

Hasonló értékű sebességi együtthatók meghatározása lineáris és nemlineáris időfelbontásos adatok elemzésével

Determination of Comparable Rate Coefficients by Linear and Non-Linear Analysis of Time-Resolved Data

Determinarea constantelor de viteză cu valori comparabile prin analiza liniară și neliniară a datelor dependente de timp

SABOU Dana-Maria, CSAVDÁRI Alexandra Ana*

*Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Arany János utca 11, 400028 Kolozsvár, Románia;
E-mail: acsavdari@chem.ubbcluj.ro

ABSTRACT

For multi-stage reactions, the rate coefficients of each stage need to be determined, if any further kinetic or mechanistic conclusions are to be drawn. In the quite fast redox reaction between thiolactic acid (reductant) and HCrO_4^- (oxidant), two consecutive stages of comparable rates were observable, by using absorbance measurements at 420 nm. The applicable mathematical model contains five parameters with physical meaning, three of which unknown (the two apparent rate coefficients ($k_{\text{obs}1}$ and $k_{\text{obs}2}$) and the molar absorptivity of the intermediate ϵ_i), while the other two (the molar absorptivities of the reactant (HCrO_4^-) – ϵ_R – and the Cr(III) product – ϵ_P) assessable otherwise. The rate coefficients were determined by subjecting the time-resolved experimental curves, manipulated according to the mathematical model, to either a linear treatment applied to sequences of the curve (Method **A**), or to a non-linear analysis of the whole curve (Method **B**), in two variants: by fitting individual curves to obtain unrestricted outcome values for the $k_{\text{obs}1}$, $k_{\text{obs}2}$ and ϵ_i (Method **B1**), or by fitting together groups of curves pertaining to different sets of experimental conditions, with the restraint that the fitted value of ϵ_i should be identical for all the curves in the group (Method **B2**). By either method, the values for the two rate constants were found to be different from each other by only a factor of two or less. By comparison, the results of the Methods **A** and **B1** were similar enough. This shows that the linear treatment of the data, considered reliable chiefly for such consecutive processes in which the second stage is much slower than the first (by a factor of five or more), can provide satisfactory results if the values of the two constants are closer still. The results of Method **B2** showed a slight bias, always ending up with higher $k_{1\text{obs}}/k_{2\text{obs}}$ ratios for the higher concentrated reaction mixtures, while achieving even subunitary ratios for the lowest concentrated ones. For batch measurements of a quite fast two-stage process like the one studied, certain experimental errors due to the mixing are to be expected, in which case, imposing an identical value for ϵ_i may not be the best course of action.

Key words: kinetics, rate coefficients, linear and non-linear data analysis.

ÖSSZEFOGLALÓ

Egy több lépésben lejátszódó reakció esetében bármely kinetikai vagy reakció mechanizmus elemzéséhez szükséges az egyéni sebességi együtthatók ismerete. A tiotejsav (redukáló) és HCrO_4^- (oxidáns) közötti aránylag gyors redox folyamatban 420 nm hullámhossznál történő abszorbanciás mérés által két hasonló sebességű, egymást követő lépés figyelhető meg. A folyamatot leíró matematikai modell öt paramétert tartalmaz, amelyekből három ismeretlen: a két kísérleti sebességi állandó ($k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$) és a köztitermék ϵ_i moláris abszoptivitás értéke. A másik kettő, a reagens (HCrO_4^-) és a termék Cr(III) ϵ_R illetve ϵ_P moláris abszorptivitás értéke meghatározható más módszerekkel. A sebességi együtthatók meghatározása időfelbontásos kísérleti adatokon alapul, a már említett matematikai modell felhasználásával. Az **A** Módszer a kísérleti görbe egyes szekvenciáinak lineáris kezelésére épül. A **B** Módszer nem-lineáris kezelésnek veti alá a teljes kísérleti görbét két variánsban: egyéni görbékét társít a modellhez, amikor korlátlan értékű $k_{\text{kis}1}$, $k_{\text{kis}2}$ és ϵ_i értékek keletkeznek (**B1** Módszer), vagy a görbék csoportjait elemzi olyan korlátozással, hogy a kapott ϵ_i értéke minden esetben azonos legyen (**B2** Módszer). Bármelyik módszert használjuk is, a két sebességi állandó értéke hasonló, és egy kettő vagy annál kisebb szorzó külön-

bözteti meg őket egymástól. Az A és B1 Módszerek hasonló eredményekhez vezettek. Ez azt bizonyítja, hogy a lineáris adatkezelés megbízható és jó számított értékekhez vezet, ha két egymást követő lépésben a második lassúbb, de nem feltétlenül legalább ötször kisebb együtthatóval. A B2 Módszer eredményei enyhe elhajlást mutatnak: a $k_{\text{kis1}}/k_{\text{kis2}}$ értékek nagyobbak voltak koncentráltabb reakció elegyek esetében, és hígítással értékük akár az egységnyi arányszám alá is csökkent. Mivel gyors reakciók batch méréseinek tanulmányozása esetében a reagensek bekeverési időtartama miatt várhatóak kísérleti eltérések, az azonos ε_i értékre korlátozás lehet a számított eltérések oka.

Kulcsszavak: reakció kinetika, sebességi együtthatók, lineáris és nem-lineáris adatelemzés.

1. BEVEZETŐ

A reakció kinetikában a nyers adatok sok esetben olyan kísérleti görbék, amelyek a reakciós vegyület egy mérhető fizikai tulajdonságának időbeni változását írják le. Jó esetben ez a tulajdonság a reakció egyik összetevőjéhez kapcsolódik, legyen az a reagens vagy a köztermék (ha a folyamat több lépésben megy végbe), de ugyanolyan gyakran előfordulhat az is, hogy ez a mérhető tulajdonság a reakcióban részt vevő két vagy több szereplőhöz is kötődik.

Míg a kísérleti görbe formája leírja az azt alakító elemek koncentráció változásait, a reakció pillanatnyi sebességét csak azon elemek koncentrációjának mértékében létrejövő változások alakítják, amelyek egy adott ponton a reagens szerepét játsszák.

Ha a folyamatban több reagens is részt vesz, az adatok értelmezése nagymértékben leegyszerűsödik, ha elővigyázatosságból számolunk azzal, hogy a reakciósebesség mérhető változásai csak az egyik reagens koncentrációja változásának tulajdoníthatóak. Ezt a célt úgy érhetjük el, ha a többi reagenst nagy mennyiségben hozzáadjuk (tízszeres vagy annál nagyobb adagban), s mindeközben, míg az alacsony koncentrációjú reagens (amelyet sebességkorlátozó reakciópartnernek is nevezünk) elhasználódik, a többi koncentrációja alig változik, így a reakció sebességére gyakorolt hatása lényegében állandó a kísérlet teljes időtartama alatt.

Az ilyen feltételek mellett végrehajtott kísérlet az ún. kísérleti (megfigyelhető) paraméterek segítségével írható le, ti. a kísérleti sebességi állandóval (amely a „valós” sebességi állandó és a feleslegként jelen levő reagens koncentrációja közötti szorzat, melyek mindegyike a reakció rendjének megfelelő hatványon jelenik meg) és a kísérleti reakció rendjével (amely az a hatvány lesz, amelyre a sebességkorlátozó reagenst emeljük).

Egy kétlépcsős folyamatban, ilyen leegyszerűsítő feltételnek megfelelően a reakció ily módon vázolható fel:



ahol R, I és P a reagenst, közterméket és végterméket jelzi, a k_{kis1} és k_{kis2} pedig a kísérleti sebességi állandókat.

Ahhoz, hogy bármilyen további kinetikai és mechanikai következtetést vonjunk le, előbb ezeket a kísérleti sebességi állandókat kell meghatározni. Ehhez egy olyan matematikai modellre (egyenletre) van szükség, amely megfelelő módon írja le a folyamatot, amelyet aztán az adatokra alkalmazhatunk azért, hogy kiszámítsuk az ismeretlen mennyiségeket. A klasszikus módszer, ti. hogy az egyenletet lineáris formára hozzuk, néhány korlátozott esetben érvényes volt. Tudjuk, hogy ez a módszer akkor vezetett igazán eredményre, amikor a második sebességi állandó sokkal kisebb, mint az első [1]; általában, ha a két állandó közötti arány öt, az már elégséges. Ebben az esetben lehetőség nyílik a két sebességi állandó illetve a további esetleg ismeretlen paraméterek egyidejű meghatározására.

Ennél korszerűbb megközelítés a teljes kísérleti görbe nem-lineáris illesztése, egy választott egyenlet segítségével.

Mindkét módszert használták már a króm(VI) és tiotejsav (RSH) vizes perklórsav oldatban végbemenő reakciós kísérleti adatainak elemzésére. Összességében ez egy elég gyorsan végbemenő többlépcsős folyamat, amelyből jól kivehető és nyomon követhető két hasonló reakciósebességű, egymás utáni folyamat szekvenciája. Ennek eredményeit tárgyalja az alábbi tanulmány, amely arra törekszik, hogy az ilyen jellegű kísérleti rendszerek adatainak elemzésére egy jobb módszert dolgozzon ki.

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A használt reagensek mindegyike analitikai minőségű tisztaságúak voltak, és a beszerzésnek megfelelően használtuk fel ($K_2Cr_2O_7$ – Merck, 2-mercaptopropionsav– Aldrich, $HClO_4$ és $NaClO_4 \cdot H_2O$ – Fluka). Az oldatokat deionizált és négyszeresen desztillált vízzel készítettük.

A króm(VI) és tiotejsav közötti reakciót akvatikus perklórsav oldatban monitorizáltuk. A sebességkorlátozó reakciópartner a Cr(VI) volt, amelynek koncentrációja mindvégig $6,67 \cdot 10^{-5}$ M maradt. A H^+ és RSH egyaránt nagy koncentrációban volt jelen a kísérlet során, a H^+ $3 \cdot 10^{-3}$ M és 10^{-1} M, míg az RSH $1,33 \cdot 10^{-3}$ és $8 \cdot 10^{-3}$ M közötti mennyiségben. Ilyen savassági és Cr(VI) koncentráció feltétel mellett gyakorlatilag az oldat minden Cr(VI) eleme $HCrO_4^-$ anion formában volt jelen [2, 3].

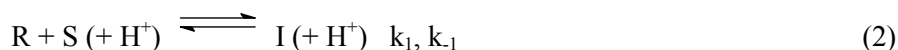
A szakaszos méréseket ellenőrzött hőmérsékleti feltételek ($293 \pm 0,1$ K) és ionerősség (0,5 M, $NaClO_4$) mellett hajtottuk végre.

A folyamatot spektrofotométer segítségével követtük nyomon, 420 nm-en mértük a teljes abszorbancia időbeni változásait, 5 cm-es optikai úthosszúságú kvarc küvettát használva.

3. EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁS

A króm (VI) és tiotejsav akvatikus perklórsavas oldatban végbemenő reakciója tanulmányozásának célja az volt, hogy megfejtjük a folyamat kinetikáját és mechanizmusát. Az előzetes kutatási eredmények az alábbi következtetésekre vezettek: 1) a reakció látszólag többlépcsős, amelyből kettő spektrofotométer segítségével világosan elkülöníthető; 2) a teljes folyamat meglehetősen gyorsan ment végbe. A kezdeti reakciósebességből nyert, a köztitermék felépítésére (a k_1 által irányított lépés) vonatkozó néhány kinetikai információról (amelyet megállított áramlásos módszerrel és spektrofotometriával nyertünk) már korábban beszámoltunk [4]. Ennek a korábbi tanulmánynak egyik eredménye az volt, hogy minden további mérést lehetőleg egy alacsonyabb koncentrációjú Cr(VI) vegyületben kell végrehajtani. Így tehát a teljes folyamat lehetőség szerinti lassítása, illetve egy hosszabb optikai úthossz alkalmazása iránti igény értelemszerűen a szakaszos mérésekre irányította figyelmünket. Mindazonáltal a reakció meglehetősen gyors maradt, s az elérhető feltételek tartományában néhány percen belül lezárult.

A teljes folyamat modelljét a következőképpen írhatjuk fel:

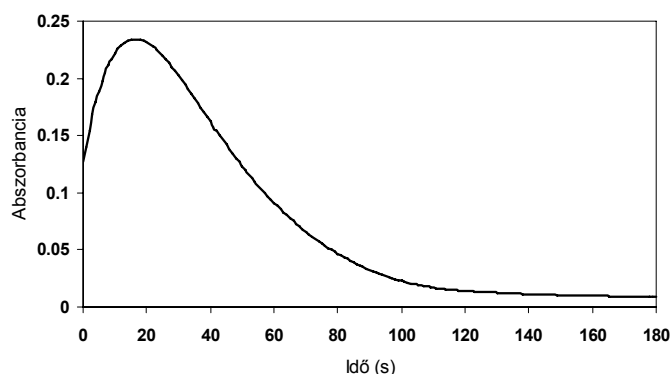


ahol $R = HCrO_4^-$, $S = RSH$, és I a köztitermék, amely feltételezhetően ugyancsak egy Cr(VI) anyagfajta (ti. a $HCrO_4^-$ és tiotejsav közötti komplex kondenzáció)[5-7].

A zárójel H^+ esetében arra utal, hogy ez az anyag katalizálhatja vagy sem a reakciófolyamat két vizsgált lépését. Hasonlóképpen, az S szubsztrátum is részt vehet a második lépésben, de ki is maradhat abból.

Ahogy a 2. fejezetben szó volt róla, a kísérleteket bőséges RSH és hidrogén ionkoncentráció mellett hajtottuk végre, mely feltételek célja az volt, hogy az így nyert adatok kezelését egyszerűsítse. Ebben az esetben a reakcióra nagyban leegyszerűsödik, s egy, az (1) egyenlethez hasonló folyamatsorozattá válik.

A reakció folyamatát végig 420 nm-en monitorizáltuk. Ez a hullámhossz megfelel a köztitermék maximális adszorpciójának. Ennek a kinetikai görbének a kétfázisos jellege egyértelműen mutatja a két egymást követő folyamat jelenlétét (a köztitermék felhalmozódása és bomlása). A görbe alakjából arra is következtethetünk, hogy nagyjából hasonló sebességű folyamatokról van szó.



1. ábra

Kísérleti kinetikai görbe 420 nm-en;

$[RSH] = 1,33 \cdot 10^{-3}$ M, $[Cr(VI)]_0 = 6,67 \cdot 10^{-5}$ M, $[H^+] = 3,16 \cdot 10^{-2}$ M, $\mu = 0,5$ M, $T = 293$ K.

Ha alaposan megvizsgáljuk a felvételeket, a folyamat vége felé egy exponenciális viselkedést láthatunk, ami azt sugallja, hogy a második lépés látszólagosan elsőrendű. Ebben az esetben ezt a rendet a köztiterméknek kell tulajdonítani. Ha ezt az elsőrendű reakciót feltételezzük a HCrO_4^- első stádiumában is, az (1) egyenlet két látszólag elsőrendű reakciót ír le, mindkét mértékegysége s^{-1} .

Másképpen, bár 420 nm-en a fő abszorbens anyag a köztitermék, a teljes abszorbanciához a reagens (HCrO_4^-) és kisebb mértékben a végtermék Cr(III) is hozzájárul. Tehát a mért változásokat figyelembe vevő megfelelő matematikai modell a következő egyenlettel írható le (4):

$$A - A_\infty = [R]_0 l \left\{ \varepsilon_R + \frac{k_{\text{kis}2} \varepsilon_P - k_{\text{kis}1} \varepsilon_I}{k_{\text{kis}1} - k_{\text{kis}2}} \right\} e^{-k_{\text{kis}1} t} + [R]_0 l \left\{ \frac{k_{\text{kis}1} (\varepsilon_I - \varepsilon_P)}{k_{\text{kis}1} - k_{\text{kis}2}} \right\} e^{-k_{\text{kis}2} t} \quad (4)$$

ahol A és A_∞ a pillanatnyi és végleges abszorbanciát jelölik, l a küvetta optikai úthossza, ε_R , ε_I , és ε_P az R reagens, I köztitermék és P végtermék moláris abszorpciós képességei. Ez az egyenlet arra is alkalmazható, hogy meghatározzuk a két látszólagos első-rendű sebességi állandót, $k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$.

3.1. A Módszer: Lineáris regresszió a reakció bizonyos stádiumaiban

Említettük már, hogy az egyenlet manipulálásának klasszikus módja a kísérleti görbe bizonyos szakaszainak linearizálása. Ez a módszer általában jól alkalmazható ott, ahol teljesül a $k_{\text{kis}1} > 5 k_{\text{kis}2}$ feltétel [1], mert ebben az esetben a két stádium jól elkülönül egymástól. Ennek ellenére ezt a módszert meglehetősen jó eredménnyel használták olyan sebességi állandóknál is, ahol az arány 2 körül volt [8].

Mindenesetre a (4) egyenletet egyszerűbb formára hozhatjuk akkor, ha csoportosítjuk az állandókat minden exponenciális kifejezés esetén, amint az (5) egyenletben látjuk:

$$A - A_\infty = \gamma_1 e^{-k_{\text{kis}1} t} + \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t} \quad (5)$$

A reakció hosszú idejére az első exponenciális kifejezés eltűnik és csak a második lépés halad tovább. Tehát az egyszerűsített egyenlet (6) érvényesül,

$$A - A_\infty = \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t} \quad (6)$$

és a lineáris logaritmikus formából meghatározható $k_{\text{kis}2}$ és γ_2 (7. egyenlet).

$$\ln(A - A_\infty) = \ln \gamma_2 - k_{\text{kis}2} t \quad (7)$$

A folyamat kezdetén, ahol a köztitermék kialakulása van előtérben, felírható egy másik egyenlet (8. egyenlet):

$$A - A_\infty - \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t} = \gamma_1 e^{-k_{\text{kis}1} t} \quad (8)$$

amely lineáris formában (9. egyenlet) lehetővé teszi γ_1 és $k_{\text{kis}1}$ meghatározását.

$$\ln(A - A_\infty - \gamma_2 e^{-k_{\text{kis}2} t}) = \ln \gamma_1 - k_{\text{kis}1} t \quad (9)$$

Az adatokat a Microsoft Excel segítségével összesítettük, s ezzel állítottuk össze az egyszerű lineáris regressziókat is. Hosszabb időtávon (a kísérlet több mint 90% után) a viselkedés lineáris volt, R^2 0.9925 és 0.9990 közötti értéket vett fel. A (9) egyenlet ábrázolása ugyancsak lineáris volt ($R^2 \in [0.9911; 0.9999]$) a keverés utáni rövid időn belül. A görbe kezdetén egy-három pontot olykor figyelmen kívül kellett hagyni. Az a tény, hogy ezek a pontok vonalon kívül estek, a keverési hibának tulajdonítható.

3.2. B Módszer: Nemlineáris regresszió

Ez a módszer a két állandó relatív arányaitól függetlenül használható, noha nagyobb arányok esetén jutunk jobb eredményhez.

Az érintetlen kísérleti görbéket egy olyan egyenletnek feleltettük meg, amelyek ugyanabból a kinetikai értelmű matematikai modelltől vezethetők le (4. egyenlet). Ennek érdekében, az (5) egyenletet az alábbi formában írtuk fel, amely megfelel a használt szoftver elvárásainak:

$$Y = F_1 \cdot e^{(-k_{\text{kis}1}(X+X_0))} + F_2 \cdot e^{(-k_{\text{kis}2}(X+X_0))} + Y_0 \quad (10)$$

ahol

$$F_1 = 0.0003335 \left(\varepsilon_R - \frac{\varepsilon_I \cdot k_{kis1}}{k_{kis1} - k_{kis2}} + \frac{\varepsilon_P \cdot k_{kis2}}{k_{kis1} - k_{kis2}} \right) \quad (11),$$

$$F_2 = 0.0003335 \cdot k_{kis1} \left(\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_P}{k_{kis1} - k_{kis2}} \right) \quad (12)$$

és $Y = A$ (abszorbancia), $X = t$ (idő), $0,0003335 = [Cr(VI)]_0 \cdot l$, és k_{kis1} , k_{kis2} , ε_R , ε_I és ε_P a fent megadott paramétereket jelölik.

Két másik paramétert is meghatároztunk, hogy lehetővé tegyük a görbék esetleges elmozdulását a két tengely mentén: $X_0 =$ az adatgyűjtés kezdetén megállapítható időbeni késés, $Y_0 =$ az alapvonal korrekciós tényezője (az Y tengely menti görbe translációja, beleértve A_∞ -t is), amely a kis instabilitást kompenzálja.

Ennek az egyenletnek a segítségével a nemlineáris megfeleltetés kétféle formáját próbáltuk ki.

3.2.1. BI Módszer: Az egyéni görbék ábrázolása.

Erre a célra a TableCurve 2D 5.0 (Systat Software) programot használtuk. A program az egymást követő iterációk elvén működik, vagyis a megadott paramétereket variálja a legmegfelelőbb találat eléréséig. Az ábrázolási folyamat elindításához megadtunk néhány beviteli paraméter értéket és beállítottuk a variációs határokat. Ennek a módját az 1. táblázat rögzíti.

1. táblázat. A (10) egyenlet paramétereinek beviteli értékei és variációs határai a TableCurve program segítségével elkészített kísérleti görbék ábrázolásának folyamatában.

| Paraméter | Beviteli érték | Variációs határok |
|-------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|
| X_0 (s) | 1-3 | $[-10 \leq t_0 \leq 10]$ |
| ε_R ($M^{-1}cm^{-1}$) | 222 - 237 | $[220 \leq \varepsilon_R \leq 240]$ |
| ε_I ($M^{-1}cm^{-1}$) | 1500 - 2000 | ≥ 0 |
| k_{kis2} (s^{-1}) | k_{kis2} (A Módszer átlaga) $\pm 50\%$ | ≥ 0 |
| k_{kis1} (s^{-1}) | k_{kis1} (A Módszer átlaga) $\pm 50\%$ | ≥ 0 |
| ε_P ($M^{-1}cm^{-1}$) | 16 - 19 | $[15 \leq \varepsilon_P \leq 20]$ |
| Y_0 | Kb. a kísérleti A_∞ | korlátlan |

Meg kell említeni, hogy a téves nagyságrendű k_{kis2} és k_{kis1} megadott beviteli értékek különböző eredményekhez vezetnek, a görbe és az adatok között gyenge vagy egyenesen lehetetlen a megfeleltetés, míg abban az esetben, ha a helyes nagyságrendnél maradunk, a némileg eltérő beviteli értékek befolyása a konvergencia értékekre nem számottevő. Így az A Módszer által kapott értékeket felhasználhattuk arra, hogy megbecsüljük a megfelelő beviteli értékeket.

A további szubjektivitás illetve rendszerhibák előidézésének elkerülése végett az alábbi elővigyázatosági intézkedésekre került sor:

- minden egyes ábrázolás után visszaállítottuk a beviteli értékeket;
- ugyanahhoz a kísérleti feltételcsoportozathoz tartozó két görbét soha nem egymás után egyeztetünk;
- a beviteli értékeket véletlenszerűen választottuk ki az A Módszer által nyert értékek középarányosának $\pm 50\%$ -os határán belül.

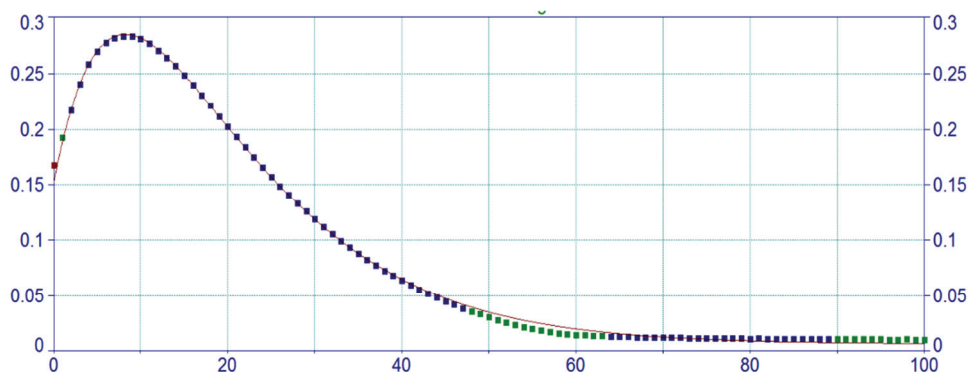
Ezzel szemben néhány jobban ismert paramétert rögzítettünk, vagy kis mozgástartományt állapítottunk meg. Például, az Y_0 beviteli értékét megközelítőleg egyenlőnek vettük a kísérleti értékkel. Ugyanúgy az ε_R és ε_P variációs határait jelentősen leszűkítettük, mert ez elég jól meghatározható a Lambert-Beer törvény segítségével (az ε_R az $A/l = f(c)$ folyamatára lejtéséből, és ε_P számítás révén, a végső kísérleti abszorbanciás értékek átlagolása segítségével).

Az adatok egyeztetése rendjén két tendenciát figyelhettünk meg, melyeket hasonló R^2 jellemez:

1. az egyikben a két látszólagos sebességi állandó egyenlőségre való hajlamosságot mutat, az ε_I szisztematikus növekedése árán is, növekvő RSH vagy H^+ koncentrációknál;
2. a másikban az ε_I kevésbé változik, de a sebességi állandó értékeik egymástól különböző módon alakulnak.

A második, amely körülbelül ugyanahhoz az ε_I értékhez vezet, az a típus, amelynek fizikai jelentősége van, mivelhogy a moláris abszorbancia az anyagtól függ (és nem a koncentrációtól).

A **BI** Módszer egy tipikus példáját a 2. ábra mutatja. A program minden ponthoz színeket rendel a modellnek való megfelelésük függvényében. A reakció időtartamának nagy részén megfigyelhető a megfelelés (kék pontok). Néhány nem megfelelő pont (vörös színű) a görbe kezdetén a keverés során fellépő hibákhoz kapcsolódik, és egybeesik azokkal, amelyeket kizártunk (ugyanilyen alapon) a k_{cis1} **A** Módszerrel való meghatározásának linearizációjából is.

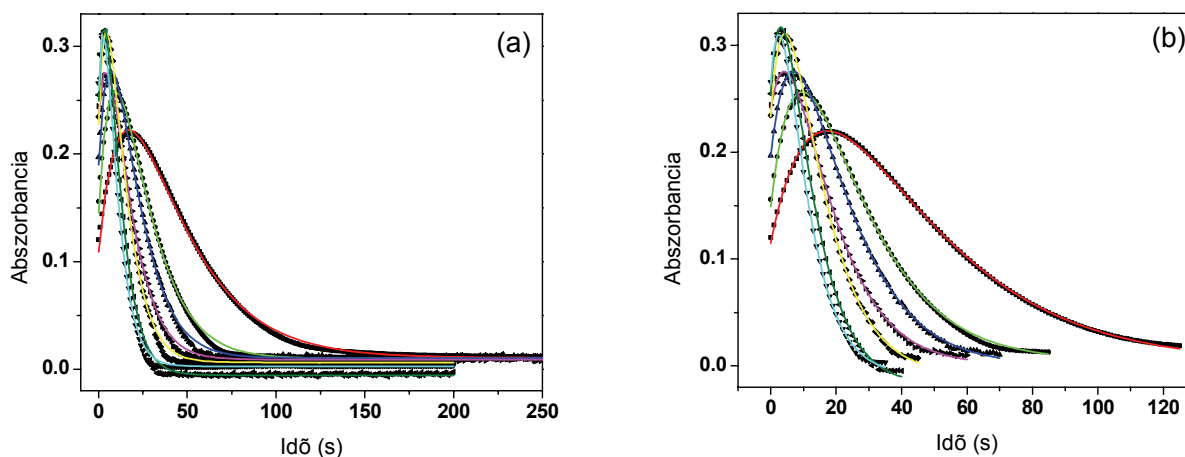


2. ábra

Egy kinetikai görbe ábrázolása a TableCurve program segítségével.

3.2.2. B2 Módszer. Görbecsoportok ábrázolása.

Az Origin 8.0 (Origin Labs) programot használtuk arra, hogy az egyéni görbéket csoportosan ábrázoljuk, anemlineáris legkisebb négyzetek módszere segítségével (Levenberg-Marquardt). Ezekben az ábrázolásokban néhány paraméternek minden görbe esetén ugyanakkorának kell lennie, így általános feltételeket határozzunk meg az ábrázoláshoz. A fizikai jelentőségű eredmények elérése érdekében használtuk azt a megkötést, hogy a köztitermék moláris abszorptivitásának (ϵ_l) azonosnak kell lennie minden görbe esetében. A 3. ábra a kinetikus görbecsoportokat mutatja különböző tiotejsav koncentrációkra. Az ábrából jól kivehető az egymásra tevődés, különösen a reakció vége felé, miután a görbét „kiegyenlítettük” ezen a szakaszon a fölöslegesen leolvasott pontok eltávolításával. Ez egy indokolható művelet, hiszen a reakció befejeződésével ezek többé már nem engedelmesskednek a kinetikai modellnek.



3. ábra

Egy görbecsoport „globális” ábrázolása az Origin 8.0 program segítségével minden mért pont felvételével (a), illetve a görbe hátsó részének elhagyásával (b);
 $T = 293\text{K}$, $\mu = 0.5\text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.0316\text{ M}$, $[\text{RSH}] = \text{változó}$.

3.3. A három módszer összehasonlítása

A három módszert az eredmények alapján hasonlítottuk össze. A két látszólagos sebességi állandó ($k_{\text{cis}1}$ és $k_{\text{cis}2}$) **A** Módszer szerinti értékeit a 2. táblázat 3. és 4. oszlopa összesíti. Az ennek megfelelő **BI** Módszer szerinti egységes görbeábrázolásból adódó értékeit a táblázat 6. és 7. oszlopa tartalmazza, a **B2** Módszer szerinti csoportos görbeábrázolásból adódó értékeket pedig a 9. és 10. oszlopokban találjuk. A táblázat 5., 8. és 11. oszlopai a sebességi állandók arányát mutatja a két lépésben. A 3. Táblázat 3. és 4. oszlopai a **BI** és **A** Módszerek által nyert értékeket hasonlítják össze, míg ugyanezt a célt szolgálják a **B2** és **BI** Módszerek vonatkozásában az 5. és 6. oszlopok.

2. táblázat. A $k_{\text{cis}2}$ és $k_{\text{cis}1}$ egyéni értékei **A**, **BI** és **B2** Módszerrel számolva, és az eredmények összehasonlítása; $[\text{HCrO}_4^-] = 6,67 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\mu = 0,5 \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$.

| Reagens koncentrációja | | A Módszer | | | BI Módszer | | | B2 Módszer | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $10^3 \cdot [\text{RSH}] \text{ (M)}$ | $10^3 \cdot [\text{RSH}] \text{ (M)}$ | $k_{\text{cis}1\text{A}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $k_{\text{cis}2\text{A}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $\frac{k_{\text{cis}1\text{A}}}{k_{\text{cis}2\text{A}}}$ | $k_{\text{cis}1\text{B1}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $k_{\text{cis}2\text{B1}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $\frac{k_{\text{cis}1\text{B1}}}{k_{\text{cis}2\text{B1}}}$ | $k_{\text{cis}1\text{B2}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $k_{\text{cis}2\text{B2}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $\frac{k_{\text{cis}1\text{B2}}}{k_{\text{cis}2\text{B2}}}$ |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. |
| 1,3 | 3,12 | 0,053 | 0,035 | 1,51 | 0,051 | 0,048 | 1,05 | 0,044 | 0,050 | 0,88 |
| 4,0 | 3,12 | 0,16 | 0,091 | 1,80 | 0,130 | 0,101 | 1,29 | 0,105 | 0,101 | 1,04 |
| 5,3 | 3,12 | 0,21 | 0,117 | 1,75 | 0,182 | 0,129 | 1,41 | 0,150 | 0,112 | 1,34 |
| 6,7 | 3,12 | 0,24 | 0,139 | 1,76 | 0,216 | 0,148 | 1,46 | 0,191 | 0,133 | 1,44 |
| 3,3 | 3,12 | 0,135 | 0,077 | 1,75 | 0,119 | 0,089 | 1,34 | 0,091 | 0,085 | 1,07 |
| | | | | | | | | 0,090 | 0,111 | 0,81 |
| 3,3 | 7,93 | 0,25 | 0,117 | 2,15 | 0,195 | 0,139 | 1,43 | 0,138 | 0,159 | 0,87 |
| 3,3 | 6,24 | 0,22 | 0,107 | 2,06 | 0,155 | 0,131 | 1,18 | 0,113 | 0,160 | 0,71 |
| 3,3 | 1,97 | 0,12 | 0,077 | 1,56 | 0,105 | 0,075 | 1,28 | 0,075 | 0,103 | 0,73 |
| 3,3 | 0,79 | 0,09 | 0,062 | 1,44 | 0,077 | 0,054 | 1,31 | 0,057 | 0,073 | 0,78 |
| 3,3 | 0,65 | 0,087 | 0,062 | 1,40 | 0,076 | 0,054 | 1,57 | 0,061 | 0,066 | 0,92 |

Látható, hogy az **A** és **BI** Módszerek eredményei jól megegyeznek, és a hibahatár 20%-nál kisebb (3. táblázat). Az ábrázoláshoz (**BI** Módszer) viszonyítva az **A** Módszer látszólag túlértékeli $k_{\text{cis}1}$ -t és alulbecsüli $k_{\text{cis}2}$ -t, de $k_{\text{cis}2}$ mindig kisebb marad mint $k_{\text{cis}1}$ (2. táblázat, 3-5. oszlopok). Egy reakció mechanizmusában a legalacsonyabb sebességi állandóval rendelkező lépés az, amely a reakció rendjét meghatározza. A $k_{\text{cis}2}$ mindkét értékcsoportjával tehát ugyanahhoz a kinetikai értelmezéshez jutunk.

A **BI** Módszernek van néhány előnye, amelynél fogva jobban megbízható is:

- lazábbá teszi a $k_{\text{cis}1} > 5 k_{\text{cis}2}$ feltételt, s így bizonyos mértékig elkerülhetővé válik a szubjektív döntés, amely fennállhat azon konverziós intervallumok megállapításakor, ahol az **A** Módszer alapján a linearitást vizsgáljuk;
- noha az **A** Módszer esetében nem vizsgáljuk azt, hogy $k_{\text{cis}1}$ és $k_{\text{cis}2}$ értékek kielégítik-e a γ_1 and γ_2 paramétereket, az ábrázolás rendjén implicite ez történik;
- a módszer „önmagát igazolja”, ahogy az a 4. táblázatból is kiolvasható:
 - ismételten hasonló értékekhez vezet e_1 esetében; $1921 \pm 15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ átlagot számoltunk minden egyedi értékre (4. táblázat 3. oszlop).
 - az X_0 paraméter számolt értékei (amelyet ellenőrző eszköz gyanánt vezettünk be) jól megegyeznek a kísérleti értékekkel.

3. táblázat. A különböző módszerek révén nyert k_{kis1} és k_{kis2} értékek aránya; feltételek a 2. táblázatnak megfelelően.

| Reagens koncentráció | | B1 és A Módszerek összehasonlítása | | B2 és B1 Módszerek összehasonlítása | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M) | $10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M) | $\frac{k_{\text{kis1B1}}}{k_{\text{kis1A}}}$ | $\frac{k_{\text{kis2B1}}}{k_{\text{kis2A}}}$ | $\frac{k_{\text{kis1B2}}}{k_{\text{kis1B1}}}$ | $\frac{k_{\text{kis2B2}}}{k_{\text{kis2B1}}}$ |
| 1, | 2, | 3, | 4, | 5, | 6, |
| 1,3 | 3,12 | 0,96 | 1,37 | 0,86 | 1,04 |
| 4,0 | 3,12 | 0,81 | 1,11 | 0,81 | 1,00 |
| 5,3 | 3,12 | 0,87 | 1,10 | 0,82 | 0,87 |
| 6,7 | 3,12 | 0,90 | 1,06 | 0,88 | 0,90 |
| 3,3 | 3,12 | 0,88 | 1,16 | 0,76 | 0,96 |
| | | | | 0,76 | 1,25 |
| 3,3 | 7,93 | 0,78 | 1,17 | 0,71 | 1,14 |
| 3,3 | 6,24 | 0,70 | 1,22 | 0,73 | 1,22 |
| 3,3 | 1,97 | 0,88 | 1,06 | 0,71 | 1,37 |
| 3,3 | 0,79 | 0,86 | 0,95 | 0,74 | 1,35 |
| 3,3 | 0,65 | 0,87 | 0,78 | 0,80 | 1,22 |

A **B2** Módszer eredményei ugyancsak elég jól megegyeznek a **B1** Módszer értékeivel (3. táblázat 5-6. oszlopai). Azonban a görbecsoportok egyeztetése révén (**B2** Módszer) a k_{kis1} tovább csökken, miközben k_{kis2} tovább nő egészen addig a pontig, hogy a k_{kis1} -nek gyakran kisebb értéket tulajdonítanak, mint k_{kis2} -nek. Noha az eredmények egyébként hasonlóknak tűnnek, ez a tény az eredmények kinetikai értelmezésében néhány jelentős eltéréshez vezetne. Azt jelentené ugyanis, hogy a folyamat sebességmeghatározó lépése a koncentrációval változik mind a tiotejsav, mind pedig a hidrogén ion esetében, ami viszont kérdéses. A két görbecsoport egyeztetésénél ezen az úton nyert ϵ_1 értékei 2041 ± 98 , illetve 2356 ± 89 , azaz kb. 6% és 22%-kal nagyobbak, mint a **B1** Módszerrel nyert értékek, és ugyanakkor egymáshoz viszonyítva sem olyan jól egyeznek. Továbbá a $3,3 \cdot 10^{-3}$ M RSH-nál és a $3,12 \cdot 10^{-3}$ M H^+ -nál nyert görbe mindkét görbecsoportban jelen volt. A különbség k_{kis1} esetében elenyésző volt, de k_{kis2} esetében számottevő. Még ennél is fontosabb, hogy a két állandó relatív arányát alapul véve, az a lépés, amelyet sebességmeghatározónak tekintünk, a vonatkozó csoportok szerint különbözne.

S valóban tudjuk azt, hogy egy globális feltétel ráerőltetése az egyeztetésre könnyen egy kívülálló érték megjelenéséhez vezethet. Ennek értelmében ez a módszer kevésbé megbízható.

4. táblázat. A **B1** Módszer által nyert más paraméterek (3-6 oszlopok) és az X_0 paraméter kísérleti értékei (7. Oszlop); feltételek azonosak a 2. táblázatnál említettekkel.

| $10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M) | $10^2 \cdot [\text{H}^+]$ (M) | Egyeztetett paraméterek | | | | Kísérleti |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|--------|-------------------------------------|
| | | ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | ϵ_p ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | X_0 (s) | Y_0 | X_0 ($t_{\text{késés}}$) (s) |
| 1, | 2, | 3, | 4, | 5, | 6, | 7, |
| 1,3 | 3,12 | 1908 | 17,5 | 3,07 | 0,001 | 3 |
| 4,0 | 3,12 | 1870 | 18,2 | 3,5 | 0,008 | 3 |
| 5,3 | 3,12 | 2014 | 17,4 | 1,9 | 0,006 | 2 |
| 6,7 | 3,12 | 1998 | 18 | 2 | -0,003 | 2 |

| $10^3 \cdot [\text{RSH}]$ (M) | $10^2 \cdot [\text{H}^+]$ (M) | Egyeztetett paraméterek | | | | Kísérleti |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|-------|-------------------------------------|
| | | ϵ_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | ϵ_P ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | X_0 (s) | Y_0 | X_0 ($t_{\text{késés}}$) (s) |
| 3,3 | 3,12 | 1911 | 17,9 | 1,9 | 0,047 | 2 |
| 3,3 | 7,93 | 1907 | 18,1 | 2 | 0,006 | 2 |
| 3,3 | 6,24 | 1890 | 17,2 | 2,1 | 0,004 | 3 |
| 3,3 | 1,97 | 1912 | 16,3 | 2 | 0,007 | 2 |
| 3,3 | 0,79 | 1894 | 19,8 | 2,2 | 0,029 | 2 |
| 3,3 | 0,65 | 1906 | 17,6 | 2 | 0,009 | 2 |

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A nyers adatok lineáris elemzése viszonylag jó eredménnyel alkalmazható olyan esetekben is, amikor a két meghatározandó sebességi állandó egymáshoz közeli értékekkel bír. Mindez azzal a feltétellel érhető el, ha különösen odafigyelünk arra, hogy kiválasszuk azokat az intervallumokat, amelyekre a szekvenciális linearizációt alkalmazzuk. Ez az egyetlen alkalmazható módszer, ha az a célunk, hogy néhány irányadó értékhez jussunk.

Noha ez a módszer elegendő akkor, ha a sebességi állandók nagyságrendekkel eltérnek egymástól, a lineáris elemzést ellenőrizni kell nemlineáris elemzés segítségével abban az esetben, ha a sebességi állandók értéke közel áll egymáshoz. Ennek egyik oka az, hogy ez a módszer nem vizsgálja, hogy az így nyert értékek igazolják-e a γ_1 és γ_2 paramétereket, a másik pedig az, hogy a $k_{\text{kis}2}$ hibái közvetlenül befolyásolják-e a $k_{\text{kis}1}$ meghatározását.

A nemlineáris elemzés során impliciten elemeztük a γ_1 és γ_2 közötti megfelelést. Ugyanakkor a $k_{\text{kis}1}$ és $k_{\text{kis}2}$ értékek egymástól függenek. Ez pedig azt jelenti, hogy a $k_{\text{kis}1}$ értékei általában megbízhatóbbak lesznek.

A nemlineáris elemzésre nézve a korábbi lineáris vizsgálat ugyancsak hasznosnak bizonyul abban a tekintetben, hogy a vizsgálandó sebességi állandókhöz így kap néhány kezdeti becsült értéket, amelyeket az egyeztetési folyamat elkezdésekor beviteli értékeként lehet használni.

A görbecsoportok együttes egyeztetése jó módszer ugyan arra, hogy az eredményeket ellenőrizzük, de valószínűleg kevésbé megfelelő ott, ahol a paraméterek tulajdonképpen értékeit kell meghatározni. Az egyik görbe hibája ugyanis minden más eredményt befolyásol.

Általában elmondhatjuk, hogy hasonló értékű sebességi állandók esetében megbízható adatok elnyerésére a legjobb megoldás a kísérleti görbék egyéni egyeztetés módszere amelyet az előzetes lineáris vizsgálat eredményeinek a finomítására használhatunk fel.

Noha a sebességi állandók értékei esetenként nagyobb vagy kisebb mértékben különböznek, a kinetikus értelmezés hasonló következtetésre vezet. Az itt tanulmányozott folyamat egészének a jobb megértése érdekében az a legcélszerűbb, ha használjuk mind a lineáris, mind a nemlineáris megközelítést, és az eredményeket összehasonlítjuk és kombináljuk.

REFERENCIÁK

- [1.] T. Carrington, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1982, **14**, 517.
- [2.] J. D. Ramsey, L. Xia, M. W. Kendig, R. L. McCreery, *Corr. Sci.*, 2001, **43**, 1557.
- [3.] N. E. Brasch, D. A. Buckingham, A. B. Evans, C. R. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7969.
- [4.] D. Sabou, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 2014, **59(4)**, in press.
- [5.] J. K. Beattie, G. P. Haight, In: J. O. Edwards (Ed.), *Prog. Inorg. Chem.*: Inorg. React. Mech. **Vol. 17**, Part II (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA., 1972, (reed. 2007), 93.
- [6.] M. Mitewa, P. Bontchev, *Coord Chem. Rev.*, 1985, **61**, 241.
- [7.] I. Bâldea, D.-M. Sabou, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 2001, **46(1-2)**, 17.
- [8.] A. Rustoiu - Csavdári, I. Bâldea, D. Pasere: *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 1998, **43(1-2)**, 31.