanizmusok esetén jelentős előny. A forrásszöveget generáló programmodul egyébként sokkal többet tud az egyenletrendszer sima „beprogramozásánál”, pl. automatikusan kezel néhány reaktortípust (a folyamatosan táplált és kevert tankreaktor csak egy lehetőség), speciálisan lehet kezelni a puffereket, stb.

- A $\overline{\omega\alpha}$ és \overline{V} mátrixok elemei nem szükségszerűen egész számok, lehetnek valósak is.
- Minden görbére lehet definiálni, hogy melyik paraméter van rá hatással és melyik nincs. Ez fordítva is igaz, — a sebességi együtthatókat kivéve — minden paramétert lehet az összes, néhány vagy egyetlen kísérleti görbéhez rendelni. Ilyen módon az egyes görbék minden speciális tulajdonságát figyelembe lehet venni a számítási idő minimális szinten tartása mellett.
- Minden paraméter értéke rögzíthető. A rögzített paraméterek száma gyakorlatilag végtelen, az illesztendőké a szabad konvencionális memória méretétől függ. A gyakorlatban ez 105–128 paraméter együttes illesztését teszi lehetővé.
- A sebességi állandók együtt illeszthetők más paraméterekkel. Az elsődleges kísérleti adatokon és a $\overline{\omega\alpha}$ és \overline{V} mátrixok elemein kívül gyakorlatilag minden érték illeszthető. Így pl. illeszthetők a kezdeti koncentrációk — akár az egyedi mérésekre, akár a közös törzsoldatokra —, abszorbanciamérés esetén az alapvonal, megállított áramlás módszere esetén a holtidő, stb.
- Van egy általános eljárás a programcsomagban, amellyel az egyes görbék speciális tulajdonságait leíró paraméterek együtt kezelhetők az általános paraméterekkel. Ezáltal a modell, vagy a futtatási feltételek gyorsan és könnyen megváltoztathatók.
- Tetszőleges relációk definiálhatók a paraméterek között, pl. meg lehet szabni két sebességi együttható arányát, vagy egy lassú egyensúlyi reakcióban lehet rögzíteni az egyensúlyi állandó értékét és emellett változtatni mind az oda-, mind a visszairányú folyamat sebességi együtthatóját.
- Az illesztendő modellek annyira általánosan megfogalmazhatók, hogy a programcsomag nemcsak a reakciókinetika területén alkalmazható. Erre mutat egy jellegzetes példát a 3.4. alfejezet (36. oldal), amelyben diffúzióállandók meghatározásának új módszerét ismertetem a programcsomag értékelési lehetőségeinek kihasználásával.
- Az illesztési eljárást a programcsomag részekre bontja, és a köztes eredményeket minden szövegszerkesztővel olvasható ASCII-állományokban tárolja. Ez a szervezési módszer a felhasználó számára az illesztési folyamat teljes kontrollálási lehetőségét biztosítja.
- A programcsomag egyes moduljai egymástól és a programcsomagtól függetlenül is használhatók.
- A csomag egyik programja egy egyszerűen használható és nagyon gyors ábrakészítő, amelynek segítségével az eredmények grafikusán is megjeleníthetők, akár iterációnként is. Az ábrázolható adatmennyiség egy görbén belül nincs korlátozva és 2000 görbe jeleníthető meg egy ábrán. Az illesztési folyamat alatt az ábrák

automatikusan elkészíthetők, tárolhatók és később visszanezézhetők. A kész ábrák elmenthetők PCX és PostScript formátumban is (a GLE programon keresztül), így dokumentumokban is felhasználhatók.

- Bár a \mathcal{ZTA} nem menüvezérelt program, ugyanolyan hatékonyan működik, ha a felhasználó elfogad néhány, nem túl szigorú korlátozást⁸. Ekkor a \mathcal{ZTA} egyik programja a szükséges adatállományok túlnyomó részét automatikusan előállítja és az összes programszervező munkát elvégzi.
- A futtatások bármikor megszakíthatók és újraindíthatók. A megszakításig kiszámított részeredmények nem vesznek el, hanem újraindításkor a \mathcal{ZTA} ezek figyelembevételével folytatja a számításokat.
- Egyszerre több feladatot is meg lehet oldatni a programcsomaggal. Ilyen módon a nagy időigényű problémák — akár több is — éjszaka lefuttathatók, és az eredmények másnap hozzáférhetők. Ilyen típusú használatnál nagy segítség a programcsomag azon tulajdonsága, hogy a hibákat az operációs rendszertől függetlenül kezeli, és minden előforduló hiba leírását, idejét és helyét egy külön adatállományban tárolja.

A fentiekből talán kitűnik, hogy a programcsomag a kinetikában használatos értékelő módszerek között újdonságot jelent a *szemléletében* és abban a *belső szervezettségében*, ahogy a paraméterbecslés általános eljárásait a kinetika igényeihez igazítja. Egy ilyen program kidolgozása több évet vesz igénybe. Egy kutató nagy valószínűséggel nem kezd neki egy ilyen program megírásának, még akkor sem, ha az éppen vizsgált kémiai rendszere ezt megkívánná. Inkább kompromisszumot köt az értékelő módszerek megválasztásában. Ha viszont már létezik ilyen program, akkor a használat megtanulása már nem sok idő.

Még egy érdekes kérdés maradt megválaszolatlan: van-e a világ más kutatóműhelyeiben hasonló próbálkozás? Biztosat válaszolni nem tudok. Rengeteg kereskedelmi és az elektronikus hálózatokon keresztül szabadon letölthető programot írtak, ami a kinetikai adatok értékelését hivatott segíteni. Ezek túlnyomó része csak a differenciál-egyenletrendszer numerikus integrálására képes (pl. ChemKin, KINAL, KINTECUS, ASAD, stb.). Bár biztosan van több is, én egy olyan kereskedelmi programmal találkoztam [19], amely általános célú paraméterbecslő program, de megvan a lehetőség koncentráció – idő görbék illesztésére is, differenciál-egyenletrendszer alapján. Az Interneten (vagy ftp-n) keresztül elérhető programgyűjteményekben kutatgatva találtam egy másik, szabadon letölthető programot⁹ is, ami kb. ugyanazt tudja, mint a [19]. Mindkét program egyetlen koncentráció – idő görbét tud kezelni. A szakirodalmat tanulmányozva találtam olyan cikkeket, amelyekből arra következtetek, hogy másokat is foglalkoztat a kérdés (pl. [20]). Azonban olyan teljesítőképesű értékelő programról, mint a \mathcal{ZTA} , vagy valós mérések hasonló módon kiértékelte eredményéről nem tudok, kivéve néhány olyan felhasználó eredményét, akik a \mathcal{ZTA} -t használták (pl. [21–27]).

⁸Néhány példa ezekre a korlátozásokra: a bemenő adatokat és az eredményeket tartalmazó adatállományok nevei nem választhatók teljesen tetszőlegesen, az együtt kezelhető kísérleti görbék maximális száma 10000, a numerikus integráló program néhány lehetősége nem elérhető, stb.

⁹Elérési cím: <ftp://ftp.osc.edu/pub/chemistry/software/MS-DOS/react/react32dos.zip>



2.2 M_{RA} program: mátrixrang-analízis használata a kinetikában

A mátrixrang-analízist az ötvenes évektől kezdődően használják spektrofotometriás adatok értékelésére [28]. A módszer azon alapszik, hogy egy abszorbanciamátrix¹⁰ (\mathbf{A}) rangja megegyezik a fényelnyelő részecskék számával. Wallace [29] és Ainsworth [30] elemezték először ezt a kapcsolatot. Rámutattak, hogy a fenti állítás csak akkor igaz, ha a fényelnyelő részecskék koncentrációi és moláris abszorbanciái egymástól külön-külön lineárisan függetlenek. A szerzők azt is részletezték, hogyan lehet mátrixtranszformációk és az ebből eredő rangszámváltozások alapján meghatározni az abszorbeáló részecskék közötti sztöchiometriai kényszerkapcsolatokat.

A mátrixrang kiszámításához két módszert használnak:

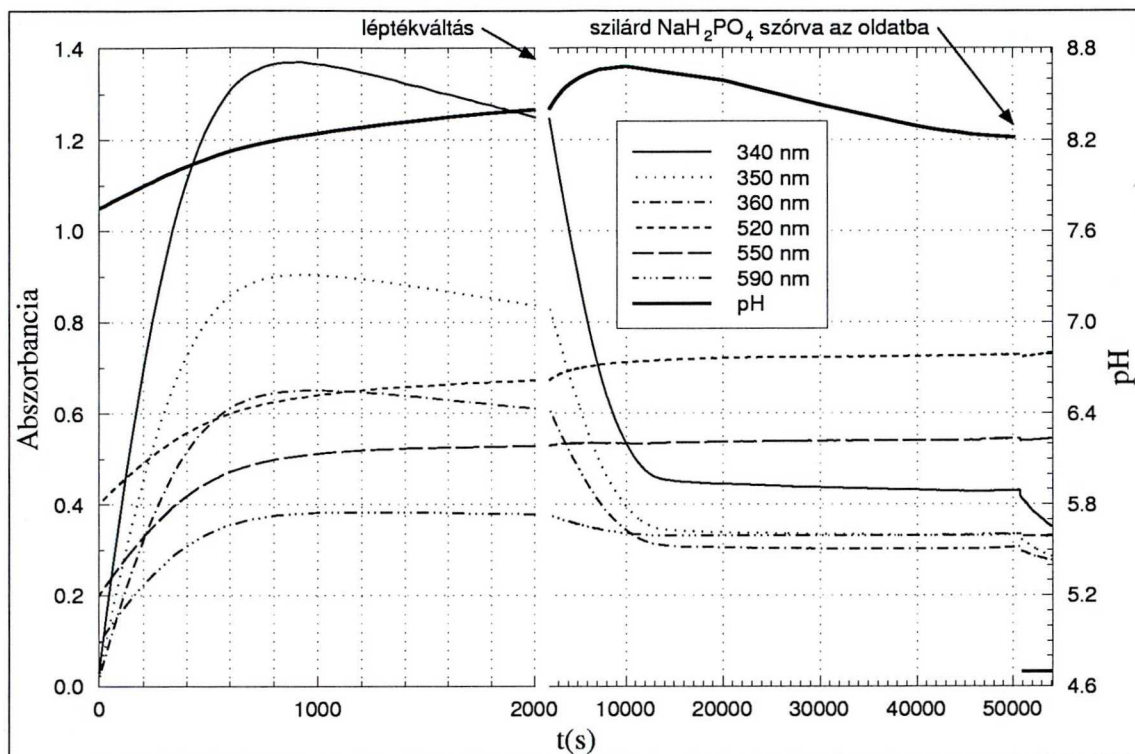
1. Wallace és Katz eljárása [31] a teljes főelem-kiválasztást használó Gauss-Jordan elimináción alapszik. Az eljárás az eredeti mátrixot úgy transzformálja, hogy csak a mátrix főátlójában maradjanak nullától különböző elemek. A mátrix rangját a főátlóban lévő, nem nulla értékű elemek száma adja.
2. Hugus és El-Awady [32] eljárása az $\mathbf{A} \times \mathbf{A}^T$ és a $\mathbf{A}^T \times \mathbf{A}$ mátrixok közül a kisebb méretű sajátértékeit számítja ki. A nem nulla sajátértékek száma adja meg a mátrix rangját.

Matematikailag a két eljárás ekvivalens. Mindkettő egy vektort állít elő, és a vektor (továbbiakban P) nem nulla értékű elemeinek száma egyenlő a mátrix rangjával. A gyakorlatban azonban az abszorbanciamátrix elemei kísérleti hibákkal terhelték, ezért az adatmátrix *valós* rangja *nem* a nullától különböző, hanem a nullától *szignifikánsan* különböző elemek száma lesz.

Hogy pontosan mit jelent a szignifikáns szó, arra a mai napig nem született egyértelmű válasz. Az irodalomban számos statisztikai eljárást javasolnak ennek eldöntésére. Egy részük nemcsak P elemeit, hanem azok szórását is számítja és ezek összehasonlításából von le következtetéseket. Más részük a maradék abszorbanciák valamilyen eloszlását állítja elő (pl. χ^2 -eloszlás) és ennek jellegéből ítéli meg, hogy elvben hány részecskével lehet leírni a kísérleti adatokat. Az irodalomban használt eljárásokat Malinowski és Howery gyűjtötte össze [33]. A fellelhető alkalmazások szinte kizárólag a sajátértékszámításon alapulnak.

A mátrixrang-analízist mi is régóta használjuk, mindkét számolási módszerrel. A módszer alkalmazhatóságával kapcsolatban azonban súlyos kételyek merültek fel, amikor a $\text{Co(II)EDTA}^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ reakciót tanulmányoztuk: a Gauss-Jordan elimináció minimálisan 4, esetlegesen 5 fényelnyelő részecskét mutatott ki, míg a sajátértékszámítás egyértelműen 3-at! Kísérleti adatainkat először három fényelnyelő részecskét tartalmazó modellekkel próbáltuk illeszteni a \mathcal{ZTA} programcsomaggal, sikertelenül. Ezután kísérleti bizonyíték után kutattunk az abszorbeáló részecskék számát illetően. Az oldat pH-jának reakció alatti változtatásával sikerült egyértelműen kimutatni legalább négy részecske jelenlétét: a 2.1. ábra görbéit nem lehet ennél kevesebb fényelnyelő ré-

¹⁰Abszorbanciamátrixról beszélünk, ha a mért adatok egy $p \times q$ méretű mátrix elemei, ahol p a különböző összetételű oldatokban végzett mérések és q a hullámhosszak száma.



2.1 ábra: Legalább négy fényelnyelő részecske jelenlétének bizonyítása a $\text{Co(II)EDTA}^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ reakcióban. $[\text{Co(II)EDTA}^{2-}]_0 = 0,042 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0012 \text{ M}$, $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]_0 \approx 0,0006 \text{ M}$ és $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]_0 \approx 0,0074 \text{ M}$.

szecske feltételezésével megmagyarázni. Az egyik reaktáns színes, a második részecske adja a maximumot 1000 s körül, a harmadik részecskéhez rendelhető a 15000–40000 s közötti szakasz, végül a negyedik részecske a kisebb pH-n gyorsan keletkező végtermék.

A kísérlet bizonyítja, hogy bár a mátrixrang-analízis használata elvileg helyes, a gyakorlatban nem mindegy, milyen módszerrel számítjuk a rangot. Ez a tény arra készítetett, hogy újragondoljuk a mátrixrang-analízis használhatóságát, főleg nagy mátrixokra.

Az egyik fő gondot a statisztikai eljárások alkalmazása jelenti. Az automatikus mérőrendszerek általában rengeteg adatot gyűjtenek, egy-egy reakció követésekor több száz, vagy akár több ezer pontban is tárolják a vizsgált minta spektrumát. A szomszédos hullámhosszakon vagy az időben egymást követően mért adatok gyakorlatilag ugyanazt az információt hordozzák, így nagymértékben függenek egymástól. A gyakorlatban használt statisztikus módszerek viszont feltételezik az adatok függetlenségét.

Az ellentmondásos eredmények másik oka az adatok nagy száma. Ez egyrészt jó, mert több kísérleti információ van a mérésekben, másrészt a hibával terhelt, és nagymértékben korreláló adatok sokszoros transzformációja eltorzítja a bennük rejlő információt, ami különösen a nagy számításigényű sajátérték-meghatározásnál jelenthet súlyos problémát.

Az újragondolás eredményeként a mátrixrang-analízis olyan új alkalmazásait dolgoztuk ki, amelyek az eliminációs eljárást használják és a rangszám meghatározását *nem statisztikai* módszerek alkalmazásával végzik. Az új eljárások részletes ismertetését (példákkal együtt) tartalmazó közlemény megjelent (1. függelék), ezért itt csak röviden ismertetem ezek lényegét:

- Az elsődleges kísérleti adatokból kiszűrhetők a kiugróan hibás adatok.
- A kísérleti adatokat tartalmazó mátrixban a további értékeléshez használandó adatok száma tetszőlegesen lecsökkenthető úgy, hogy a legtöbb kísérleti információt tartalmazó adatok maradjanak meg.
- Ún. maradékabszorbancia görbék számíthatók, amelyek megmutatják, hogy a fényelnyelő részecskék adott száma mellett mennyi a megmagyarázatlan abszorbancia, mint a mért idő vagy a hullámhossz függvénye. Ezek a görbék nemcsak a nagy eltéréseket, hanem azok helyét is jelzik az eredeti abszorbanciamátrixban, és ezzel is segítik a megfelelő kémiai modell felállítását.

Az új eljárásokat megvalósító $\mathcal{M}_{\mathcal{R}_A}$ program a hálózaton keresztül szabadon elérhető. A pontos cím az 1. függelék végén található. Értekezésem következő fejezete számos további példát mutat ezen új eljárás alkalmazására.

A kinetikai vizsgálatok eredményei

A fejezetben az általunk tanulmányozott reakciók kinetikai vizsgálata terén elért eredményeinket mutatom be. Amint azt korábban említettem, a téma kiindulópontja a tioszulfát – klorit reakció tanulmányozása volt. Ez a reakció szinte minden dinamikus jelenséget mutat, ami az ún. egzotikus reakciók területén előfordul: a reakció autokatalitikus hidrogénionra nézve [34]; oszcillációt mutat, amely lehet periodikus, komplex periodikus és kaotikus [34–36]; kémiai hullámok indukálhatók [37] és nem utolsósorban a reakció nagyon érzékeny a fluktuációra, a keverés módjára és sebességére [1]. A klorit nemcsak a tioszulfáttal mutat egzotikus jelenségeket. Különösen érdekes az a tény, hogy az első térbeli Turing-struktúrát a klorit – jodid – malonsav reakcióban fedték fel [38] és a klorit – jodid reakció volt a második, amelyben extrém fluktuáció- és keverésérzékenységet mutattak ki [2].

A tioszulfát – klorit reakció kinetikáját Nagypál és Epstein [1] vizsgálták. A kezdeti sebességek módszerét alkalmazva, kvalitatív magyarázatot adtak a fluktuáció- és keverésérzékenységre. A *végső cél* azonban a tioszulfát – klorit — és általában az egzotikus reakciók — által mutatott jelenségek *kvantitatív értelmezése*. A cél elérése nem lehet egy értekezés feladata, valószínűleg generációk fognak rajta dolgozni. A feladat nehézségét — és egyben szépségét is — jól érzékelteti az a tény, hogy a legtöbbet vizsgált Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióról már több, mint 10 000 cikk született, ennek ellenére ma sem ismerjük pontosan a kinetikáját.

Az egzotikus jelenségek értelmezéséhez elengedhetetlen a reakciók mechanizmusának részletes ismerete, ami pontos kinetikai vizsgálatokat és azok kvantitatív kiértékelését igényli. Azonban a legtöbb egzotikus reakció mechanizmusa — így a $S_2O_3^{2-}$ – ClO_2^- -é is — bonyolult, többnyire reakciórendszernek tekinthető. Az értekezésemben reakciórendszernek nevezem azokat a reakciókat, amelyeknek nem adható meg sebességi egyenlete. Az egzotikus jelenségeket mutató oldatreakciókban a keletkező köztitermékek száma általában nagy, és a köztitermékek többféleképpen reagálnak tovább egymással vagy a reaktánsokkal. Az is jellemző, hogy a reaktánsok számos oxidációs állapotváltozáson keresztül alakulnak át terméké. A köztes oxidációs állapotú anyagok gyakran önállóan is létező, a vegyszeres szekrényből elővehető vegyületek. Ezekben az esetekben a reakciórendszerben átmenetileg létező anyagok reakciói függetlenül is tanulmányozhatók. Egy reakciórendszer önállóan is vizsgálható részeit a továbbiakban részreakcióknak vagy alrendszereknek nevezem, attól függően, hogy ezekre felírható-e sebességi egyenlet, vagy nem.

Ha egy reakciórendszer lehetséges alrendszereinek kinetikáját feltárjuk, akkor közelebb jutunk a reakciórendszer viselkedésének megértéséhez, „már csak” a kereszteffektusokat kell felderíteni. Ez azonban csak az alrendszerek ismeretében lehetséges, ezért egy bonyolult rendszer vizsgálatát mindenképpen az „építőköveinél” célszerű kezdeni. Így munkánkat a tioszulfát – klorit reakcióban az önmagukban is tanulmányozható részreakciók vizsgálatával kezdtük. A szóhajóhető kémiai alrendszerek a következők voltak (természetesen a reaktánsokat eltérő protonáltsági formában is megadhatjuk, az alkalmazott pH-tartománytól függően):

- | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 1. $S_2O_3^{2-} - \dot{C}lO_2$ | 2. $S_2O_3^{2-} - HOCl$ | 3. $S_4O_6^{2-} - ClO_2^-$ | 4. $S_4O_6^{2-} - \dot{C}lO_2$ |
| 5. $S_4O_6^{2-} - HOCl$ | 6. $HOCl - ClO_2^-$ | 7. $HOCl - \dot{C}lO_2$ | 8. $HClO_2$ bomlása |
| 9. $SO_3^{2-} - HOCl$ | 10. $SO_3^{2-} - ClO_2^-$ | 11. $SO_3^{2-} - \dot{C}lO_2$ | |

A fenti reakciók egy részében a kísérleteket és ezek értékelését befejeztük, másokban még folytatjuk. A vizsgálatokat munkacsoportunk több kutatója végezte/végzi, így ebben az értekezésben „csak” két alrendszer részletes tárgyalására kerül sor, konkrétan a fenti felsorolás hatodik és hetedik reakciójának tanulmányozását ismertetem részletesen.

Vizsgálatokat nemcsak a tioszulfát – klorit rendszerben végeztünk, hiszen ez a munka óhatatlanul kapcsolódik a kinetika más területeihez, mind a tanulmányozott reakciókon, mind az új értékelési módszereken keresztül:

- A frontreakciók kvantitatív leírásának igénye miatt olyan reakciókat kerestünk, amelyek mechanizmusa nem kezelhetetlenül bonyolult. Vizsgálatokat végeztünk pl. a frontszerűen is lejátszódó jód – acetone és a $Co(II)$ -EDTA²⁻ – H₂O₂ rendszerekben. Az első rendszer részletes ismertetése szintén ezen értekezés része.
- Az egzotikus jelenségekért a reakció mechanizmusa és a részecskék diffúziója együttesen „felelős”. A pontos diffúzióállandók ismerete nagyon fontos a kvantitatív leírás számára. Beszámolok a „schlieren”-módszerrel történő diffúzióállandó-mérés jelentős módosításáról, amelyet éppen a malonsav diffúzióállandójának meghatározására fejlesztettünk ki.
- Az új kiértékelő módszerek a reakciókinetika nem egzotikus jelenségekkel foglalkozó ágaiban is hoztak új eredményeket. Vizsgáltuk pl. a az FT-IR technika által szolgáltatott kinetikai mérési adatok kiértékelhetőségét.
- Végül, de nem utolsó sorban, a kidolgozott programcsomagok segítségével elméleti modellek vizsgálata is lehetséges, amit az ún. Frank-modell tanulmányozásán keresztül mutatok be.

A következő alfejezetekben rendszerenként ismertetem a munka eredményeit.

3.1 A hipoklórossav – klorit reakció

Elsőként a hipoklórossav és klorit közötti reakció kinetikáját vizsgáltuk. Erről a munkáról közlemény jelent meg [39] (2. függelék), ezért értekezésemben csak röviden foglalom össze a kísérleteket és az eredményeket. Több oka is volt, hogy ezt a reakciót vizsgáltuk elsőként:

- Erről volt a legtöbb irodalmi információ, mert a reakcióban keletkező klór-dioxid az iparban nagy mennyiségben előállított vízfertőtlenítő [40].
- Nemcsak a tioszulfát – klorit, hanem a klorit összes reakciójában előfordulhat a hipoklórossav, mint köztitermék. A reakció mechanizmusának ismerete ezért az összes klorit alapú oszcillátor kvantitatív leírásában fontos.
- Ennek a reakciónak a vizsgálata tűnt a legegyszerűbben kivitelezhetőnek az akkor rendelkezésre álló technikai feltételek mellett.

3.1.1 Kísérleti rész

A reakciót még klasszikus módon vizsgáltuk: a klór-dioxid abszorbanciáját mértük a moláris abszorbancia szinképeinek maximumánál, 360 nm-en, ahol csak a klór-dioxid nyel el detektálható mértékben. Az abszorbancia – idő görbéket regisztrálópapíron rögzítettük.

Az állandó, 0,5 M ionerősséget nátrium-acetáttal biztosítottuk. Az oldatok pH-ját ecetsavval állítottuk be a kívánt értékre.

A reaktánsokat a laboratóriumban állítottuk elő a 2. függelékben részletezett módon. Mivel a reaktánsok oldatai nem stabilisak, ezért a mérési sorozatokhoz a törzsoldatokat mindig frissen készítettük, és azok koncentrációját jodometriás titrálással határoztuk meg. A kinetikai kísérleteket a következő megfontolások alapján terveztük:

- A reakciót az 5–6 közötti pH-tartományban vizsgáltuk. Ilyen hidrogénion koncentrációknál még nem jelentős a hipoklórossav deprotonálódása és elhanyagolható a klorit protonálódása, valamint az ebből eredő bomlás is.
- A reaktánsok kezdeti koncentrációit úgy választottuk meg, hogy az adott pH-tartományban a klór-dioxid koncentrációja a reakció közel teljes lejátszódásáig követhető legyen.
- A pH és a kezdeti koncentrációk kiválasztásában a reakció kényelmes követhetősége is szempont volt. Figyelembe véve, hogy a reakció indításához és az elegy teljes homogenizálásához kb. három másodperc kellett, a reakcióidőt 100 és 10000 másodperc között tartottuk ideálisnak. Ezt nagyjából sikerült is tartani.
- Olyan kísérleteket terveztünk, amelyek a klasszikus kiértékelési eljárások feltételeit kielégítik, és alkalmasak a nemlineáris paraméterbecsléssel történő számításokhoz is.

A kinetikai vizsgálatokban szokatlanul nagy számú kísérleti görbét detektáltunk, szám szerint 87-et. Ezek kilenc sorozatban foglalhatók össze. A csoportosítást a 2. függelék 1. táblázatában (2955. old.) adtuk meg.

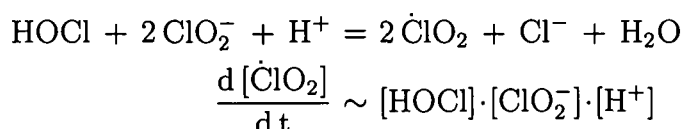
Az első három mérési sorozatban a három reaktáns (HOCl, ClO₂⁻ és H⁺) közül kettő kezdeti koncentrációját állandó értéken tartottuk és egyet változtattunk szisztematikusan. A klorit mind a három sorozatban nagy feleslegben volt a hipoklórossavhoz képest. A 7–9. sorozatok esetén a hipoklórossav volt feleslegben a klorithoz képest.

A 4–6. sorozatok az egyensúlyi kémiában gyakran alkalmazott Job-módszer szerint készültek három különböző pH-n: mind a HOCl, mind a ClO₂⁻ kezdeti koncentrációi úgy változtak egy sorozaton belül, hogy összegük állandó maradt. Ezzel biztosítottuk, hogy a sorozatokon belül lesznek mérések, amelyekben a reaktánsok egyike nagy feleslegben van, lesznek olyanok, ahol egyik reaktáns koncentrációja sem tekinthető állandónak a reakció alatt, sőt olyanok is, amelyekben az arány sztöchiometrikus. A Job-módszerrel tervezett mérési sorozatokban a maximálisan keletkező klór-dioxid koncentrációt a reaktánsok felváltva szabják meg, így kézenfekvő kísérleti adatokat nyerhetünk a reakció sztöchiometriájáról is.

3.1.2 Kísérleti adatok kiértékelése

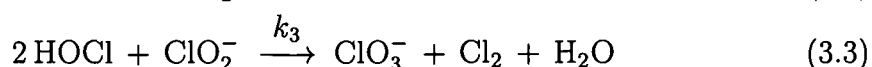
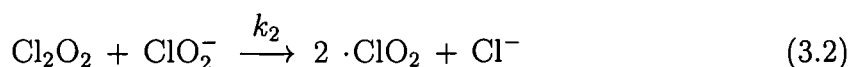
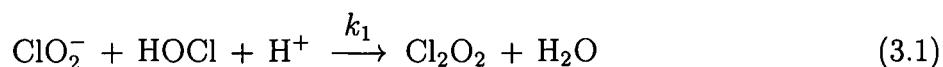
A kérdéses reakcióban még nem tudtuk a \mathcal{ZTA} összes lehetőségét kihasználni, hiszen a program még nem volt kész, a legelső változatot éppen a hipoklórossav – klorit rendszeren próbáltuk ki. Ráadásul, az elsődleges kísérleti adatokat sem közvetlenül digitalizált formában, vagyis számítógépes adatállományokban kaptuk meg, ezért legelőször minden adatot átszámoltunk koncentráció – idő görbékre. Mérésenként 6–15 adatpárt ívhosszarányosan „kézzel” digitalizáltunk.

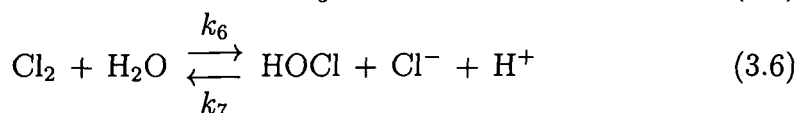
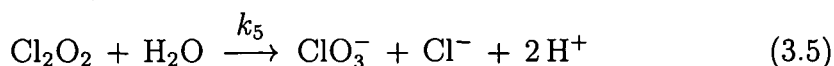
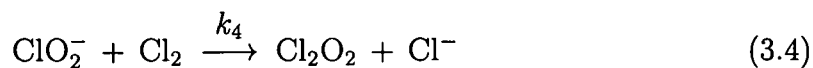
Először a klasszikus módszerekkel értékeltük ki adatainkat (kezdeti sebességek módszere, Job-módszer). A számításokat nem részletezem, de az eredmény már ekkor is meglepő volt: a reakció mechanizmusára az eddig legelfogadottabb



leírás csakis nagy klorit feleslegben és a kisebb pH értékeknél adja vissza kielégítően a kísérleti adatokat (2. függelék, 1. és 2. ábra, 2955–2956. old.).

Ezek után a 87 kísérleti görbét együttesen próbáltuk meg kiértékelni nemlineáris paraméterbecsléssel, a \mathcal{ZTA} „ösváltozatának” fejlesztésével párhuzamosan. A kísérletből származó kezdeti koncentrációkat a feltételezett modell kezdeti feltételeiként megadva szimuláltuk a görbéket, és egy egyszerű Gauss-Newton módszerrel kaptuk a sebességi együtthatók jobb közelítését. Kb. 50 különböző modellt próbáltunk ki, míg végül a következő reakciómechanizmust javasoltuk:





A sztöchiometriai együtthatók megegyeznek a részrendekkel, ezért a sebességi egyenleteket nem tüntettem fel külön. A legjobb illeszkedés mellett a sebességi együtthatók értékei a következők:

$$\begin{aligned} k_1 &= (1,12 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} & k_6 &= 11,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad ([41]\text{-ből}) \\ k_2/k_5 &= (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} & k_7 &= 1,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \quad ([41]\text{-ből}) \\ k_3 &= (2,11 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \\ k_4/k_6 &= (3,8 \pm 0,1) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \end{aligned}$$

A kis eltérések a [39]-ban megadottól azért vannak, mert a közleményben a Bodenstein-elv alapján átalakított egyenletrendszerrel történt számítások végeredménye található, míg az itt közölt adatokat az eredeti egyenletrendszerrel való illesztés adja. A számított eredmények realitását legjobban a melléklet *E-XII* és *E-XIII* oldalain található 12 ábra mutatja be, amelyek az összes mért adatot és az összes számított görbét ábrázolják a kilenc sorozatnak megfelelően.

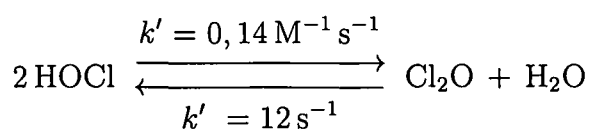
A mechanizmus valószínűsítésén kívül ennek a munkának még két említésre méltó eredménye született:

- bebizonyítottuk, hogy a diklór-dioxidra, mint köztitermékre érvényes a stacionárius állapot és
- valószínűsítettük, hogy nem a diklór-dioxid másodrendű bomlása az oka a reakcióban a klorát megjelenésének, amint azt az irodalomban korábban feltételezték [42].

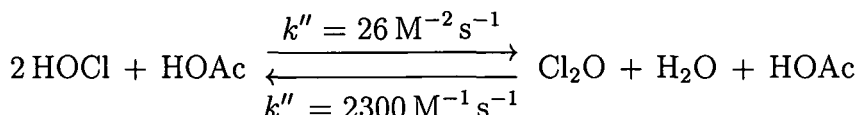
A javasolt mechanizmusunk (3.1) és (3.3) lépései formálisan harmadrendűek, így biztosan nem tekinthetők elemi reakcióknak. Szétbontásukra nincs kísérleti információ, de kézenfekvő javaslatot tehetünk.

A (3.1) egyenlet elemi lépései majdnem egyértelműek: a klorit egyensúlyi reakcióban gyorsan protonálódik, majd a klórossav reagál a hipoklórossavval.

A (3.3) egyenlet felbontása is megoldható az irodalmi adatokkal összhangban. A hipoklórossav oldatában egyensúlyi reakcióban diklór-oxid képződik. Roth, valamint Beach és Margerum [43, 44] meghatározta a reakció egyensúlyi állandóját, ami 25 °C-on $0,0115 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Swain és Crist [45] vizsgálták a Cl_2O képződésének kinetikáját és a következő sémát javasolták¹:



¹A konkrét adatokat a [43–45] alapján adtam meg vagy számoltam ki.



Mivel az általunk alkalmazott koncentrációtartomány az ecetsavra nézve $\sim 0,02$ – $2,0 \text{ M}$ volt, ezért a fenti két egyensúly bármelyike gyors előegyensúlynak tekinthető a hipoklórossav – klorit reakcióban, a képződő Cl_2O pedig egy másodrendű reakcióban reagál a ClO_2^- -tal. A (3.3) ilyen felbontása összhangban van egy későbbi kinetikai munkával is, amelyben Adam és mts-ai [22] a HOCl bomlását vizsgálták széles pH-tartományban. Javasolt mechanizmusuk első lépése szintén a Cl_2O egyensúlyi képződése, sőt, megadták a $\text{Cl}_2\text{O} + \text{ClO}_2^-$ reakció sebességi együtthatójának minimális értékét is 50°C -on: $6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Illesztéseink alapján ez az érték $1,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 25°C -on.

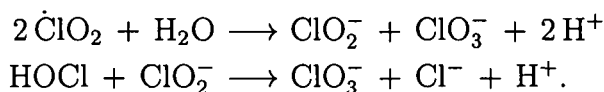
3.2 A hipoklórossav – klór-dioxid reakció

A reakció szerepére a hipoklórossav – klorit reakció tanulmányozásakor figyeltünk fel. A $\text{pH} \sim 6$ -nál mért kísérleti görbék közül azoknál, amelyeknél a kezdeti HOCl -felesleg a legnagyobb volt a ClO_2^- -hoz képest, a fejlődő klór-dioxid koncentrációja nem állt be telítési értékre, hanem a keletkezésénél ugyan nagyságrendekkel lassabban, de csökkenni kezdett. Kisebb pH -n, vagy klorit feleslegben ilyen nem tapasztaltunk. A hipoklórossav – klorit rendszer kiértékelésekor elhagytuk a kérdéses tartomány adatait és utána néztünk az irodalomban a $\text{HOCl} - \dot{\text{Cl}}\text{O}_2$ reakciónak.

A reakció irodalma nagyon szűkös, inkább csak melléreakcióként került tárgyalásra. White és mts-ai [46] a



reakcióval kvalitatív magyarázatot próbáltak adni arra, hogy miért képződik klorát a hipoklorit – klorit reakcióban. Dodgen és Taube [47] ^{38}Cl izotóppal jelölt klór-dioxidot elegyített HOCl -lel, és számottevő aktivitáscsökkenést tapasztalt egy bizonyos idő után a kiextrahált klór-dioxidban. Ebből arra következtettek, hogy a HOCl és a $\dot{\text{Cl}}\text{O}_2$ lassan reagál és közöttük Cl csere játszódik le. Burghardt [48] volt az egyedüli, akinek elsődleges célja volt a kérdéses reakció vizsgálata. Mérései alapján a (3.7) egyenletet két részre bontotta fel



Ezek közül Burghardt a klór-dioxid másodrendű diszproporcionálódását tekintette sebességmeghatározó lépésnek, de megjegyezte, hogy a kísérleti és számított adatok között szisztematikus eltérést tapasztalt, amit nem tudott kiküszöbölni. Flis és mts-ai [49] a (3.7) mellé kiegészítő lépésnek javasolták a $\dot{\text{Cl}}\text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ reakciót. Ez a kiegészítés azonban az eredeti reakció sebességi állandóját rendkívül bizonytalanná tette ($k = (1,28 \pm 0,93) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)!



Az irodalom tanulmányozása alapján megállapítottuk, hogy a reakció megbízható kvantitatív leírása még nem történt meg, ezért elvégeztük a szükséges kísérleteket.

3.2.1 Kísérleti rész

A mechanizmus meghatározása céljából

- spektrofotometriásan meghatároztuk a hipoklorit protonálódási állandóját és
- az idő függvényében regisztráltuk a reagáló elegyek színekeit.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ pufferrel szabályoztuk a pH-t a tanulmányozott oldatokban és a 0,5 M ionerősséget NaClO_4 -tal állítottuk be. A két pufferalkotó összkoncentrációja mindig 0,1 M volt, csak az arányukat változtattuk.

A hipoklórossav előállítását a 2. függelékben leírt módon végeztük. A klór-dioxidot kénsavval szabadítottuk fel oldott nátrium-kloritból, majd vizes mosás után elnyelettük ioncserélt és kétszer desztillált vízben. Az alapoldatok koncentrációit jodometriás titrálásokkal határoztuk meg. A többi vegyszer a.l.t. minőségű volt, további tisztítás nélkül használtuk fel azokat. A fotometriás méréseket 25 °C-ra termosztált és keverővel ellátott Zeiss Specord S10 diódasoros spektrométerrel végeztük, teflontetővel zárt, egy cm-es kvarcküvetében.

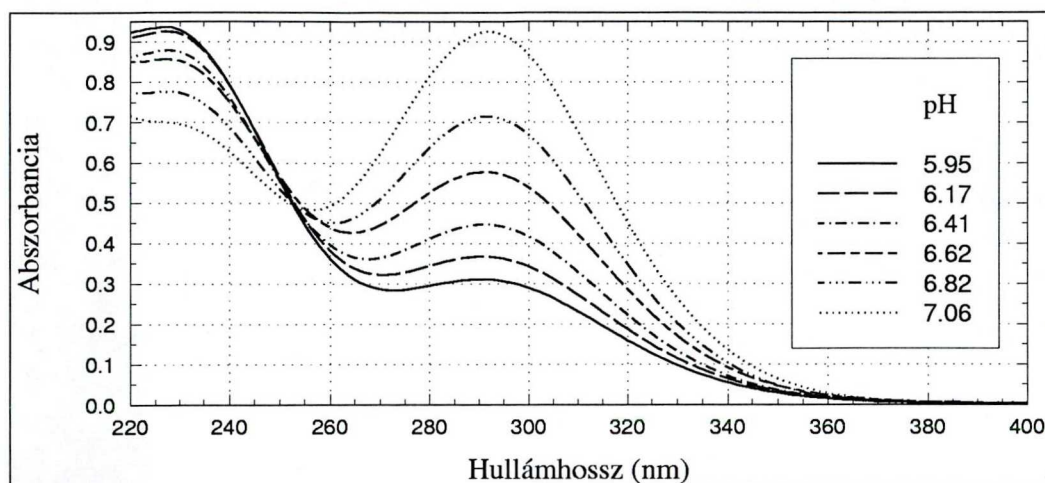
A protonálódási állandó meghatározására különböző pH-jú HOCl-oldatok színekeit mértük 220 és 500 nm között ($[\text{Na}_2\text{HPO}_4]/\text{M}=0,02; 0,028; 0,39; 0,05; 0,061$ és $0,072$). A mérési adatokat a 3.1. ábra mutatja².

A kinetikai méréseket 19 eltérő kezdeti koncentrációnál végeztük el. A reakciók indítását mindig a küvetében végeztük úgy, hogy a törzsoldatokat bemértük és legutoljára a HOCl törzsoldatát adtuk az elegyhez. A klór-dioxid korlátozott pontosságú bemérhetősége miatt minden elegy spektrumát felvettük a hipoklórossav hozzáadása előtt és a kezdeti koncentrációt ebből a mérésekből számoltuk. A kezdeti koncentrációkat a 3.1. táblázat tartalmazza. A reakció teljes lejátszódása alatt legalább 50 színekpet

3.1 táblázat: A kinetikai mérésekhez készített oldatok kezdeti koncentrációi a HOCl – $\dot{\text{ClO}}_2$ reakcióban. A *c* sorozatban a $[\dot{\text{ClO}}_2]_0$, *p*-ben a pH és *h*-ban a T_0^{HOCl} változott.

Jel	$T_0^{\text{HOCl}}/\text{M}$	$[\dot{\text{ClO}}_2]_0/\text{M}$	$[\text{HPO}_4^{2-}]/\text{M}$
<i>c1</i>	0,001212	0,0001922	0,05
<i>c2</i>		0,0002635	
<i>c3</i>		0,0003130	
<i>c4</i>		0,0005604	
<i>c5</i>		0,0005706	
<i>c6</i>		0,0006481	
<i>p1</i>	0,001212	0,0003423	0,02
<i>p2</i>		0,0004209	0,028
<i>p3</i>		0,0003585	0,039
<i>p4</i>		0,0003017	0,05
<i>p5</i>		0,0003799	0,061
<i>p6</i>		0,0004198	0,072
<i>h1</i>	0,0003939	0,0004360	0,05
<i>h2</i>	0,0005757	0,0004432	
<i>h3</i>	0,0008484	0,0004406	
<i>h4</i>	0,001212	0,0003643	
<i>h5</i>	0,001818	0,0004006	
<i>h6</i>	0,002667	0,0004317	
<i>h7</i>	0,004000	0,0004504	

²Az értekezésben $[A]_t$ -vel jelzem az *A* anyagfajta egyensúlyi, és T_t^A -val a teljes koncentrációját a *t*-edik időpillanatban. Ha az idő nincs feltüntetve, akkor a kérdéses koncentráció állandó. Ilyen esetekben az anyagfajta jelölése lehet az alsó indexben is.



3.1 ábra: Az egyensúlyi vizsgálatok kísérleti adatai a hipoklórossav – hipoklorit rendszerben.

regisztráltunk a 220–500 nm-es tartományban. Egy tipikus „reakciófelületet” mutat be a 3.2. ábra.

3.2.2 Kísérleti adatok kiértékelése

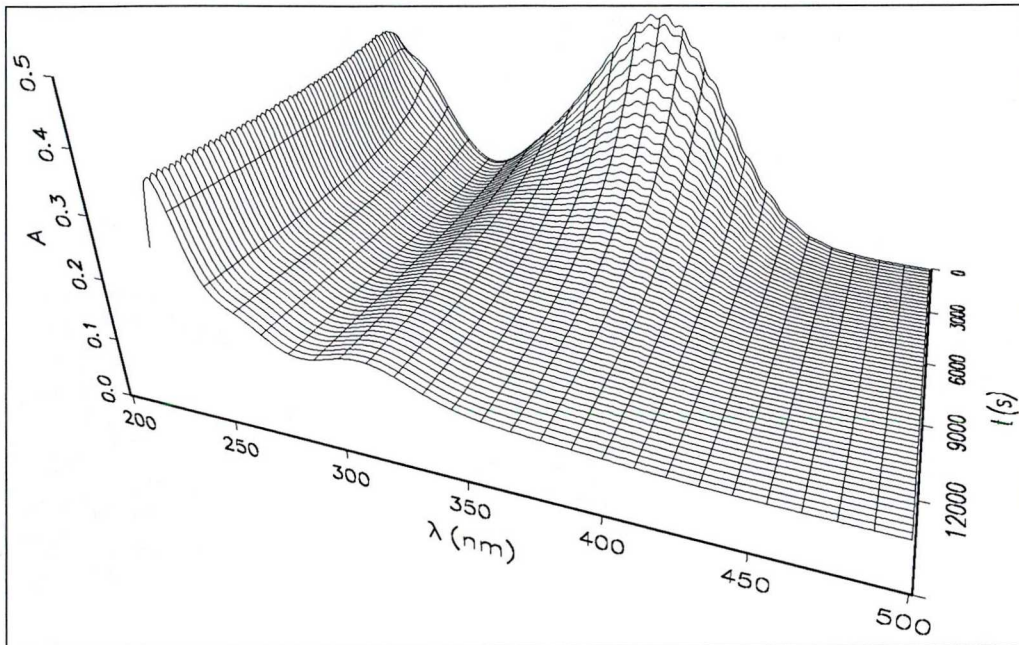
Az egyensúlyi mérések adataiból a hipoklórossav és a hipoklorit moláris abszorbananciáit, valamint a hipoklorit protonálódási állandóját a PSEQUAD [9] program segítségével számítottuk ki. A 3.1. ábra mutatja, hogy egy kísérleti színek kivételével minden görbe ugyanabban a pontban metszi egymást. A kiugró kísérleti görbét elhagyva, a nanométerenként mért adatokat a 220–400 nm-es tartományban értékeltük ki. A dihidrogén-foszfát képződési állandóját — a hidrogén-foszfátra vonatkoztatva — mind az egyensúlyi, mind a kinetikai adatok értékeléskor $3,981 \cdot 10^6$ -nak vettük Martell és Smith gyűjteménye [50] alapján.

A számított moláris abszorbananciákat mutatja a 3.3. ábra (a klór-dioxid spektrumát már korábban meghatároztuk független mérésekből). A mért és számított adatok átlagos eltérése 0,0036 abszorbancia egység, ami nagyon jónak ítéltető. A számított protonálódási állandó: $pK_a = 7,403 \pm 0,007$, ami a kísérleti körülményekben legközelebb álló irodalmi adattal ($7,400 \pm 0,005$, 1 M-os ionerősségnél [22]) nagyon jó egyezésben van. A további számításokban az általunk meghatározott értékeket használtuk.

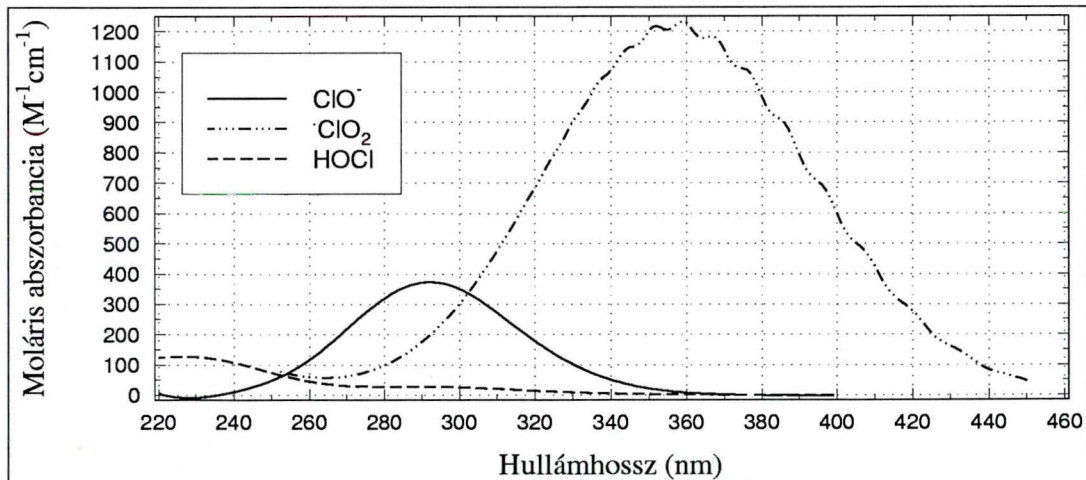
A kinetikai mérések kiértékeléséhez legelőször ki kellett választani a legtöbb információt hordozó kísérleti adatokat, mert az összes mérés együtt nem értékelhető³. Végülis minden reakciófelületen 6 hullámhosszat választottunk ki és minden abszorbancia – idő görbéről ívhosszarányosan 51 mérési adatot használtunk fel. Ez kb. 6000 adatot jelent, amely már könnyen kezelhető.

A hullámhosszak kiválasztása során a következőket vettük figyelembe:

³19 olyan mérés készült, amelyben az abszorbananciákat kétpercenként regisztráltuk nanométerenként a 200–500 nm-es tartományban, 4–8 órán keresztül. Ez összesen több, mint egymillió adat.



3.2 ábra: Egy tipikus fotometriás reakciófelület a hipoklórossav – klór-dioxid reakcióban. $T_0^{\text{HOCl}} = 0,001212 \text{ M}$, $[\text{ClO}_2]_0 = 0,0036 \text{ M}$, $\text{pH} \approx 6,6$.



3.3 ábra: A hipoklórossav – klór-dioxid reakcióban szereplő és abszorbeáló részecskék móláris abszorbanca spektrumai.

- a fotométer lámpájának 240 nm alatt túl kicsi volt az intenzitása, valamint 240 és 260 nm között a fényintenzitás nagymértékben ingadozott;
- a Lambert-Beer törvény szigorúan csak 1,3 abszorbanca egység alatt volt érvényes a használt fotométeren;
- a klór-dioxidra csak 252 nm-től álltak rendelkezésre ismételt adatok és
- lehetőleg minden fényelnyelő részecskére legyen kísérleti információ.

A 265, 292, 310, 360, 393 és 404 nm-es hullámhosszakot választottuk ki a fenti meg-

fontolások, valamint a 3.2 és 3.3. ábrák alapján. Így az adatbázis egy 969×6 -os abszorbanca mátrix volt.

A kinetikai mérések értékelésére használt mátrixrang-analízis klasszikus módszerét végrehajtva [31] igazoltuk, hogy a rendszerben csak három fényelnyelő részecske van, sőt, ha elhagyjuk a HOCl-re leginkább jellemző, 265 nm-en mért adatokat, akkor a kísérletek két részecskével leírhatók modellmentesen, maximálisan 0,004-es abszorbanca hibával.

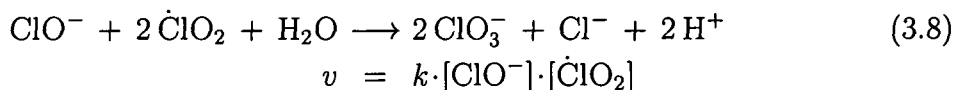
A kezdeti sebességek módszerével három különböző hullámhossznál kapott eredményeket a 3.2. táblázat mutatja. Ebből megállapítható, hogy a legvalószínűbb az egyes részrend mindhárom komponensre, de ez az érték a H^+ -ra nézve bizonytalan.

A ZTA segítségével számos modellt kipróbáltunk, amelyek egyes lépéseinek sebességi egyenleteiben a ClO^- , HOCl, ClO_2 és H^+ koncentrációi minden lehetséges kombinációban és az összes elképzelhető részrenddel szerepeltek. Figyelembe vettük a HOCl lehetséges önbomlását [22] és a Cl_2 egyensúlyi folyamatait is [41]. Minden modellben gyors egyensúlyként szerepelt a hidrogén-szulfát és a hipoklorit protonálódása.

3.2 táblázat: Kezdeti sebességek módszerével számított részrendek a HOCl – ClO_2 reakcióban.

hullámhossz	részrendek		
	HOCl	ClO_2	H^+
292 nm	$1,08 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,04$	$-0,79 \pm 0,04$
360 nm	$0,90 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,03$	$-0,76 \pm 0,03$
393 nm	$0,92 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,05$	$-0,79 \pm 0,03$

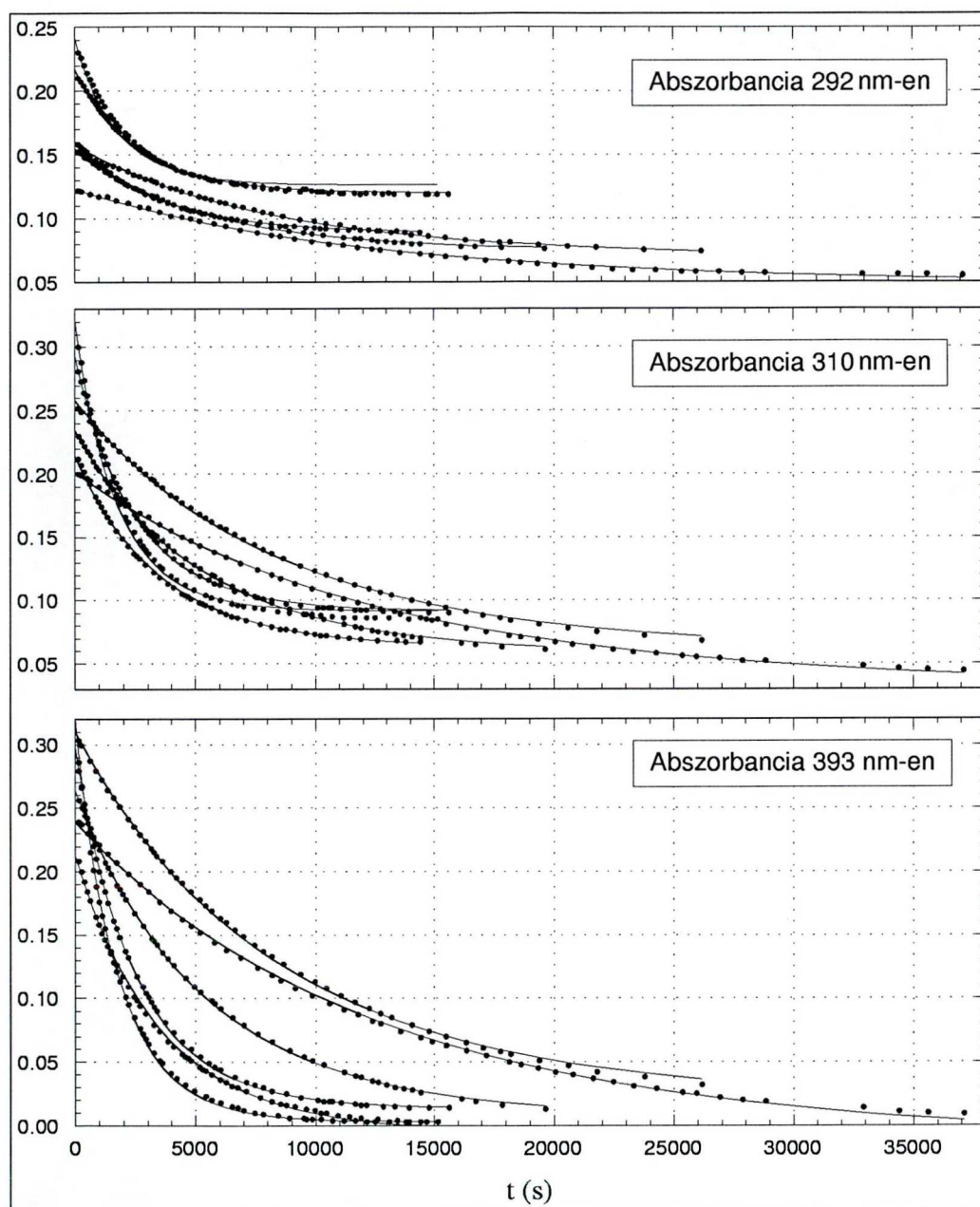
Az illesztések eredményeként azt kaptuk, hogy a



folyamat mellett *semmilyen más reakció — sem kizárólagosan, sem más folyamatokkal kombinálva — nem képes leírni a kísérleti adatokat szisztematikus hiba nélkül.* Sőt, bármit is vettünk figyelembe a (3.8) folyamat mellett, az nem javított lényegesen az illeszkedésen.

Az átlagos eltérés 0,008 abszorbanca egység volt, ami elfogadható ugyan, de a mérések ennél pontosabban kivitelezhetők. Ezért görbénként illesztettük az alapvonalakat és a klór-dioxid kezdeti koncentrációit. Ezekkel a kiegészítésekkel megismételtük a fent említett modellek illesztését, de továbbra is csak a (3.8) egyenlettel lehetett leírni a kísérleteket. Ami változott, az az illeszkedés mértéke. Az alapvonalak néhány ezred abszorbanca egység megváltoztatásával és a klór-dioxid kezdeti koncentrációinak maximálisan 3%-os csökkentésével — ami nem meglepő, ismerve a klór-dioxid megoszlását a víz és a levegő között — az *átlagos eltérés 0,0015 abszorbanca egység lett.* Eközben a sebességi állandó illesztett értéke mindössze 0,3%-kal változott. Ugyanakkor az illesztett alapvonalak változása nagyon jó korrelációban volt azzal az alapvonalváltozással, amit a kísérletekben 500 nm-en tapasztaltunk (ahol már egyik részecske sem nyel el detektálható mértékben).

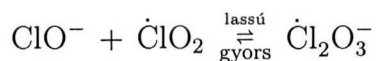
Végeredményként azt kaptuk, hogy a *hipoklórossav – klór-dioxid reakció kinetikáját a (3.8) egyenlet az elérhető kísérleti pontosságon belül leírja a $k = 0,902 \pm$*

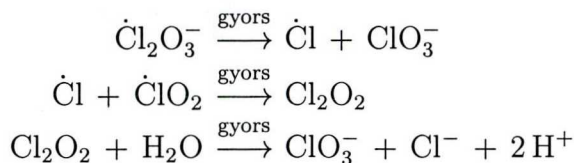


3.4 ábra: Mért adatok és a javasolt modellel illesztett görbék a hipoklórossav – klór-dioxid reakcióban. $T_0^{\text{HOCl}} = 0,001212 \text{ M}$, $[\text{ClO}_2]_0 \sim 0,0004 \text{ M}$ és $\text{pH}=5,95\text{--}7,06$.

$0,001 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval. Az eredményeket szemlélteti a 3.4. ábra, ahol néhány kísérleti görbe és illesztett párjaik láthatók. Mivel az összes görbe bemutatásának itt kevés értelme volna, ezért a *legrosszabb illeszkedésű* sorozatot, a pH-függést ábrázoltam.

A (3.8) egyenlet elemi lépésekre való felbontására nincs kísérleti információnk. Egy lehetséges reakciósor a következő:





Ez a mechanizmus összhangban van Dodgen és Taube megfigyeléseivel [47], a hipoklórossav – klorit reakció általunk feltételezett mechanizmusával [39], de az elemi lépésekre bontás természetesen más módon is lehetséges.

3.3 Az aceton-jód reakció kinetikai vizsgálata

Korábban a tanszéken szisztematikus kísérleti sorozattal igazoltuk, hogy az aceton-jód reakció frontszerűen is végbemehet a $[\text{I}_2]_0=0,002\text{--}0,02\text{ M}$, $[\text{I}^-]_0=0,05\text{--}0,4\text{ M}$ és $[\text{aceton}]_0=0,05\text{--}0,44\text{ M}$ koncentrációtartományokban, $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on [52]. Később számos egyéb ketonnal is sikerült frontreakciót létrehozni [53].

Ez a felismerés előrelépést jelenthet a frontsebesség kvantitatív leírásában. Az eddig ismert frontreakciók kinetikája bonyolult, ezért kényszerülünk egyszerűsítésekre a modellezés során. A jód-aceton képződése viszont egyszerű kinetikai egyenletekkel leírható.

A reakció irodalma gazdag, de három cikkben [54–56] minden lényeges információ megtalálható. Dawson és Leslie [54] azt találták, hogy a reakció sebessége független a jód és jodid kezdeti koncentrációjától, és elsőrend szerint függ az aceton és hidrogénion koncentrációjától. A jelenséget azzal magyarázták, hogy az aceton csak enol formában reaktív, a keto-enol átrendeződés pedig mindkét irányban savkatalizált. A szerzők sebességmeghatározó lépésnek a keto-enol tautomer egyensúly beállítását tekintették, az enol forma és a jód reakcióját pedig gyors, egyirányú folyamatnak. Ezzel az észlelt jelenségek érthetővé váltak. A szerzők azonban utaltak arra is, hogy kicsiny jód koncentrációnál ez a leírás nem pontos, de pontos magyarázatot nem adtak. Toulles és Dubois azt igazolták, hogy a trijodid forma aktivitása elhanyagolható a jódéhoz képest [55, 56].

Az irodalomban található megbízható mechanizmus ellenére célszerű volt a kinetikai vizsgálatokat újból elvégezni, mert:

- $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on nem állt rendelkezésre irodalmi adat.
- Nem tisztázott, hogy más termék (pl. dijód-aceton) milyen mértékben képződik.
- Néhány, a kémiai hullámokkal kapcsolatos korábbi kísérletben a jód színe még tízszeres acetonfeleslegben sem tűnt el teljesen. Ez arra utalt, hogy a reakció második lépése is egyensúlyi, de erre vonatkozó kvantitatív információk nincsenek.

3.3.1 Kísérleti rész

A trijodid képződési állandóját spektrofotometriásan határoztuk meg a $400\text{--}600\text{ nm}$ -es tartományban, $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on, $0,6\text{ M}$ (NaClO_4) ionerősség mellett, foszforsav/dihidrogén-



3.3 táblázat: A trijodid képződési állandójának meghatározásához készített oldatok kezdeti koncentrációi.

Sorszám	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
T_{I_2} (10^{-3} M)	0,5828													
T_{I^-} (10^{-3} M)	0,33	0,67	1,00	1,33	1,67	2,00	2,33	2,67	3,00	3,33	6,67	10,00	13,33	33,33
Sorszám	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
T_{I_2} (10^{-3} M)	0,2860													
T_{I^-} (10^{-3} M)	0,33	0,67	1,00	1,33	1,67	2,00	2,33	2,67	3,00	3,33	6,67	10,00	13,33	33,33

3.4 táblázat: A kinetikai mérésekhez készített oldatok kezdeti koncentrációi a jód és aceton közötti reakcióban. A *p* sorozatban a pH, *a*-ban az aceton és *j*-ben a jodid kezdeti koncentrációja változott.

Jel	$[H_3PO_4]/M$	$[H_2PO_4^-]/M$	$[Aceton]_0/M$	$T_0^{I_2}/M$	$T_0^{I^-}/M$
<i>p1</i>	0,0285				
<i>p2, p3</i>	0,0570				
<i>p4</i>	0,1140				
<i>p5</i>	0,1710				
<i>p6</i>	0,2281	0,5035	0,0681	0,001017	0,002870
<i>p7, p8</i>	0,2851				
<i>p9</i>	0,3421				
<i>p10</i>	0,3992				
<i>p11</i>	0,4563				
<i>a1</i>			0,0182		
<i>a2</i>			0,0363		
<i>a3</i>	0,1425	0,5038	0,0726	0,000696	0,009976
<i>a4</i>			0,0908		
<i>j1</i>					0,1000
<i>j2</i>					0,1150
<i>j3</i>	0,2824	0,3772	0,0227	0,000975	0,1250
<i>j4</i>					0,1350
<i>j5</i>					0,1500

foszfát pufferben, pH=4-nél. Az egyensúlyi mérésekhez összeállított minták kezdeti koncentrációit a 3.3. táblázat mutatja.

A kinetikai vizsgálatok körülményei megegyeztek az egyensúlyi mérésekével, kivéve a pH változtatását. A 3.4. táblázat tartalmazza a felhasznált oldatok kezdeti koncentrációit. A jodid koncentrációjának szisztematikus változtatását (*j* sorozat) jóval nagyobb koncentrációknál végeztük, mert így tudtuk az egyensúlyi jód koncentrációt kellően lecsökkenteni ahhoz, hogy ne a keto-enol átrendeződés legyen a sebességmeghatározó lépés. A reakciókat a jód színének eltűnéséig, vagy állandósulásáig követtük.

3.5 táblázat: Az aceton – jód reakció értékelésekor számított moláris abszorbanciák

λ (nm)	425	444	459	472	476	488	500	513	540
$\epsilon_{I_3}^\lambda$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	2706,8 ±3,7	1653,5 ±2,9	1051,3 ±1,3	662,8 ±1,2	562,3 ±2,6	359,8 ±2,6	242,6 ±2,6	177,8 ±2,6	125,2 ±2,6
$\epsilon_{I_2}^\lambda$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	501,9 ±4,3	637,4 ±3,1	701,3 ±3,0	665,9 ±2,8	639,0 ±2,7	565,6 ±2,7	472,0 ±2,7	366,0 ±2,7	185,4 ±2,7

3.3.2 Kísérleti adatok kiértékelése

A trijodid képződési állandóját a PSEQUAD program [9] segítségével számítottuk ki, kilenc hullámhossznál (425, 444, 459, 472, 488, 500, 513 és 540 nm) leolvasott abszorbanciaértékek alapján. A hullámhosszak kiválasztásakor azt vettük figyelembe, hogy minden mért abszorbancia 0 és 1,3 között legyen, valamint legyen olyan hullámhossz, ahol a trijodidnak, és legyen olyan is, ahol a jódnak nagyobb az elnyelése. Egy mérést elhagyva (azonosíthatatlan kísérleti hiba miatt) a stabilitási állandó 10-es alapú logaritmusának értéke $2,679 \pm 0,003$ -nak adódott. A számított moláris abszorbanciák a 3.5. táblázatban találhatóak. A mért és számított adatok átlagos eltérése (vagyis az illeszkedési paraméter) 0,0027 abszorbancia egység.

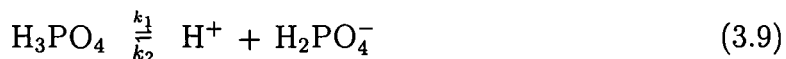
A kinetikai kísérletek adatait először megszürtük: a mért görbék egyszerűségét és alakjuk hullámhossz függetlenségét figyelembe véve, öt hullámhosszon (459, 472, 500, 513 és 540 nm) 25 abszorbancia – idő adatként választottunk ki, így abszorbancia mátrixunk mérete 500×5 volt.

A mátrixrang-analízis alkalmazása [31] megerősítette, hogy a jódon és trijodidon kívül nem kell más abszorbeáló részecskével számolni az adott hullámhosszakon.

A \mathcal{ZTA} segítségével 24 lehetséges reakciólépést és ezek ésszerű kombinációit illesztettük. Minden modell gyors egyensúlyi folyamatként tartalmazta a foszforsav – dihidrogén-foszfát átalakulást és a trijodid képződést leíró lépéseket, rögzített sebességi együtthatókkal. A többi reakciólépés figyelembe vette

- a keto-enol átalakulást;
- az aceton keto és enol formájának egyensúlyi reakcióit a jóddal és a trijodiddal, pH-függő és független úton egyaránt;
- a jód-aceton lehetséges bomlásait;
- a dijód-aceton képződésének lehetőségét és
- a fenti folyamatokat, különböző részrendeket feltételező sebességi egyenletekkel, azonos sztöchiometria mellett.

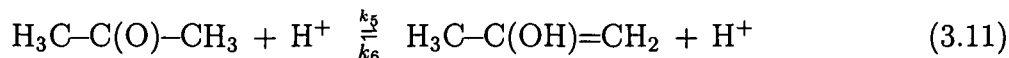
A számításaink szerint a következő modell adta a legjobb illeszkedést:



$$k_2/k_1 = 70,70 \text{ M}^{-1}$$

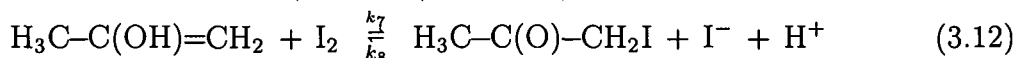


$$k_3/k_4 = 477,5 \text{ M}^{-1}$$

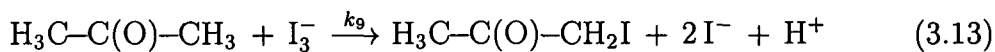


$$k_5 = (2,692 \pm 0,003) \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6/k_7 = (3420 \pm 45)$$



$$k_8 = (0,165 \pm 0,006) \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$



$$k_9 = (7,28 \pm 0,17) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Az egyenletekben a sztöchiometriai számok a részrendeket is megadják, ezért a sebességi egyenleteket nem tüntettem fel külön. A paraméterek szórásából látható, hogy mindegyik folyamatra volt elegendő kísérleti információ. Az illeszkedési paraméter értéke 0,0070 abszorbancia egység, a 3.5. táblázatban megadott moláris abszorbanciákat használva. Ez kicsit nagynak tűnik, de sem egyéb folyamat bevétele, sem a moláris abszorbanciák vagy a gyors egyensúlyok állandóinak illesztése nem okozott változást. A kísérleti nehézségeket is figyelembe véve (40 °C-on az aceton erősen párolog, a jód pedig már szublimál) az illeszkedés mértéke elfogadható. Ezt illusztrálja a 3.5. ábra, amely a *legrosszabbul* illesztett hullámhossznál mutatja be a mért és számított görbéket.

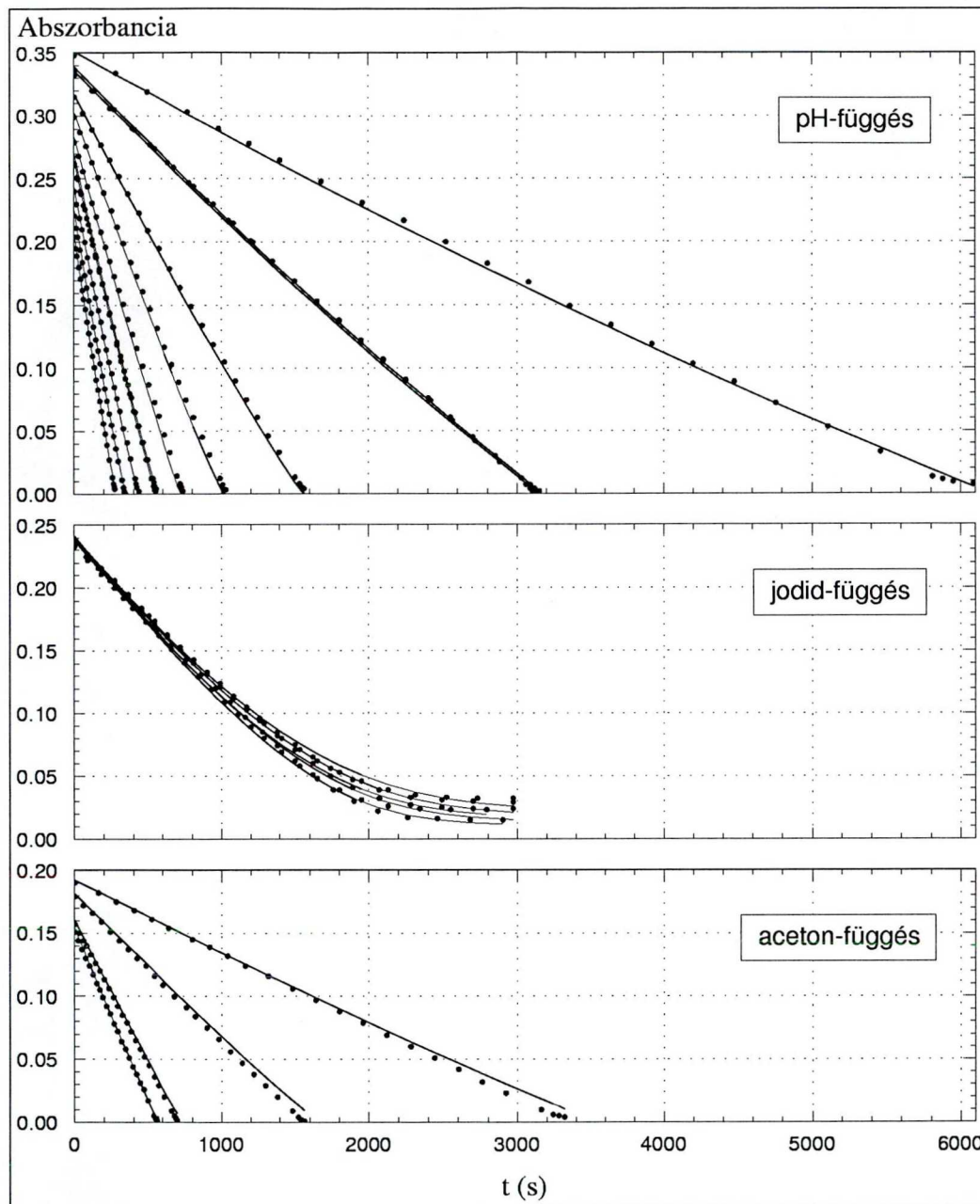
A (3.9) és (3.10) egyensúlyok nem igényelnek különösebb magyarázatot. A (3.9) explicit megadását az indokolja, hogy a dihidrogén-foszfát protonálódási állandója nem teszi lehetővé az egyszerű pufferképlet alkalmazását az adott koncentrációtartományban. A (3.11) folyamat írja le az aceton savkatalizált keto-enol tautomer átalakulását. A (3.12) egyensúly⁴ a jód-aceton képződését veszi figyelembe. Ezt az irodalomban — egy utalás kivételével [54] — irreverzibilis lépésként tartották számon, de kis jód koncentrációknál⁵ egyértelmű kísérleti bizonyíték van a folyamat egyensúlyi jellegére (3.5. ábra 2. sorozata, ahol a jód abszorbanciája a reakció végén sem nulla). A modell (3.13) folyamata új, enélkül nem lehet leírni sem a pH-függést, sem a jodid-függés görbéinek kismértékű „nyílását”. Ez azt mutatja, hogy a trijodid lassan bár, de képes az aceton keto formájával reakcióba lépni. Hasonló eredményre vezet, ha a keto formával a I₂ reakcióját tételezzük fel, de a kapott görbék lényegesen rosszabbul illeszkednek. Megfontolva, hogy a trijodid negatív töltésű és az aceton közép-szénatomján parciális pozitív töltés van, akkor az általunk javasolt lépés tűnik valószínűbbnek. A két folyamat együtt nem illeszthető, mert nincs rá elegendő kísérleti információ.

Összegezve a fentieket, megállapíthatjuk, hogy

- a jód-aceton képződésének kinetikáját az irodalomban alapvetően helyesen írták le, de
- kis jód koncentrációknál nem tekinthetünk el a jód-aceton képződésének egyensúlyi

⁴A k_6 értéke a számítások során $6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ volt. A minimális érték kb. $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, efelett az illeszkedés mértéke gyakorlatilag nem változik.

⁵Az elegendően kicsiny jód koncentrációt közvetve értük el, egy nagyságrenddel nagyobb jodid koncentrációt választva (ld. 3.4. táblázat, 2. sorozat).



3.5 ábra: Mért adatok és a javasolt modellel illesztett görbék az aceton – jód reakcióban, 500 nm-en.

jellegétől és

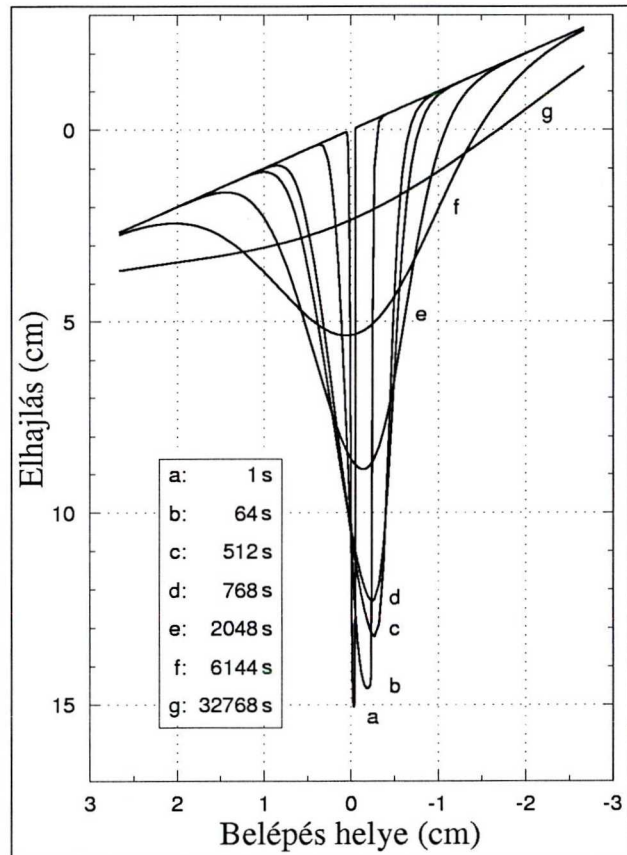
- kisebb sebességgel, de az aceton keto formája is reakcióba lép a trijoddal (esetleg a jóddal).

3.4 Diffúzióállandó meghatározása rétegződési módszerrel

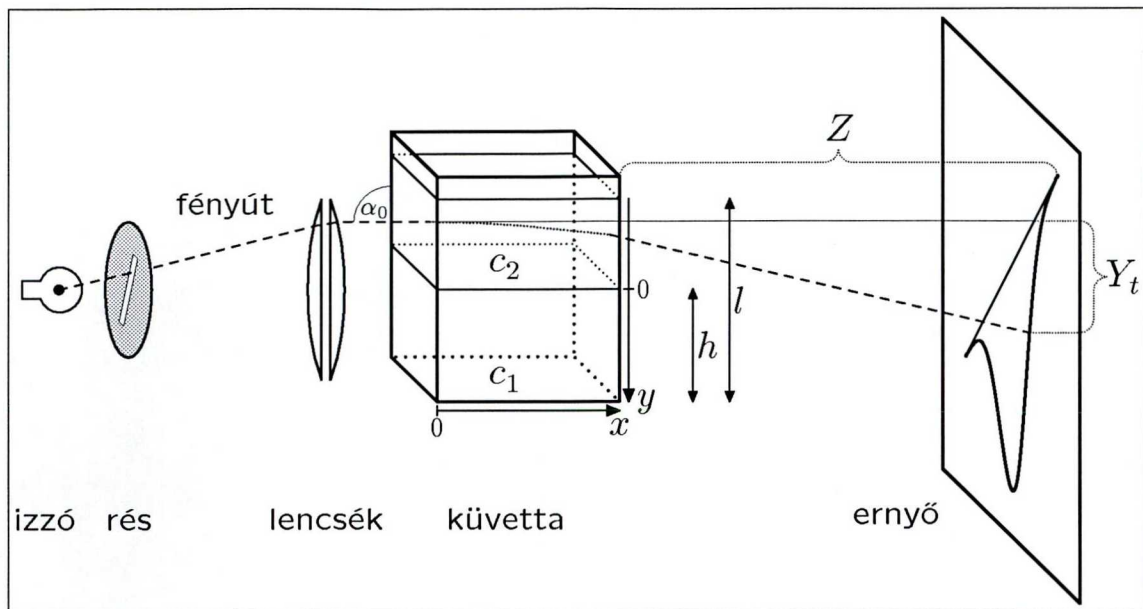
A $\mathcal{F}TA$ egy érdekes alkalmazását mutatja be az alfejezet. A klorit-jodid-malonsav rendszerben talált Turing-szerkezetek [38, 57] pontos értelmezése szükségessé teszi a diffúzióállandók ismeretét. Az irodalomban nincs mindegyik reaktánsra megbízható adat (pl. klorit, malonsav). A hiányzó adatokat az irodalomból és a hallgatói gyakorlatokról jól ismert rétegződési („schlieren”) módszerrel [58, 59] szándékoztuk meghatározni.

A 3.7. ábra szemlélteti a kísérleti berendezést. Egy izzó fényéből ferde fénysíkot vágunk ki egy rés segítségével, majd az átmenő fényt párhuzamosítjuk egy lencserendszerrel. A fénysíkot egy x hosszúságú küvettán engedjük át, majd a fénysík képét egy Z távolságban lévő ernyőn fogjuk fel. Ha a küvettában homogén oldatot tartalmaz, akkor az ernyőn a ferde rész képét kapjuk vissza. Amennyiben a küvettában az oldat inhomogén, akkor a fényt elhajlik, és a réskép megváltozik az oldat inhomogenitásától függően (3.6. ábra). Ezt használja ki a rétegződési módszer. A küvettában a vizsgálandó minta c_2 koncentrációjú, $(l-h)$ magasságú oldata alá rétegzük ugyanazon anyag c_1 koncentrációjú, h magasságú oldatát ($c_1 > c_2$ és c_2 célszerűen nulla). A diffúzió miatt egy S alakhoz hasonló koncentrációeloszlás jön létre az y -tengely mentén, míg az oldat adott magasságában a koncentráció mindenütt ugyanaz egy adott időpillanatban. A koncentrációváltozás miatt az y -tengely mentén változik a törésmutató is, így a küvettán átmenő fény elhajlik. A törésmutatóváltozás mértékét két tényező határozza meg: milyen magasságban halad át a fény és mekkora ott a koncentrációváltozás. Az eltérülés mértékét azzal a különbséggel jellemezhetjük, ami a ferde rész eredeti képe és a fénytérülés miatti torzult kép között van (Y_t).

A ferde résen átjutó fény minden pontja más-más magasságban halad át a küvettán, így a belépés helyének függvényében a különbség az ábrán látható minimumgörbét adja. A görbe alakja és időbeli változása a berendezés geometriájától, valamint a diffúzióállandótól függ. Az idő függvényében mérve a görbe és az eredeti réskép különbségét, a kapott adatokból meghatározhatjuk a diffúzióállandót.



3.6 ábra: A számított ernyőkép hét eltérő időpontban, 0,5 M-os kálium-jodid oldatot vizsgálva 1,17 cm-es küvettában.



3.7 ábra: A rétegződési (ún. „schlieren”) módszer kísérleti berendezésének sematikus rajza.

Az irodalomban elfogadott értékelő eljárás érvényesnek tételezi fel Fick második törvénye differenciálegyenletének a szabad diffúziós folyamatra⁶ kapott analitikus megoldását:

$$c(y, t) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{y}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\zeta^2} d\zeta \right) \quad (3.14)$$

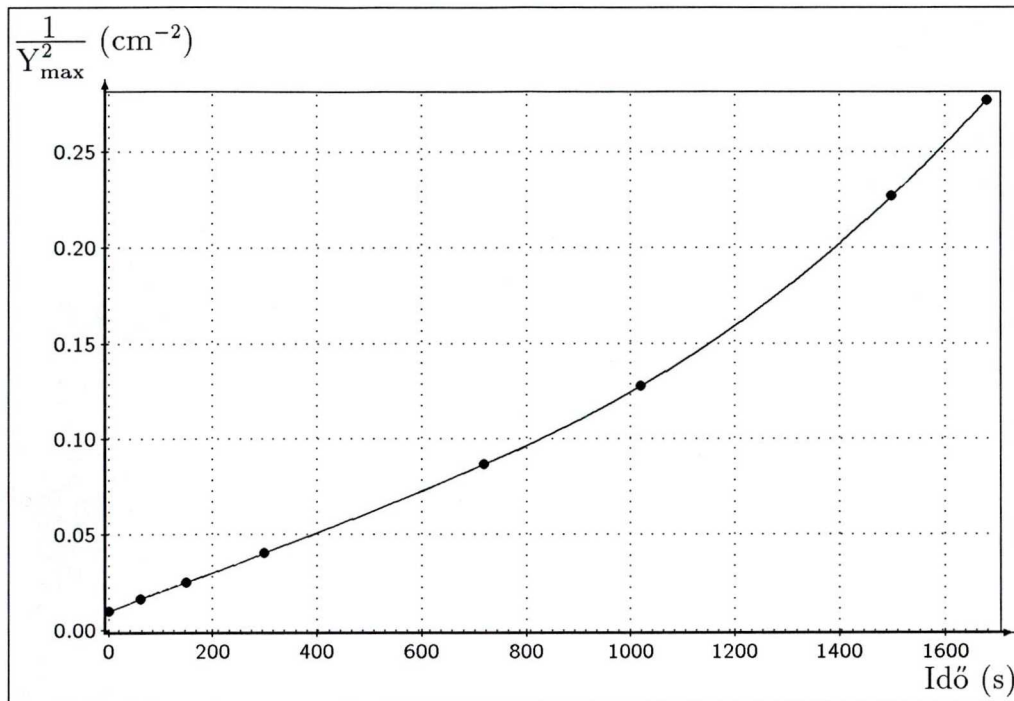
a $c(+\infty, t) = c_1$, $c(-\infty, t) = c_2$ perem-, valamint a

$$c(y, 0) = \begin{cases} c_1 & \text{ha } y > 0, \\ \frac{c_1 + c_2}{2} & \text{ha } y = 0 \text{ és} \\ c_2 & \text{ha } y < 0 \end{cases}$$

kezdeti feltételekkel. A (3.14) egyenletet nem használják közvetlenül, hanem a következőket figyelembe véve átalakítják:

- Feltételezik, hogy a törésmutató (n) és a koncentráció egyenesen arányos.
- Csak az $y = 0$ pontnál belépő fényt veszik figyelembe és azt feltételezik, hogy ez adja a maximális mértékű eltérülést.
- Körívvel közelítik a fény útját a küvettaiban.
- A trigonometrikus kifejezéseket egyszerűsítik a $\sin \alpha \approx \alpha$ közelítő azonosság alapján.

⁶Szabad diffúzióról akkor beszélünk, ha két egymásra rétegzett oldat magassága külön-külön végtelennek tekinthető, mert a kísérlet ideje alatt a diffúzió gyakorlatilag nem okoz koncentrációváltozást az alsó réteg alján, ill. a felső réteg tetején.



3.8 ábra: Az irodalomban elfogadott értékeléssel kapott „egyenes” 1,0 M-os kálium-jodid oldatban.

- A kűvetta falának vastagságától és anyagától eltekintenek.

Az átalakítás után a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{1}{Y_{t,\max}^2} = \left(\frac{n_0 2 \sqrt{\pi}}{Z x (n_2 - n_1)} \right)^2 \cdot D \cdot t, \quad (3.15)$$

ahol $Y_{t,\max}$ a maximális fényeltérülés; n_0 , n_1 és n_2 a levegő, ill. a c_1 és c_2 koncentrációjú oldat törésmutatója; Z a kűvetta és az ernyő távolsága; x a kűvetta hossz; D a diffúzióállandó és t az alárétegzés megkezdése óta eltelt idő. A (3.15) egyenlet alapján a maximális fényeltérülés négyzetének reciproka egy origón áthaladó egyenest ad az idő függvényében, amelynek meredekségét a diffúzióállandó, valamint egy kísérleti körülményekből számítható állandó határozza meg.

Ezt az egyszerűnek tűnő módszert nem sikerült megvalósítanunk, soha nem kaptunk elfogadható egyenest. Először a kísérleti körülményeket változtattuk. Kísérleteztünk többféle kűvettaival, fényforrással, alárétegzési módszerrel, használtunk nemlineáris illesztést, sikertelenül. A 3.8. ábra mutatja a legjobb „egyenes”, amit elértünk. A kísérletek alatt azonban felfigyeltünk a következő ellentmondásokra:

- A ferde rés hajlásszöge befolyásolja a görbeminimum helyét. A 3.6. ábra g görbájén pl. nincs minimum, pedig a fényeltérülésnek nyilvánvalóan van maximális mértéke.

- Az eltérülésgörbe minimumhelye más ok miatt is változik időben, először gyorsan jobbra térül, majd nagyon lassan visszaáll az $y = 0$ ponthoz (3.6. ábra)⁷. Ez mutatja, hogy a legnagyobb szöggel elhajló fénysugár belépési pontja időben változik! A jelenség kérdőjelessé teszi azt is, hogy mit kövessünk időben, hiszen Y_{\max} lehet akár a ferde görbe minimuma; akár a hajlásszög korrigálása utáni minimum; de lehet az $y = 0$ -nál mért eltérés, függetlenül attól, hogy ez minimum-e vagy sem.
- Lézerrel láthatóvá tettük a fény útját a küvettában és az egyáltalán nem hasonlított egy körívre.
- Nagyobb (10–25°-os) szögekre is érvényesnek tekintik a szigorúan csak határértékben érvényes $\sin \alpha \approx \alpha$ azonosságot.

Az észlelések arra vezettek rá, hogy át kell gondolni a kísérleti adatok kiértékelésének módszerét. Ez a munka az alábbiakban részletezett új kezelésmódhoz vezetett.

3.4.1 A fényeltérés matematikai kifejezése

A nemlineáris paraméterbecslés használatához ismerni kell a pontos összefüggést a fényeltérés, valamint a független változók (idő és a fény belépési magassága) között.

3.4.1.1 A fény útja inhomogén közegben

A jelöléseket és a fény útját a 3.9. ábra mutatja egy függőleges irányban inhomogén törésmutatójú közegben. Tekintsük ezt a közeget úgy, mint szakaszonként változó, de egy szakaszon (Δy_i) belül állandó törésmutatójú anyagot. Ekkor a Snellius-Descartes törvény szakaszonként érvényes lesz az i -edik és j -edik rész határán:

$$n_i \sin \alpha_i = n_j \sin \alpha_j.$$

A törvény sorozatos alkalmazásával az i -edik cellában a fény hajlásszöge (α_i) kifejezhető a belépési helyén és az i -edik cellában érvényes törésmutatóval, valamint a belépési-szögével:

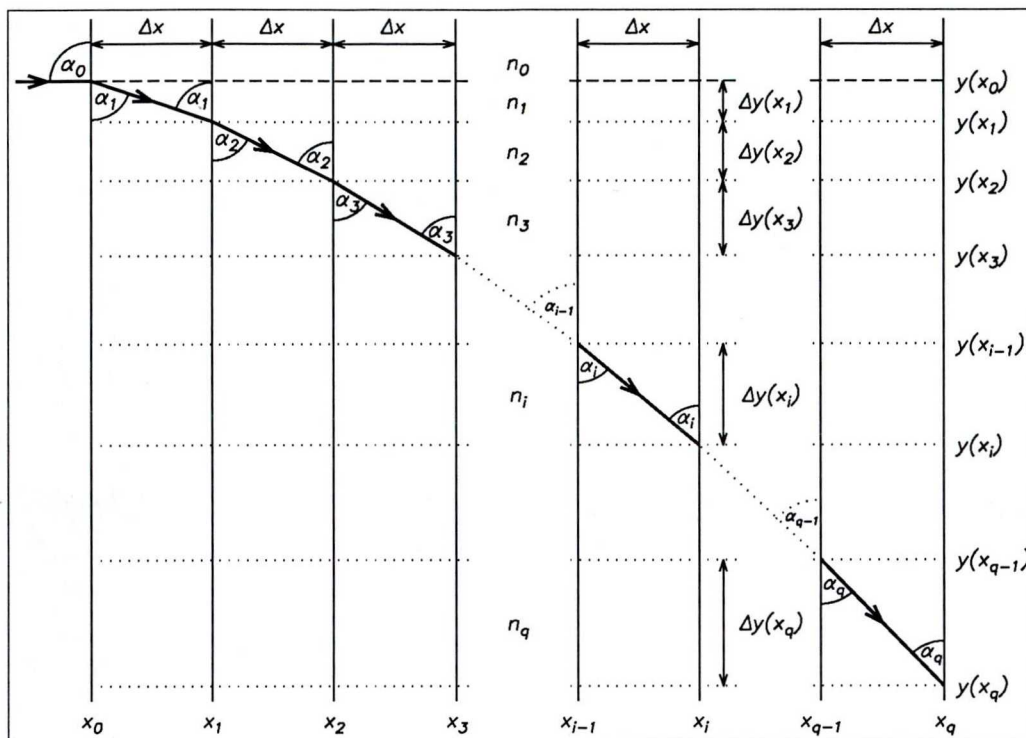
$$\sin \alpha_i = \frac{n_{i-1}}{n_i} \sin \alpha_{i-1} = \frac{n_{i-2}}{n_i} \sin \alpha_{i-2} = \dots = \frac{n_0}{n_i} \sin \alpha_0, \quad (i = 1 \dots q). \quad (3.16)$$

Az összefüggés azt fejezi ki, hogy a fény hajlásszöge *csak* az aktuális cellában és a belépési pontnál érvényes törésmutatótól, valamint a belépési szögtől függ, de *független* a két pont közötti törésmutató-eloszlás jellegétől.

Az i -edik cellában a fény által y -irányban megtett úthossz ($\Delta y(x_i)$) és a cellahossz (Δx) hányadosa megadja a fényút meredekségét. A (3.16) segítségével ez a következőképpen írható fel, ha $0 < \alpha_0 < \pi$:

$$\frac{\Delta y(x_i)}{\Delta x} = \operatorname{ctg} \alpha_i = \pm \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \alpha_i} - 1} = \pm \sqrt{\left(\frac{n_i}{n_0 \sin \alpha_0}\right)^2 - 1}, \quad (i = 1 \dots q). \quad (3.17)$$

⁷Az ábra ezt — az új modell alapján — számított görbékkel illusztrálja, de ezek a kísérleti görbékkel teljes összhangban vannak.



3.9 ábra: A fény útja a küvettában lévő, y irányban változó törésmutatójú oldatban, a Snellius-Descartes törvény sorozatos alkalmazása alapján. x_i az i -edik szakasz vége a küvetta mentén ($x_i > x_{i-1}$), $y(x_i)$ az i -edik réteg alja ($y(x_i) > y(x_{i-1})$) és n_i az i -edik réteg állandónak tekintett törésmutatója ($n_i > n_{i-1}$).

A kifejezésben a \pm jelöles valójában a $\frac{\text{ctg } \alpha_i}{|\text{ctg } \alpha_i|}$ kifejezés rövidítése. Ha $\alpha_0 < \pi/2$, akkor az előjel pozitív, $\alpha_0 > \pi/2$ -nél pedig negatív.

Ha a Snellius-Descartes törvény alapján felírt, (3.17)-ben definiált differenciáhányadosból kifejezzük a differenciáhányadost, akkor egy szeparálható differenciálegyenletet kapunk, amely a kezdeti és peremfeltételekkel együtt leírja a fény útját a küvettában:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y(x)}{\Delta x} = \frac{dy(x)}{dx} = \pm \sqrt{\left(\frac{n(y(x))}{n(y_0) \sin \alpha_0}\right)^2 - 1}. \tag{3.18}$$

Ez az egyenlet numerikusan már megoldható, azonban ha $\alpha_0 = \pi/2$, akkor az $y(x)$ függvény kezdeti meredeksége 0. Ez több megoldásfüggvényhez vezethet ugyanolyan kezdeti és peremfeltételek mellett is, ezért az egyértelmű megoldáshoz a differenciálegyenlet további átalakítása szükséges. Állítsuk elő a következő differenciálegyenletrendszer a (3.18) egyenletből (a $z(x)$ függvény x szerinti differenciáhányadosát az $y(x)$ deriváltjából kaphatjuk meg a láncszabály alkalmazásával):

$$\frac{dy(x)}{dx} = z(x) \tag{3.19}$$

$$\frac{dz(x)}{dx} = \frac{n(y(x))}{n(y(0))^2 \sin^2 \alpha_0^2} \cdot \frac{\partial n(y(x))}{\partial y(x)}. \quad (3.20)$$

Ez a differenciál-egyenletrendszer már egyértelműen megoldható az $y(x_0) = y_0$ és a $z(x_0) = \text{ctg } \alpha_0$ kezdeti feltételekkel, mert az $y(x) = y_0$ megoldás a $z(x)$ előállításakor elveszik (eltűnik az előjel). A megoldáshoz „csak” az $n(y(x))$ függvényt kell ismerni. Ha feltételezzük a szabad diffúziót, akkor (3.14) alapján a keresett függvény az

$$n(y(x)) = \frac{n_1 + n_2}{2} + \frac{n_1 - n_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{y(x)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\zeta^2} d\zeta \quad (3.21)$$

alakban írható fel, ahol n_1 és n_2 a c_1 ill. c_2 koncentrációjú oldatok törésmutatója. Ha figyelembe vesszük, hogy a diffúzió határolt az oldatréteg alsó és felső lapján, akkor a törésmutató kifejezésére az

$$n(y(x)) = n_2 + (n_1 - n_2) \left(\frac{h}{l} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i} \sin \frac{i\pi h}{l} \cos \frac{i\pi(h-y(x))}{l} e^{-\left(\frac{i\pi}{l}\right)^2 Dt} \right) \quad (3.22)$$

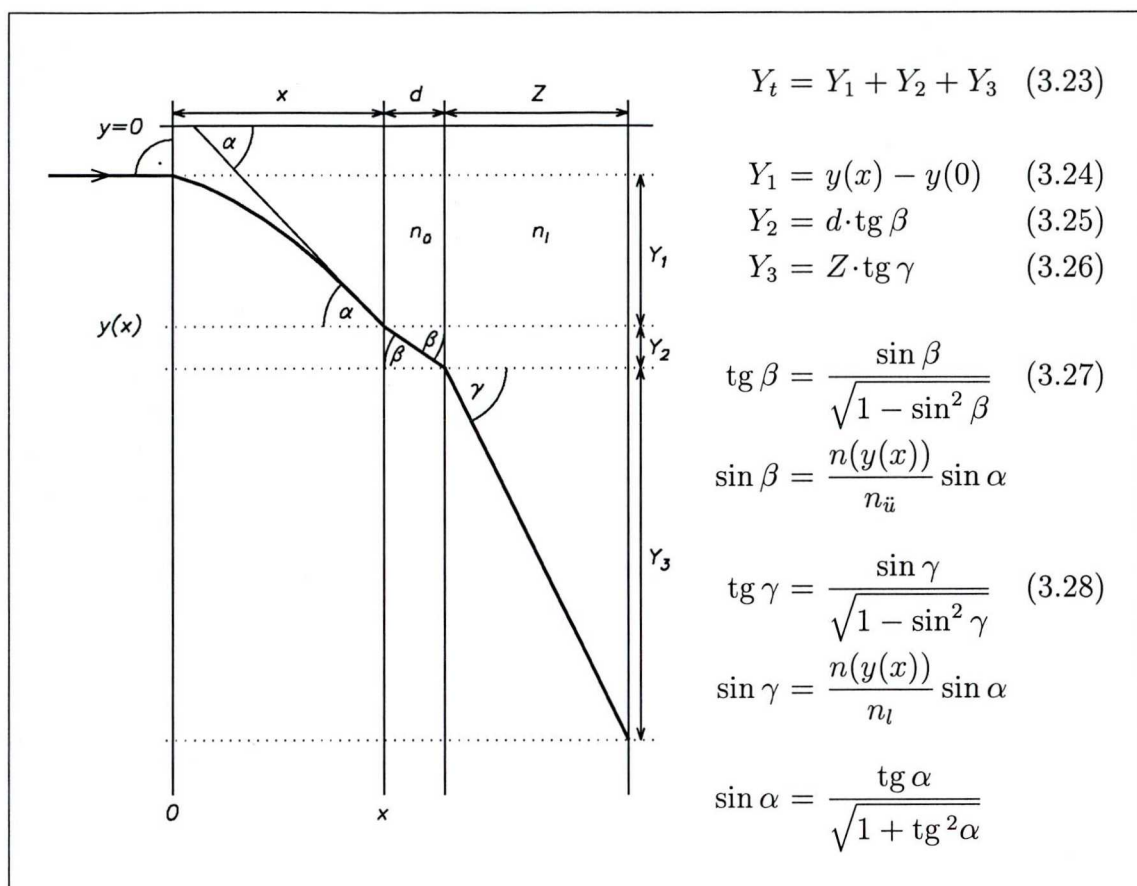
egyenletet kapjuk Fick második törvénye megoldásából [60] (a (3.22) egyenletben a 3.7. ábra jelöléseit használjuk).

3.4.1.2 A fénytérülés számítása

A küvettába történő belépéstől az ernyőig a fény három közegen halad át: a vizsgálandó oldaton, a küvetta falán, valamint a küvetta és az ernyő közötti levegőn. Az előző szakaszban leírtuk, hogyan lehet a fény útját az oldatban meghatározni. Így egy adott belépési ponthoz tartozó fénysugár helye és iránya ismert, amikor a fény az oldatból átkerül a küvettafalba. A fénysugár helye az ernyőn már könnyen számítható a geometriai optika alaptörvényeivel. Ezt illusztrálja a 3.10. ábra, amely a szükséges egyenleteket is tartalmazza a következő új jelölésekkel: d a küvettafal vastagsága, n_i az üvegfal és n_l a levegő törésmutatója.

A 3.10. ábra egyenletei akkor érvényesek, ha $\alpha_0 = \pi/2$. Más belépési szög esetén változik az ernyőn az alappont, és változik a fényút is. Az előbbi az ábrán mutatott-hoz hasonló megfontolásokkal lehet kiszámítani, de figyelembe kell venni a fényforráshoz közelebb eső küvettafal vastagságát is. A küvettán belüli fényút számításához az előző szakaszban levezetett egyenletek számolnak a belépési szöggel is, így azok változatlanul alkalmasak.

A levezetések eredményét a következő módon foglalhatjuk össze: ha ismerjük a kísérleti berendezés geometriai paramétereit, a rétegzett oldatok törésmutatóját, a diffúzióállandót, a rétegzés óta eltelt időt, valamint a fénysugár belépési pontját a határfelülethez képest, akkor a (3.19), (3.20), (3.23) és vagy a (3.21), vagy a (3.22)



3.10 ábra: A fény útja és a fényutat leíró egyenletek a rétegződési módszer használatakor. A gyakorlatban $x \approx 1 - 5$ cm, $d \approx 0,2$ cm, $Z \approx 80 - 100$ cm, $Y_1 \approx 0 - 1$ cm, $Y_2 \approx 0 - 0,1$ cm, $Y_3 \approx 0 - 20$ cm, $n_{\bar{u}} \approx 1,5 - 1,8$ és $n_l \approx 1$.

egyenletek alapján a fényeltérülés *elhanyagolásmentesen* számítható. Amennyiben a fényeltérülésre kísérleti adatok vannak, akkor a fenti egyenletekben szereplő paraméterek, így a diffúzióállandó kiszámítására van lehetőség.

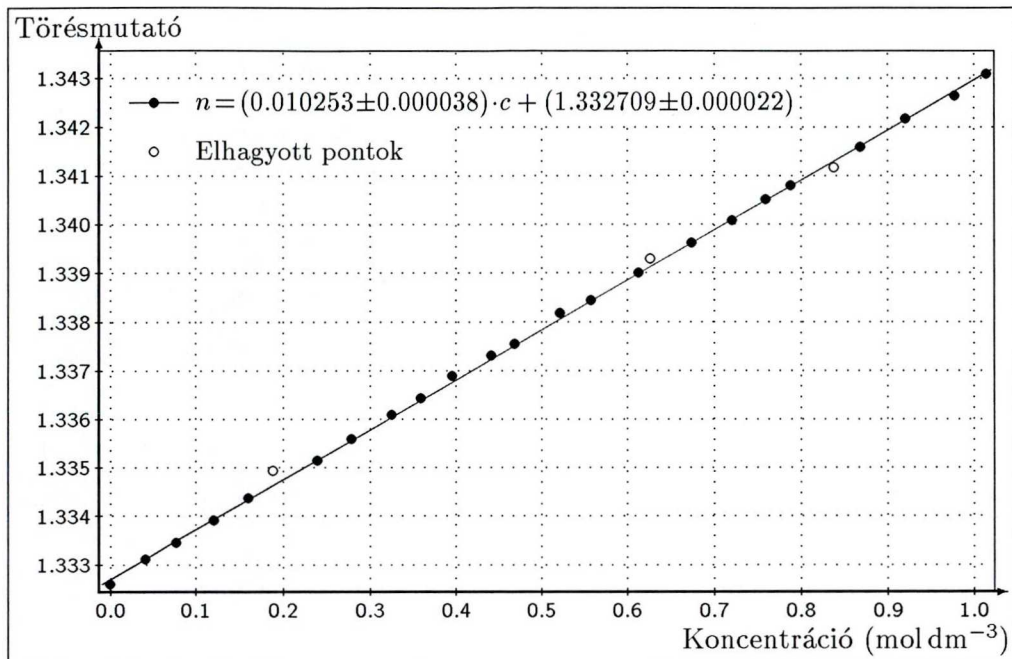
3.4.2 A malonsav diffúzióállandójának meghatározása

A méréseket és az értékelést eddig négy anyag (NaCl, KI, HClO₄ és malonsav) oldataiban fejeztük be. Az utóbbi vegyület esetén mutatom be a módszer alkalmazását.

Elsőként a törésmutató – koncentráció kalibrációs görbét készítettük el. 25 oldat és a desztillált víz törésmutatóját mértük meg a 0–1 M-os koncentrációtartományban egy termosztált, Zeiss PR2 típusú Pulfrich-féle refraktométerrel, a hélium 587,6 nm-es hullámhosszán⁸. A mért adatok közötti összefüggés átlagosan $2 \cdot 10^{-5}$ -es hibával írható le egy egyenessel (3.11. ábra).

A diffúziós kísérleteket $25,0 \pm 0,1$ °C-ra termosztált szobában hajtottuk végre. Egy

⁸Ez áll legközelebb a nátrium 590 nm-es D-vonalához, amelyen a táblázatok megadják a törésmutató értékeket.



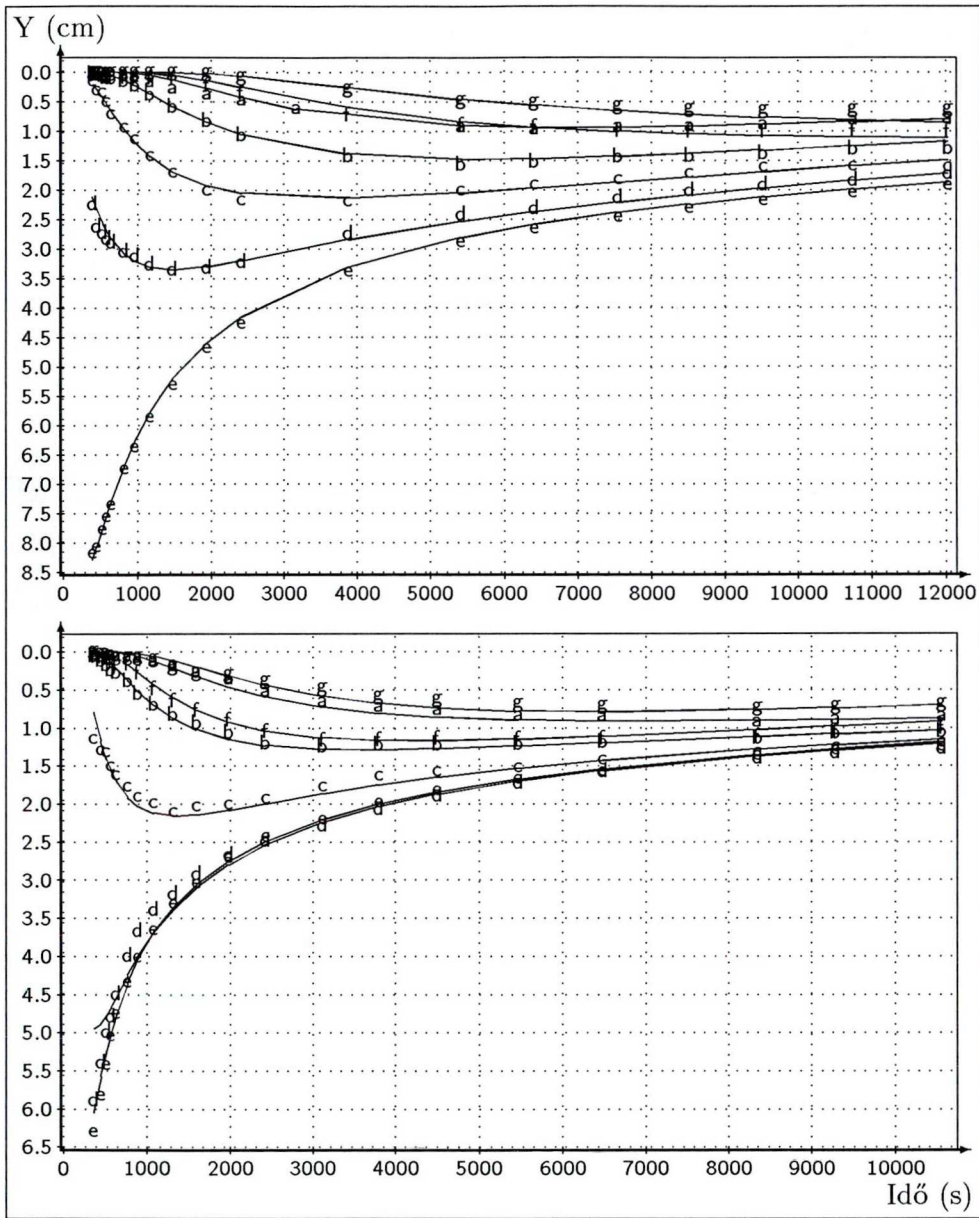
3.11 ábra: Malonsav-oldatok törésmutató – koncentráció kalibrációs görbéje.

3, majd egy 5 cm hosszúságú, kb. 3 cm magas küvettában 0,5 M malonsav-oldatot rétegeztünk desztillált víz alá 1–2 perc alatt. A résképet az ernyőként használt milliméterpapírra vetítettük és kb. három órán keresztül ~ 20 időpontban lefényképeztük a fényeltérülés-görbét. A fényképekről leolvastuk az eredeti réskép és a fényeltérülés-görbék különbségeit a fénysugár 7 különböző belépési magasságánál.

A kísérleti adatokat együtt illesztettük a \mathcal{ZTA} programcsomaggal. Az illesztés (3.19), (3.20) és (3.22) egyenletek alapján történt⁹, tehát a határolt diffúziós modell alkalmaztuk. Korábbi értékelési kísérletek rámutattak arra, hogy egy néhány centiméter magasságú küvettában a diffúzió egy órán belül már észlelhető koncentrációváltozást okoz a küvetta teljes magasságában, így a szabad diffúziós modell alkalmatlan a mérések kiértékelésére.

A számítások során együtt illesztettük a diffúzióállandót, valamint görbénként a diffúzió valós kezdeti idejét és a határfelület pontos helyét. Az illeszkedést a 3.12. ábra szemlélteti. A diffúzióállandóra $(6,49 \pm 0,08) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ értéket kaptunk. Az illeszkedési paraméter 0,1 cm volt, amit nagyon jónak ítélünk, hiszen az elsődleges kísérleti adatokat egy milliméterpapír kicsinyített fényképéről olvastuk le.

⁹Természetesen az egyenleteknek megfelelő programrészleteket meg kellett írni, hiszen ebben a speciális esetben nem lehet automatikusan előállítani a programkódot.



3.12 ábra: 0,5 M-os malonsav oldatokban mért (a, b, c, d, e, f, g) és számított (—) eltérés – idő görbék 5 cm-es (felső) és 3 cm-es (alsó) küvetta-hossznál. Az egymás utáni betűk a fénysugár egyre magasabb belépési pontjához tartoznak.

A másik három rendszerben kapott eredmények a következők:

vegyület	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	illeszkedési paraméter (cm)	irodalmi adat [61] ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
NaCl	$(1,47 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	0,07	$(1,472 - 1,485) \cdot 10^{-5}$
KI	$(1,85 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	0,13	$(1,859 - 2,065) \cdot 10^{-5}$
HClO ₄	$(2,89 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	0,11	$(2,67 - 3,32) \cdot 10^{-5}$

Kísérleti adataink közül néhányat a klasszikus módszerrel is kiértékelünk. A ka-

pott eredmények jelentősen eltérnek, a táblázat adataihoz viszonyítva, esetenként 100–150%-kal is.

A vizsgált rendszerek száma még túl kevés ahhoz, hogy pontos következtetéseket vonhassunk le értékelésükből. Az irodalomban koncentrációfüggéssel megadott állandókkal történő összehasonlítás is nehéz, mert az általunk továbbfejlesztett módszer integrális diffúzióállandókat szolgáltat. Elgondolkoztató azonban, hogy a legtöbb kísérleti módszerrel és legtöbbet vizsgált NaCl esetében az egyezés kiváló, az egyszer mért HClO_4 és kétszer tanulmányozott KI-nál szignifikáns különbségek vannak.

Az eddigi eredmények alapján biztosan mondhatjuk, hogy az általunk kifejlesztett számítási módszer sikerrel használható. A vizsgálatokat mindenképpen folytatni kell, mert új módszerünk *először* teszi lehetővé, hogy ne az értékelő eljárás egyszerűsítései, hanem a kísérleti adatok hibái szabják meg a számított diffúzióállandók pontosságát. A viszonylag gyorsan végrehajtható, de pontatlannak tartott rétegeződési módszert a \mathcal{ZTA} értékelési lehetőségei a legpontosabb, de lassú és jóval drágább módszerekkel teszik egyenértékűvé.

3.5 Infravörös színeképek mátrixrang-analízise

Az infravörös spektroszkópiát (továbbiakban IR) túlnyomóan azonosításra, minőségi vizsgálatokra és szerkezetek meghatározásában használják. A IR színeképek kvantitatív feldolgozása csak elvétve fordul elő, egyrészt mintaelőkészítési nehézségek, másrészt az alapvonal változása miatt. A mátrixrang-analízis alkalmazására az IR-tartományban egyetlen példát találtam [62]. A kérdéses közleményben a sajátérték számítást használták a ranganalízishez, és 0,0006 (!) abszorbancia egység átlagos hibát kellett feltételezni ahhoz, hogy a számítások eredményei összhangban legyenek a többi megfontolással.

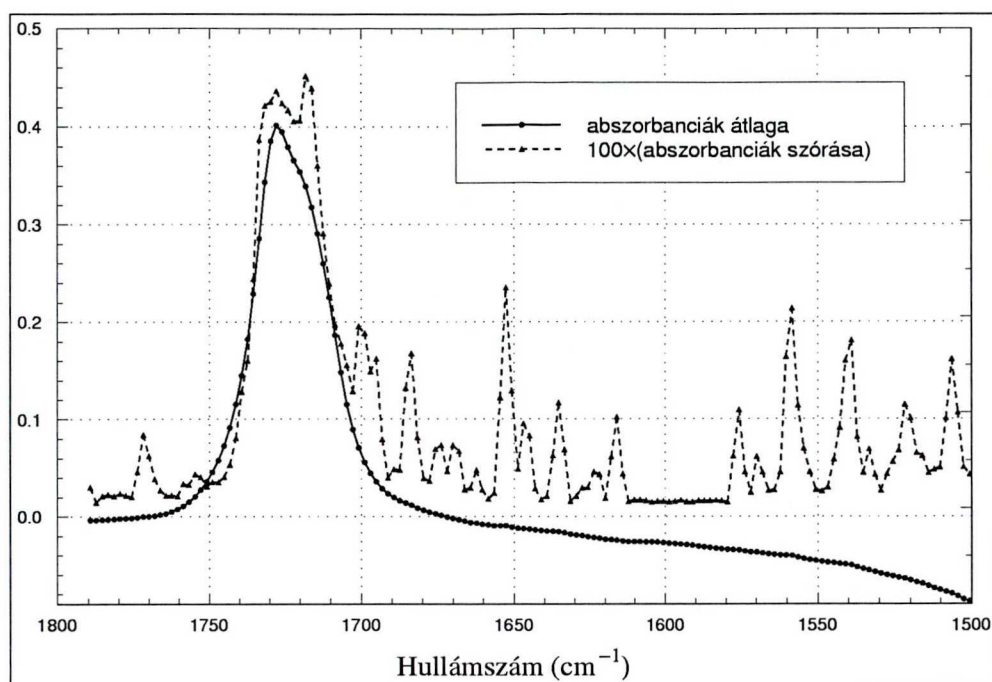
Napjainkban változhat az IR-tartomány kvantitatív alkalmazhatóságának megítélése, egyrészt az ún. „ratio recording” típusú spektrométerek, másrészt a Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) készülékek elterjedése miatt. Ezek a műszerek kiküszöbölik a pontos abszorbanciamérés technikai nehézségeit.

Az IR-tartomány kvantitatív értékelhetősége nagyon fontos lenne a kinetikai kutatásokban. Az ultraibolya-látható (UV-VIS) színeképekhez képest a sávok helye sokkal több információt hordoz a részecskék szerkezetéről. A rezgések sávjai kevésbé szélesednek ki, mint az elektrongerjesztéseké, így a színekép egyes részei a részecskékről szeparáltan hordoznak információt. Majdnem minden anyagnak van elnyelése az IR-tartományban, ezért a reakcióról egy mérés alatt több információ nyerhető.

Munkánk célja a JATE Rezgési Spektroszkópiai Laboratóriumában található Bio-Rad FTS-65/896 típusú FT-IR készülék kvantitatív, kinetikai célú hasznosításának kipróbálása volt. A vizsgálandó reakciónak a butiraldehid etilát-katalizált aldolkondenzációját választottuk, abszolút etanolos közegben.

Az abszorbanciamérés megbízhatóságát ellenőriztük elsőként. Butiraldehid abszolút etanolos oldatának színeképet egymás után 20-szor regisztrálva ellenőriztük a mért





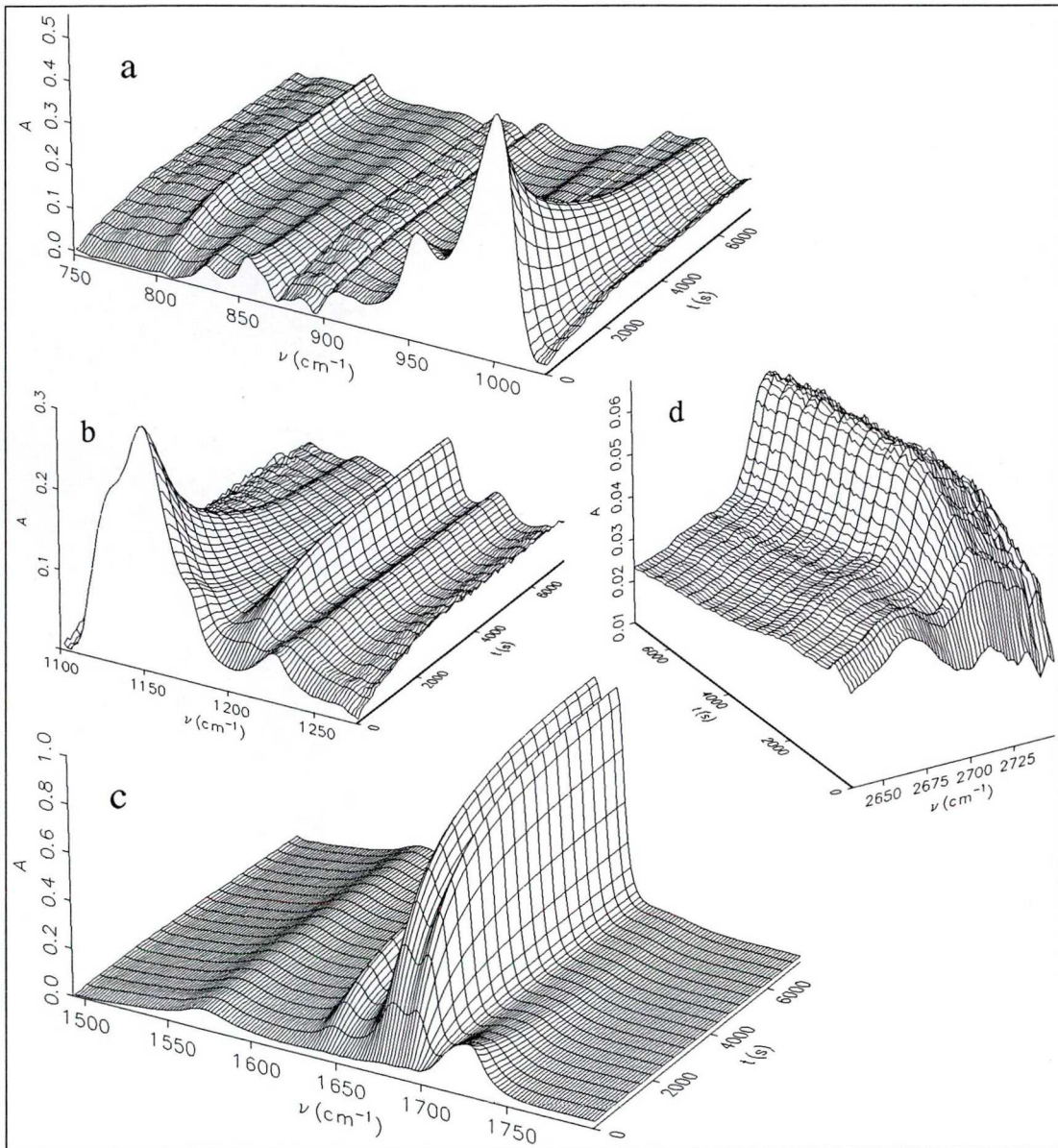
3.13 ábra: Az FTS-65/896 FT-IR spektrométerrel történő abszorbciamérés pontosságának illusztrálása a kettős kötések vegyértékzergéseinek tartományában.

értékek reprodukálhatóságát. A 3.13. ábra szemlélteti az eredményeket. Megállapítottuk, hogy kisebb abszorbciaáknál a reprodukálhatóság 0,003 abszorbcia egységen belül van, míg magasabb abszorbciaáknál $\sim 1\%$. A Lambert-Beer törvény 1,0–1,2 abszorbcia egységig bizonyosan érvényes. A nagy különbség az UV-VIS színeképekhez képest a hőmérséklet-érzékenységben mutatkozott meg. Termosztátlan cellában az abszorbcia akár 10%-ot is változott egy órán belül, míg termosztált körülmények között a fenti eredményeket kaptuk. A készülék stabilitása tehát lehetővé teszi a kvantitatív méréseket, megfelelő termosztálás mellett.

Az aldolkondenzáció kinetikai tanulmányozása során az etanol és a nátrium-etilát kezdeti koncentrációit változtattuk [63]. A kísérleti nehézségek és a tapasztalatlanság miatt jelenleg csak 6 görbe értékelhető, ezek közül egyben mutatom be a mátrixrang-analízis eredményeit. A reakciófelület négy lényeges tartományát a 3.14. ábra mutatja. Az egyes részekhez tartozó abszorbciamátrixok méretei: 146×76 (a), 91×76 (b), 160×76 (c) és 61×76 (d).

A maradékabszorbcia görbéket a négy abszorbciamátrixra együtt számítva az $\mathcal{M}_{\mathcal{R}_a}$ program négy fényelnyelő részecske jelenlétét mutatta ki. Ezután külön-külön számítottuk a maradékabszorbcia görbéket a különböző tartományokra és a következőket állapítottuk meg:

- A $2630\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ -es tartomány az aldehid csoportra jellemző. A ranganalízis alapján itt két részecske fényelnyelésével kell számolnunk. A d felületen látható, hogy ezek közül az egyiknek nő, a másiknak csökken az elnyelése a reakció előrehaladtával.



3.14 ábra: Az IR-spektrometriás reakciófelület négy fontos részlete a butiraldehid etilát-katalizált aldolkondenzációjának abszolút etanolban. $[C_3H_7CHO]_0=0,51\text{ M}$, $[C_2H_5ONa]_0=0,027\text{ M}$.

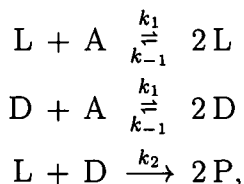
- A kettős kötésekre jellemző $1490\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban három fényelnyelő részecske van. A **c** felület mutatja, hogy ezek közül az egyik a butiraldehid, amelynek $C=O$ kötése abszorbeál. A dublett emelkedő görbe szintén egy $C=O$ kötéshez tartozik és a dublett szerkezet két geometriai izomer jelenlétét valószínűsíti. A harmadik, kevésbé emelkedő sáv $C=C$ kötés jelenlétét bizonyítja a termékben, vagy azok egyikében.
- Az egyes kötések rezgései a $750\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban jelennek meg, amelyben négy abszorbeáló részecskét számítottunk az \mathcal{M}_R program segítségével. Az **a** és **b** felületek számos sávot tartalmaznak, amelyek további spektroszkópai elem-

zéséből a reaktánsok, termékek és esetleges köztitermékek szerkezeti egységeire, esetleg izomerek jelenlétére lehet következtetni.

A példa mutatja, hogy a mátrixrang-analízis és a spektroszkópai ismeretek együttes alkalmazásával rengeteg információ kinyerhető a mérési adatokból, a reakcióban részt vevő részecskékre vonatkozóan. Ezzel a lehetséges mechanizmusok száma drasztikusan csökkenthető még a modellezés megkezdése előtt. A fenti adatok — és utólagos, bizonyító NMR mérések — alapján pl. kijelenthetjük, hogy a butiraldehid alkoholos oldatában jelentős mennyiségű félacetál van, így annak reakcióitól nem tekinthetünk el. Erre a tényre az irodalomban eddig nem találtunk utalást, így a kijelentés mátrixrang-analízis nélkül csak hipotézis maradna.

3.6 Monokirális terméket eredményező modellek módosítása

Kiterjedt irodalma van az olyan kinetikai modellek tanulmányozásának, amelyekben majdnem racém és/vagy akirális reaktánsokból sztereokémiaiilag aktív (pl. enantiomerek közül csak az egyik) termék keletkezik [65, 66, valamint az ezekben lévő hivatkozások]. Az ún. kiralitás-erősítő modellek közül a Frank-modellt elemezték a legtöbbet:



ahol L és D enantiomerek, A egy akirális reaktáns és P inaktív termék. Az eredeti Frank-modellben $k_{-1}=0$ [64]. A módosított Frank-modellben (MFM) egyrészt $k_{-1} \geq 0$, másrészt feltételezik, hogy a reakció egy folyamatosan kevert tankreaktorban játszódik le, amelybe az A anyagot folyamatosan betápláljuk [66].

Az irodalomban fellelhető összes közlemény úgy egyszerűsíti a MFM-t (és a Frank-modell minden változatát), hogy A koncentrációját állandónak tekinti. Így a fenti mechanizmust leíró egyenletrendszer a

$$\frac{d c_L}{d t} = k_1 \cdot c_A \cdot c_L - k_{-1} \cdot c_L^2 - k_2 \cdot c_L \cdot c_D - k_{i0} \cdot c_L \quad (3.29)$$

$$\frac{d c_D}{d t} = k_1 \cdot c_A \cdot c_D - k_{-1} \cdot c_D^2 - k_2 \cdot c_L \cdot c_D - k_{i0} \cdot c_D \quad (3.30)$$

$$c_A = \text{állandó}$$

alakú lesz, ahol c_L , c_D és c_A a koncentrációk a reaktorban és k_{i0} a betáplálás térfogati sebessége a reaktor össztérfogatához viszonyítva.

A fenti egyenletrendszer tulajdonságai vizsgálhatók a matematikai analízis eszközeivel. Gutman és mts-ai [66] 6 tulajdonságot bizonyítottak be, amelyek közül a két legfontosabb a következő:

1. Ha $k_1 \cdot c_A - k_{i0} < 0$, akkor bármilyen $c_L(0)$ és $c_D(0)$ esetén $c_L(\infty)=0$ és $c_D(\infty)=0$.

2. Ha $k_1 \cdot c_A - k_{io} > 0$, $c_L(0) > c_D(0)$ és $k_{-1}/k_2 < 1$, akkor $c_L(\infty) = \text{állandó} > 0$ és $c_D(\infty) = 0$, vagyis bármilyen kis mértékben is különbözik L és D kezdeti koncentrációja, bizonyos idő után a reaktorban csak L és A marad.

A modellt a \mathcal{ZTA} programcsomag segítségével analizálva kitűnt, hogy a

$$\frac{d c_A}{d t} = -k_1 \cdot c_A \cdot (c_L + c_D) + k_{-1} \cdot (c_L^2 + c_D^2) + k_{io} \cdot (c_A^{\text{in}} - c_A) = 0 \quad (3.31)$$

feltételezés (amelyben c_A^{in} az A anyag koncentrációja a reaktorba betáplált anyagban) kényszerkapcsolatot hoz létre a c_L és c_D között, és ezt az ellenmondást eddig egyik szerző sem vette észre. A kényszerkapcsolat ellentmond azoknak a tulajdonságoknak, amelyeket ennek figyelembevétele nélkül vezettek le, pl. L és D kezdeti koncentrációja nem választható meg tetszőlegesen. Ezért a (3.29) és (3.30) alapján levezetett tulajdonságokat módosítottuk úgy, hogy figyelembe vettük (3.31) következményeit is. Az ellentmondás részletezését, a módosított tulajdonságokat, valamint a \mathcal{ZTA} programcsomaggal készített numerikus példákat közöltük [67], így ezeket nem részletezem, hanem a közleményt 3. függelékként csatolom az értekezéshez.

Összefoglalás

Értekezésemben a kinetikai mérések értékelésére kidolgozott két új értékelő eljárást ismertettem. Alapvető célom olyan módszerek kidolgozása volt, amelyek lehetővé teszik az egzotikus reakciókinetikai jelenségek *kvantitatív* leírását. Az új módszerek gyakorlati alkalmazása során bebizonyosodott, hogy használatuk nem korlátozódik az egzotikus kinetikai jelenségek leírására, hanem általánosan használhatók tetszőleges kinetikai mérések kiértékelésére, modellszámításokra, stb.

Az értekezés az általam kifejlesztett eljárások ismertetését és alkalmazásuk eredményeit tartalmazza, amelyek a következők:

1. Kifejlesztettem egy kinetikai paraméterbecslő programcsomagot, amellyel minden eddig felmerülő igényt sikerült kielégíteni. A programcsomaghoz teljes angol nyelvű dokumentációt készítettem. A program nyújtotta lehetőségeket — amelyek közül néhány egyedüli a kinetikában — az alábbiakban lehet összefoglalni:
 - a. Elsődleges mérési adatok illeszthetők, nemcsak a koncentráció – idő görbék.
 - b. Több kísérleti görbe együttes kezelése alaptulajdonság. Megoldott az eltérő típusú kísérletek együttes illesztése, így több kísérleti módszerrel is vizsgált rendszerben a kísérleti információk *együttesen* vehetők figyelembe.
 - c. A hiányzó adatokat a program korrekt módon kezeli, így a méréseket illetően nincs szükség semmilyen megszorításra (pl. ekvidisztáns időkből történő mérés, több görbe azonos időpontoknál tartalmazzon mért adatokat, stb.).
 - d. Abszolút, relatív és ortogonális eltérések minimalizálása is lehetséges.
 - e. A sebességi együtthatók, valamint a mért jelet befolyásoló egyéb paraméterek (pl. moláris abszorbanciák, holtidő, stb.) együttesen finomíthatók, és bármelyikük tetszőlegesen rögzíthető. A programcsomag olyan paramétereket is tud kezelni, amelyek illesztésének csak a kísérleti adatok egy részénél van értelme (mérési módszer és/vagy görbespecifikus adatok). A paraméterek

- közötti kapcsolatokat a felhasználó tetszőleges bonyolultságig definiálhatja.
- f. Az illesztési folyamat végig kontrollálható, minden részeredmény tárolható.
 - g. Gyors grafikus megjelenítés.
 - h. Tetszőleges nagyságú adatbázist tud kezelni, gyakorlatilag csak a használt számítógép memóriája és tárolókapacitása szab határt.
 - i. Minimális a számítógépigény (egy XT-n is fut), de a komolyabb eszköz előnyei is kihasználhatók.
 - j. A számítási sebesség optimalizált.
 - k. Programozási tudás nem *feltétlenül* szükséges, de bonyolultabb modellek esetén nagy előny, pl. a számított koncentráció – idő görbék transzformációit Pascal szintaxissal kell megadni. A programcsomag képességei nem abszolútak, így a felhasználó a programozási ismereteit kamatoztatni tudja.
 - l. A számítási folyamat bármikor megszakítható és újraindítható. Időigényes feladatok tetszőlegesen sok részletben lefuttathatók.
 - m. Egyszerűbb feladatok a menürendszer hatékonyságával és gyorsaságával oldhatók meg.
2. Új eljárásokat javasoltam a mátrixrang-analízis alkalmazására, amelyek figyelembe veszik a modern mérőrendszerekkel kapott adatbázisok speciális tulajdonságait. A használathoz szükséges programokat megírtam, ezek szabadon hozzáférhetőek. Az új eljárásokkal egyértelműen megállapítható a fényelnyelő részecskék száma, és a mátrixrang-analízist már a következő feladatok megoldására is használhatjuk:
- kiugróan hibás adatok kiszűrése,
 - adatszám tetszőleges csökkentése lényeges információ elvesztése nélkül és
 - ún. *maradékabszorbanancia görbék* számítása.
3. Szisztematikus kísérleti vizsgálatokat végeztem az alábbi reakciók kinetikájának felderítésére:
- hipoklórossav – klorit,

- hipoklórossav – klór-dioxid és
- aceton – jód

reakciók. A kísérleti adatokat az új adatértékelő eljárások segítségével dolgoztam fel, és mindegyik reakcióban olyan mechanizmust javasoltam, amely a *kísérleti hibák határain belül* leírja a mérési adatokat, amelyeket minden esetben majdnem teljes konverzióig mértünk.

4. Módosítottam a diffúzióállandók meghatározására kidolgozott rétegeződési módszert. Megoldottam a kísérletek során kapott fénytérülés görbe teljes leolvasását és a kísérleti adatok közötti összefüggéseket *elhanyagolások nélkül* vezettem le. Ezáltal a *teljes* fénytérülés görbe felhasználható a diffúzióállandó nemlineáris paraméterbecsléssel történő számításához.

A továbbfejlesztett rétegeződési módszerrel meghatároztam négy anyag (malonsav, nátrium-klorid, kálium-klorid és perklórsav) diffúzióállandóját vizes oldatban, 25 °C-on.

5. A butiraldehid aldolkondenzációjának kinetikai vizsgálatán keresztül bebizonyítottam, hogy van lehetőség az FT-IR készülék használatával is *kvantitatív* értékelésre is használható abszorbanciaadatok gyűjtésére. A mátrixrang-analízis új eljárásai a spektroszkópiai ismeretekkel együtt olyan információkat adnak a vizsgált reakcióról, amelyek jelentősen leszűkítik a lehetséges mechanizmusok körét.
6. Bebizonyítottam, hogy a kiralitás-erősítő modellek egyszerűsítésének irodalomban elfogadott módszere ellentmondásokhoz vezet. A programcsomag használatával és az egyszerűsítés elhagyásával pontosítottam a módosított Frank-modell tulajdonságaira kimondott tételeket.



Summary

Two procedures for evaluating kinetic measurements are presented in this dissertation. The main aim was to develop such methods which make possible *quantitative* description of exotic phenomena in the field of reaction kinetics. Practical application of the new algorithms has proven that their use is not restricted to describe the exotic kinetic phenomena only, but they can also be used for the evaluation of arbitrary kinetic measurements, model calculations, etc.

The dissertation includes the review of the newly developed procedures and some results of their applications. They are summarized in the followings:

1. A fully documented comprehensive program package has been developed for fitting parameters of chemical reaction mechanisms. The package has been able to solve every chemical problem came up until now. The possibilities of the program package—some of them are unique in the field of reaction kinetics—are the followings:
 - a. Besides concentration *vs.* time curves, primary measured data can also be fitted.
 - b. The most important feature of the package is that all the experimental curves can be handled together. Measured data from different experimental methods can also be taken into account simultaneously, so all the experimental information can be included in a single fitting procedure.
 - c. Missing data are correctly handled. There is no any restriction concerning the measurements, e.g., different curves can be measured at different time points, constant difference between the time points is not required, etc.
 - d. Minimization of either absolute, relative or orthogonal residuals is possible.
 - e. The rate constants and the other parameters influencing the measured signal (e.g., molar absorbances, dead time, etc.) can be refined together and any

of them can be fixed. The package is able to handle such parameters which influence only a part of the calculated curves (they are the parameters sensitive to the used methods and/or the curve in question). The mathematical relations between the parameters can be defined by the user in arbitrary complexity.

- f. The whole fitting procedure can be controlled and modified by the user and any kind of partial results can be stored.
 - g. Fast graphical representation of the curves are possible.
 - h. There is no restriction about the number of fitted data. The limit is only the size of built-in memory and/or storage devices.
 - i. There are minimal requirements for the configuration of the computer used (e.g., the package works on an IBM XT machine).
 - j. The speed of the calculation is optimized.
 - k. Programming knowledge is not necessary but it can be advantages in case of more complicated models, e.g., the transformation of the calculated concentration *vs.* time curves must be given with Pascal syntax. The ability of the program package are not absolute so the users are able to utilize their programming knowledge.
 - l. The computing process can be terminated and restarted at any time. It makes possible to carry out time consuming calculation in parts.
 - m. Single tasks can be accomplished with the speed and efficiency of menu driven programs.
2. New algorithms were proposed for the application of matrix rank analysis. They consider the special features of large experimental matrices collected with modern spectroscopic instruments. A program realizing the new algorithms has already been written and it is distributed freely. Besides the unambiguous determination of the number of independent absorbing species, the new procedure can also be used for
- removing erroneous data,

-
- decreasing the number of data without loss of essential experimental information and
 - calculating *residual absorbance curves*.

3. Systematic experimental investigations were carried out to find the mechanisms of the reactions between

- hypochlorous acid and chlorite,
- hypochlorous acid and chlorine dioxide,
- acetone and iodine.

The measured data were evaluated by the new methods. The finally proposed mechanism of all reactions is able to describe the experiments within the experimental error, even if all the experimental curves were measured until nearly complete conversion.

4. The well-known schlieren method for the determination of the diffusion constants has been modified. The relation between the primary measured light curve and the curvature of the path of light was deduced without any mathematical or physical simplification so the whole measured curve can be fitted, not only the minima of it as in case of the traditional method. By the help of the modified method, the diffusion constants of four compounds (malonic acid, NaCl, KCl, HClO₄) in water have been determined at 25°C.
5. It was proven through the kinetic investigation of the aldol condensation of butyric aldehyde that the modern FT-IR instruments are able to measure precise absorbance values for quantitative evaluation. The new algorithms of the matrix rank analysis together with the spectroscopic considerations are able to extract information to decrease the number of possible mechanisms considerably.
6. It was proven that the literally accepted methods for the simplification of Frank-type chiral amplification models lead to contradictions. Using the program package and omitting the simplification, modified properties were deduced for the Frank-type models.

Irodalomjegyzék

- [1] Nagypál, I.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.*, **90**, 6285 (1986).
- [2] Nagypál, I.; Epstein, I. R. *J. Chem. Phys.*, **89**, 6925 (1988).
- [3] Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, I. R. *International Conference on Dynamics of Exotic Phenomena in Chemistry*, Hajdúszoboszló, Hungary; Abstract, 237 (1989).
- [4] Beck, M. T.; Nagypál, I. *Chemistry of Complex Equilibria* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
- [5] Vajda, S. *Int. J. Syst. Sci.*, **14**, 1229 (1983).
- [6] Vajda, S.; Rabitz, H. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5265 (1994).
- [7] Vajda, S.; Valkó, P.; Turányi, T. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 55 (1985).
- [8] Turányi, T. *Computers & Chem.*, **18**, 45 (1994).
- [9] Leggett, D. J. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. Plenum Press, New York, 1987.
- [10] Hindmarsh, A. C. *Gear... Ordinary Differential Equation System Solver*. UCID-30001 rev. 3, Lawrence Livermore Laboratory, P.O.Box 808, Livermore, CA 94550, Dec. 1974.
- [11] Hindmarsh, A. C. *Linear Multistep Methods for Ordinary Differential Equations... Method Formulations, Stability, and the Methods of Nordsieck and Gear*. UCRL-51186 rev. 1, Lawrence Livermore Laboratory, P.O.Box 808, Livermore, CA 94550, March 1972.
- [12] Hindmarsh, A. C. *Construction of Mathematical Software, part III... The Control of Error in the Gear Package for Ordinary Differential Equations*. UCID-30050 part 3, Lawrence Livermore Laboratory, P.O.Box 808, Livermore, CA 94550, August 1972.
- [13] Byren, G. D.; Hindmarsh A. C. *J. Comp. Phys.* **70**, 1 (1987).
- [14] Shampine, L. F.; Davenport S. M.; Watts, H. A. *SIAM Review* **18** (1976).

- [15] Rutherford, A. *Elementary Chemical Reactor Analysis*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- [16] Denbigh, K. G.; Turner, J. C. R. *Chemical Reactor Theory*. Cambridge University Press, Cambridge, 1971.
- [17] Marquardt, D. W. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [18] Bard, Y. *Nonlinear Parameter Estimation*. Academic Press, New York, 1974.
- [19] *Scientist: Mathematical Modelling/Differential and Nonlinear Equations* MicroMath Scientific Software, Salt Lake City, 1993.
- [20] Grande C. M.; González, J. L. H.; Canedo M. M. A. *Computers Chem.* **20**, 167 (1996).
- [21] Fábíán, I.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **31**, 2144, (1992).
- [22] Adam, L. C.; Fábíán, I.; Suzuki K.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **31**, 3534, (1992).
- [23] Balla, J.; Bakac, A.; Espenson, J. H. *Organometallics* **13**, 1073, (1994).
- [24] Sipos-Nagy, G.; Dombi, A. *Ozone Sci. Eng.* **18**, 141, (1996).
- [25] Sipos-Nagy, G.; Horváth, D.; Dombi, A. *Ozone Sci. Eng.* **18**, 159, (1996).
- [26] Lengyel, I.; Li, J.; Kustin, K.; Epstein I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3708, (1996).
- [27] Molnár, P.; Körtvélyesi, T.; Matus, Z.; Szabolcs, J. *J. Chem. Res(S)* 121, (1997).
- [28] Newman, L.; Hume, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4571 (1957).
- [29] Wallace, R. M. *J. Phys. Chem.* **64**, 899 (1960).
- [30] Ainsworth, S. *J. Phys. Chem.* **65**, 1968 (1961).
- [31] Wallace, R. M.; Katz, S. M. *J. Phys. Chem.* **68**, 3890 (1964).
- [32] Hugus, Z. Z.; El-Awady, A. A. *J. Phys. Chem.* **75**, 2954 (1971).
- [33] Malinowski, E. R.; Howery, D. G. *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley & Sons Ltd.: New York, 1980.
- [34] Orbán, M.; DeKepper, P.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **86**, 431 (1982).
- [35] Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.* **86**, 3907 (1982).
- [36] Maselko, J.; Epstein, I. R. *J. Chem. Phys.* **80**, 3175 (1984).
- [37] Nagypál, I.; Bazsa, G.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3635 (1986).

- [38] Castets, V.; Dulos, E.; Boissonade, J.; DeKepper, P. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2953 (1990).
- [39] Peintler, G.; Nagypál, I.; Epstein, R. I. *J. Phys. Chem.* **94**, 2954 (1990).
- [40] Gordon, G. *Stabilized Chlorine Dioxide Solution Containing a Chloride and Process of Making and Using Same*.
U.S. Patent: 3 585 147 (International Dioxide, Inc., 1971).
- [41] Eigen, M.; Kustin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1355, (1962).
- [42] Emmenegger, F.; Gordon, G. *Inorg. Chem.* **6**, 633, (1967).
- [43] Roth, W. A. *Z. Phys. Chem.* **145**, 289 (1929).
- [44] Beach M. W.; Margerum D. W. *Inorg. Chem.* **29**, 1225 (1990).
- [45] Swain, C. G.; Crist D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3195 (1972).
- [46] White, J. F.; Taylor, M. C.; Vincent, J. P. *Ind. End. Chem.* **34**, 782, (1942).
- [47] Dodgen, H.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2501, (1949).
- [48] Burghardt, S. I. *Northw. Sci.* **25**, 137, (1954).
- [49] Flis, I. E.; Mishchenko, K. P.; Salnis K. Y. *Zh. Neorg. Khim.* **32**, 284, (1959).
- [50] Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1982.
- [51] Kirk, R. E.; Othmer, D. F. in *Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. White J. F., p696; Interscience: New York, 1992.
- [52] Csorba, Cs.; Nemes, P. *Az aceton jódozása, mint frontreakció*, tudományos diákköri dolgozat, Szeged, JATE FKT, 1995.
- [53] Nemes, P. *A ketonok jódozása, mint frontreakciók*, diplomamunka, Szeged, JATE FKT, 1995.
- [54] Dawson, H. M.; Leslie, M. S. *J. Chem. Soc.* **96**, 1860 (1909).
- [55] Toullec, J; Dubois, J. E. *Tetrahedron* **29**, 2851 (1973).
- [56] Toullec, J; Dubois, J. E. *Tetrahedron* **29**, 2859 (1973).
- [57] Dewel, G.; Borckmans, P.; DeWit, A.; Rudovics, B.; Perraud, J. J.; Dulos, E.; Boissonade, J.; DeKepper, P. *Physica A.* **213**, 181 (1995).
- [58] Geddes, A. L. "Determination of diffusivity" in *Physical Methods of Organic Chemistry* Vol. 1, ed. Weissberger A., Interscience Publishers, Inc., New York, 1949.



-
- [59] Erdey-Grúz, T.; Prosz, J. *Fizikai-kémiai praktikum*, 1. kötet, 236. old., Tankönykiadó, Budapest, 1965.
- [60] Johnson, P. A.; Babb, A. L. *Chem. Rev.* **56**, 387 (1956).
- [61] Mutual diffusion coefficients in aqueous electrolyte solutions, Technical Report, *Pure & Appl. Chem.* **65**, 2614 (1993).
- [62] Bulmer, J. T.; Shurwell, H. F. *J. Phys. Chem.*, **77**, 256 (1973).
- [63] Jordán S. *Az infravörös tartomány kinetikai alkalmazhatósága. Az aldolkondenzáció vizsgálata*, diplomadolgozat, Szeged, JATE FKT, 1997.
- [64] Frank, F. C. *BioChim. Biophys. Acta*, **11**, 459 (1953).
- [65] Gutman, I.; Todorović, D. *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 62 (1992).
- [66] Gutman, I.; Todorović, D.; Vučković, M. *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 447 (1993).
- [67] Gutman, I.; Peintler, G.; Nagypál, I. *React. Kinet. Katal. Lett.*, **53**, 353 (1994).

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt témavezetőmet, dr. Nagypál Istvánt illeti köszönet. Amellett, hogy Tőle tanultam a legtöbbet szakmai gondolkozásmódban és igényességben, abban is példát adott, hogyan kell tanítani és hogyan bánjak tisztességesen az emberekkel. Kapcsolatunk során megértéssel és szívós türelemmel állt hozzá még a céltalan vagy félrevezető cselekedeteimhez is. A legnagyobb köszönettel azonban azért tartozom, mert közös munkánk több, mint tíz éve alatt témavezetőm mindig az én szakmai és emberi előrehaladásomat tekintette elsődlegesnek, soha nem a saját előrejutását.

Témavezetőm mellett dr. Fábián Istvántól tanultam a legtöbbet, főleg a kutatás mindennapjaiban. Prof. Irving R. Epstein közel két év gondtalan kutatás lehetőségét biztosította számomra. Ez idő alatt sok olyan ötlet és munka született meg, amely része az értekezésnek. Köszönöm kettőjük segítségét.

Az értekezésben tárgyalt kísérleti és számítási munkákban számos kolléga, diploma- és projektmunkát készítő hallgató vett részt: Csorba Csaba, Horváth Szilárd, Jancsó Attila, Jordán Sándor, Kardos Andrea és Rudovics Beáta. Most van alkalmam megköszönni munkájukat és lelkiismeretes hozzáállásukat. Az új számítási módszerek tesztelésében és finomításában felhasználtam még Horváth K. Attila, Jakab Éva és Nagy Andrea mérési eredményeit, utoljára Nekik mondok köszönetet.