

mgr Mikołaj Jędrusiak

Pracownia Elektroanalizy Chemicznej

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

Eksperymentalne i modelowe badanie dynamicznych niestabilności w reakcjach chemicznych z udziałem nadtlenu wodoru

Promotor: prof. dr hab. Marek Orlik

Pierwsze przewidywania dotyczące istnienia homogenicznych procesów chemicznych o charakterze oscylacyjnym pojawiły się już na początku XX wieku. Eksperymentalne dowody znaleziono jednak dopiero w latach 50-tych (reakcja Bielousowa-Żabotyńskiego), co było dla chemików zaskoczeniem. Mimo że już wcześniej biologowie, zajmujący się teoretycznymi aspektami dynamiki populacji organizmów żywych (Lotka, Volterra) zaproponowali modele opisujące oscylacyjne zmiany liczebności populacji organizmów żywych, powszechny był pogląd, że analogiczne zjawiska nie mogą mieć miejsca w przypadku homogenicznych reakcji chemicznych. Oscylacyjne zmiany stężenia reagentów w czasie były bowiem niemożliwe do pogodzenia z ówczesnym, zachowawczym, rozumieniem II zasady termodynamiki. Kluczowe dla zrozumienia dynamiki nowoodkrytych reakcji oscylacyjnych były rozważania poświęcone układom dalekim od równowagi, w których mogą pojawiać się przejściowe uporządkowania, o ile towarzyszy temu odpowiednio wysoka produkcja entropii. W konsekwencji przeformułowaniu uległo kilka podstawowych paradygmatów nauki, w tym rozumienie II zasady termodynamiki. Za stworzenie teorii termodynamiki nierównowagowej układów nieodwracalnych i wyjaśnienie mechanizmu powstawania struktur dyssypatywnych, Ilya Prigogine został uhonorowany w 1977 roku Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii.

Celem mojej pracy doktorskiej było badanie przejawów tego typu dynamicznych niestabilności w rzeczywistych układach chemicznych, zarówno na drodze eksperymetalnej jak i modelowań numerycznych. Pod pojęciem dynamicznej niestabilności należy tu rozumieć zjawiska, które nie wykazują dążności do pewnego ustalonego, stabilnego w funkcji czasu, pojedynczego stanu stacjonarnego. W tym sensie za niestabilność dynamiczną można uznać także stabilne oscylacje, tzn. asymptotycznie osiągnące ustaloną w czasie charakterystykę (amplitudę i okres). Ze względu na II zasadę termodynamiki, zjawiska dynamicznej niestabilności, którym towarzyszy obniżanie entropii,

muszą być związane z dyssypacją energii, a zatem mogą występować w układzie zamkniętym jedynie przejściowo, do momentu osiągnięcia przezeń stanu równowagi termodynamicznej.

Na przykładzie reakcji w układach $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaSCN} - \text{NaOH} - \text{CuSO}_4$ i $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ badałem takie dynamiczne zjawiska, jak oscylacyjny przebieg reakcji, powstawanie indukowanych struktur czasoprzestrzennych oraz przesunięcia w fazie odpowiedzi różnych elektrod wskaźnikowych.

Badania rozpocząłem od skonstruowania odpowiednio uproszczonego modelu kinetycznego reakcji oscylującej w układzie $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaSCN} - \text{NaOH} - \text{CuSO}_4$. W tym celu przeanalizowałem w dostępne w literaturze bardziej złożone modele tej reakcji. Następnie dla modelu skonstruowanego wcześniej w naszym zespole badawczym, a uwzględniającego 9 zmiennych dynamicznych (stężeń produktów przejściowych), przedstawiłem sposób jego dalszego uproszczenia do postaci uwzględniające stężenia 5 zmiennych. Poprawność otrzymanego uproszczonego modelu zbadałem wykonując zarówno obliczenia numeryczne, jak i stosowne eksperymenty. Symulacje numeryczne wykazały zadowalającą zgodność dynamiki modelu o 5 formach przejściowych z tą wykazywaną przez model 9-zmienny. Dodatkowym argumentem za poprawną konstrukcją uproszczonego modelu było wykazanie, że wykazuje on obserwowaną także w badaniach eksperymentalnych (w układzie nieprzepływowym) sigmoidalną zależność amplitudy oscylacji od całkowitego stężenia katalizatora - CuSO_4 .

Następnym etapem upraszczania modelowego oscylacyjnego mechanizmu reakcji w układzie $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaSCN} - \text{NaOH} - \text{CuSO}_4$ było skonstruowanie tak zwanego „minimalnego oscylatora” rozpatrywanego procesu. Minimalnym oscylatorem jest taki model kinetyczny, który wyjaśnia sam rdzeń mechanizmu reakcji, odpowiedzialnego za jej oscylacyjne zachowanie, zaniedbując procesy nieistotne dla takiej dynamiki. Takie postępowanie jest typowe dla badań nad układami wykazującymi nieliniową dynamikę, w których obiektem analizy jest przede wszystkim jakościowy charakter dynamicznych niestabilności. W tym celu przeprowadziłem dalszą formalną redukcję otrzymanego wcześniej modelu kinetycznego do postaci zawierającej tylko trzy produkty przejściowe, opisanej trzema równaniami kinetycznymi. Sprowadziłem te równania do postaci bezwymiarowej, co pozwoliło na dalszą redukcję liczby parametrów decydujących o dynamice układu. Tak skonstruowany model pozwolił na jakościowe odtworzenie przebiegu oscylacji obserwowanych w eksperymencie chemicznym. Znaczna redukcja liczby produktów przejściowych ograniczyła oczywiście zgodność charakterystyki oscylacji z obserwowaną w doświadczeniu, ale model ten pozwolił wskazać zasadnicze źródło powstawania oscylacji stężeń w badanym układzie. Przedstawiony przeze mnie układ może zatem być nazwany minimalnym układem oscylacyjnym badanej reakcji.

Oscylacyjne zmiany stężeń różnych produktów przejściowych są na ogół przesunięte w fazie. Dlatego w dalszych badaniach analizowałem zaobserwowane przeze mnie zjawisko rozsunięcia w fazie

odpowiedzi różnych elektrod wskaźnikowych, zastosowanych do monitorowania dynamiki reakcji oscylacyjnej w układzie $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$, prowadzonej w termostатовanym reaktorze przepływowym. Zastosowanie reaktora przepływowego jest niezbędne, gdyż reakcja ta nie wykazuje zachowania oscylacyjnego w układzie nieprzepływowym. Zaobserwowałem, że ekstrema potencjałów elektrod: platynowej, pH i jonoselektywnej względem Cu^{2+} (Cu-ISE) są nieco przesunięte w fazie. Za ilościową miarę tego zjawiska przyjąłem to przesunięcie, znormalizowane do okresu oscylacji. Wyzaczyłem eksperymentalnie zależność tak zdefiniowanego przesunięcia od różnych czynników (w tym – stężeń poszczególnych substratów reakcji). Ze względu na to, że literaturowy model oscylacji w tym procesie nie uwzględniał obserwowanej eksperymentalnie dynamiki stężenia jonów miedzi, rozszerzyłem go o stosowne etapy, co pozwoliło półilościowo odtworzyć obserwowane odpowiedzi różnych elektrod wskaźnikowych, w tym Cu-ISE. Ponadto rozszerzony przeze mnie model pozwolił opisać oscylacyjne zmiany o potencjału elektrody platynowej dzięki zinterpretowaniu go jako potencjału mieszanego. Półilościowo oddana została także obserwowana w doświadczeniu pseudo – paraboliczna zależność przesunięcia fazowego od parametru przepływu w reaktorze przepływowym. Przeprowadzone badania wskazały na użyteczność prowadzenia pomiarów kinetycznych z użyciem więcej niż jednej elektrody wskaźnikowej, co w połączeniu z analizą ujawniających się wtedy przesunięć fazowych pozwala doprecyzować mechanizm procesów składających się na reakcję oscylacyjną.

Opisane powyżej badania dotyczyły dynamicznych niestabilności w układach z mieszaniem, homogenicznych, w których nie mogły rozwinąć się dyssypatywne struktury czasowo-przestrzenne. Ich tworzenie w reaktorze bez mieszania, w układzie $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ było przedmiotem ostatniego etapu moich badań. Prowadząc tę reakcję w izotermicznym układzie cienkowarstwowym bez mieszania, w obecności wskaźnika pH lub barwnika redoks, nie obserwuje się powstawania żadnych barwnych struktur. W celu ich wygenerowania zastosowałem wymuszony z zewnątrz przestrzenny rozkład temperatury w roztworze. W pseudo – jednowymiarowym reaktorze, w obecności błękitu tymolowego jako wskaźnika pH, otrzymałem barwną strukturę przestrzenną o charakterze wędrującego frontu lokalnie podwyższonego pH. Projektując ten eksperyment, za czynnik kluczowy dla powstawania tej struktury uznałem zależność od temperatury zarówno okresu indukcji reakcji (rozumianego jako czas upływający od zmieszania reagentów do momentu pierwszej zmiany pH), jak i czasu trwania tej fazy podwyższonego pH. Ilościową analizę tych zależności wykonałem w oddzielnych eksperymentach przeprowadzonych w termostатовanym reaktorze z mieszaniem, co pozwoliło także na wyznaczenie kluczowej dla dalszej analizy teoretycznej, formalnej energii aktywacji tej reakcji. Na tej podstawie rozszerzyłem literaturowy, izotermiczny model reakcji o oparte na równaniu Arrheniusa sprzężenie termokinetyczne, które wprowadzone do modelu kinetycznego pozwoliło na numeryczne odzwierciedlenie powstawania i postępu frontu pH, półilościowo zgodne z wynikami eksperymentalnymi. W toku dalszych badań wykazałem także, że niektóre efekty, jak np. zjawisko

molekularnej dyfuzji można zaniedbać, ponieważ zasadnicze znaczenie dla powstawania opisanego frontu falowego ma zależność kinetyki zmian pH roztworu od lokalnej temperatury o quasi-stacjonarnym rozkładzie przestrzennym. Założenie to może być spełnione także dla innych układach o analogicznym termokinetycznym mechanizmie powstawania struktur czasowo-przestrzennych, co było dotychczas dyskutowane w literaturze jedynie w niewielkim stopniu.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań zostały opublikowane w czterech oryginalnych publikacjach naukowych, oraz zaprezentowane w formie wystąpień ustnych na kilku krajowych konferencjach.