

Projektarbeit Molekulare Algorithmen

Uhren und Oszillationssysteme

Modellierung, Simulation und Analyse der Bray-Liebhafsky-Reaktion mit Massenwirkungskinetik

Aufgabenstellung

- Erarbeitung eines geeigneten Modells einschließlich Parametrisierung
- Simulation des Reaktionssystems mittels Fallstudien
- In welchem Parameterbereich treten stabile Oszillationen auf
- Wie lassen sich Wellenform und Periodenlänge beeinflussen
- Sind Wellenform und/oder Periodenlänge spürbar temperaturabhängig

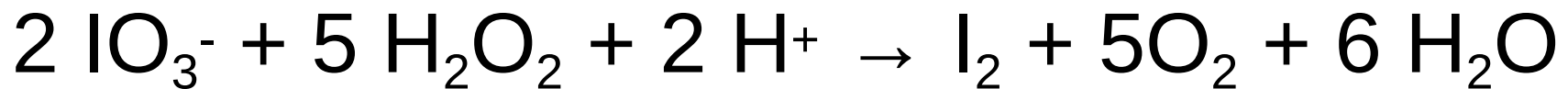
Einstieg

- Bray-Liebhafsky-Reaktion ist eine oszillierende chemische Reaktion im homogenen Medium
- 1916 nachgewiesen von William C. Bray
- erste derartig Reaktion für ein homogenes System
- Kumud R. Sharma und Richard M. Noyes konnten 1976 den Reaktionsmechanismus aufklären

Bray-Liebhafsky-Reaktion

- Umsetzung von H_2O_2 zu $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- Zyklisches Verhalten von Färbung und Sauerstoffentwicklung

Reduktion:



Oxidation:



DGL

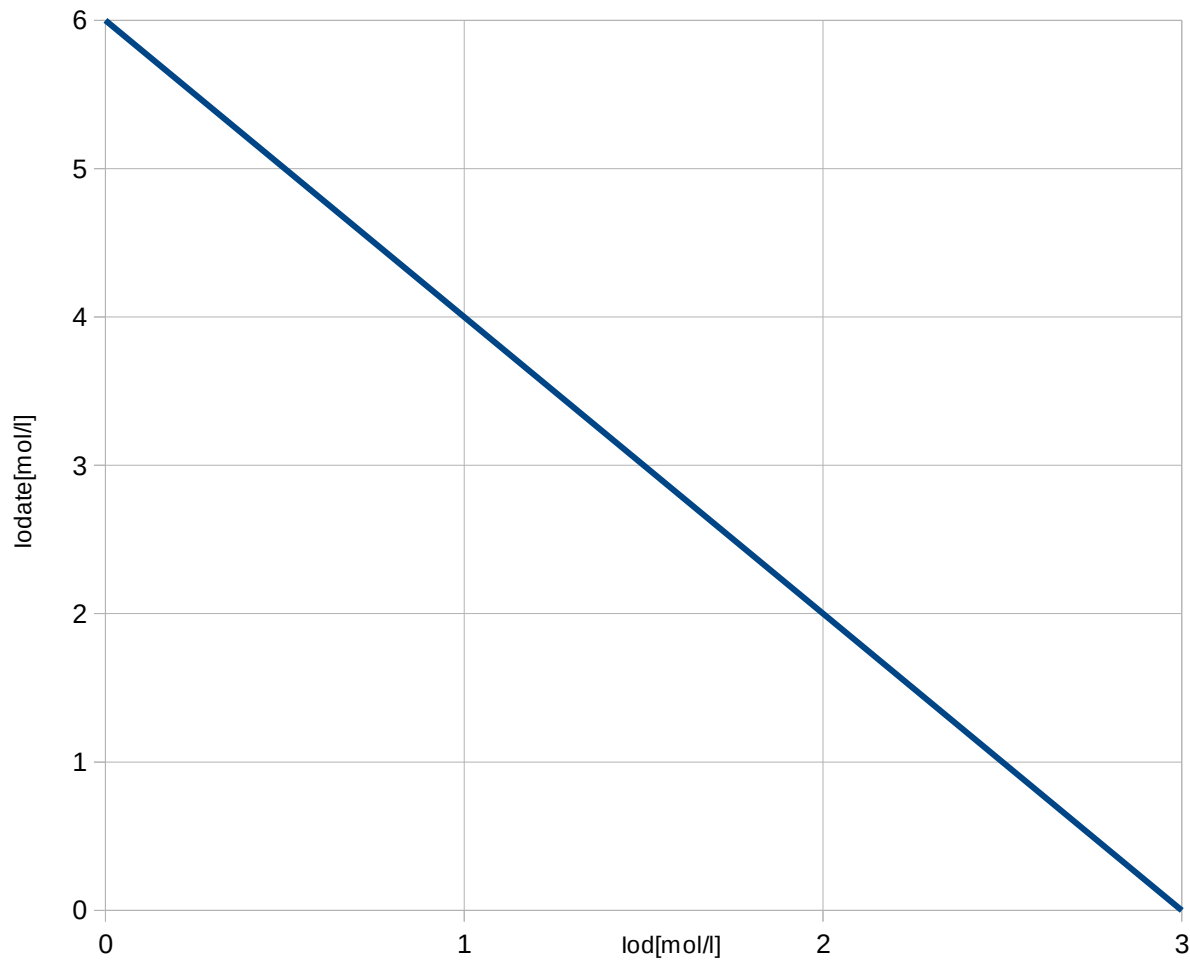
$$\frac{\delta [I_2]}{\delta t} = k_{\text{reduktion}} \cdot [IO_3^-]^2 \cdot [H^+]^2 \cdot [H_2O_2]^5 - k_{\text{oxidation}} \cdot [I_2] \cdot [H_2O_2]^5$$

$$\frac{\delta [IO_3^-]}{\delta t} = k_{\text{oxidation}} \cdot [I_2] \cdot [H_2O_2]^5 - k_{\text{reduktion}} \cdot [IO_3^-]^2 \cdot [H^+]^2 \cdot [H_2O_2]^5$$

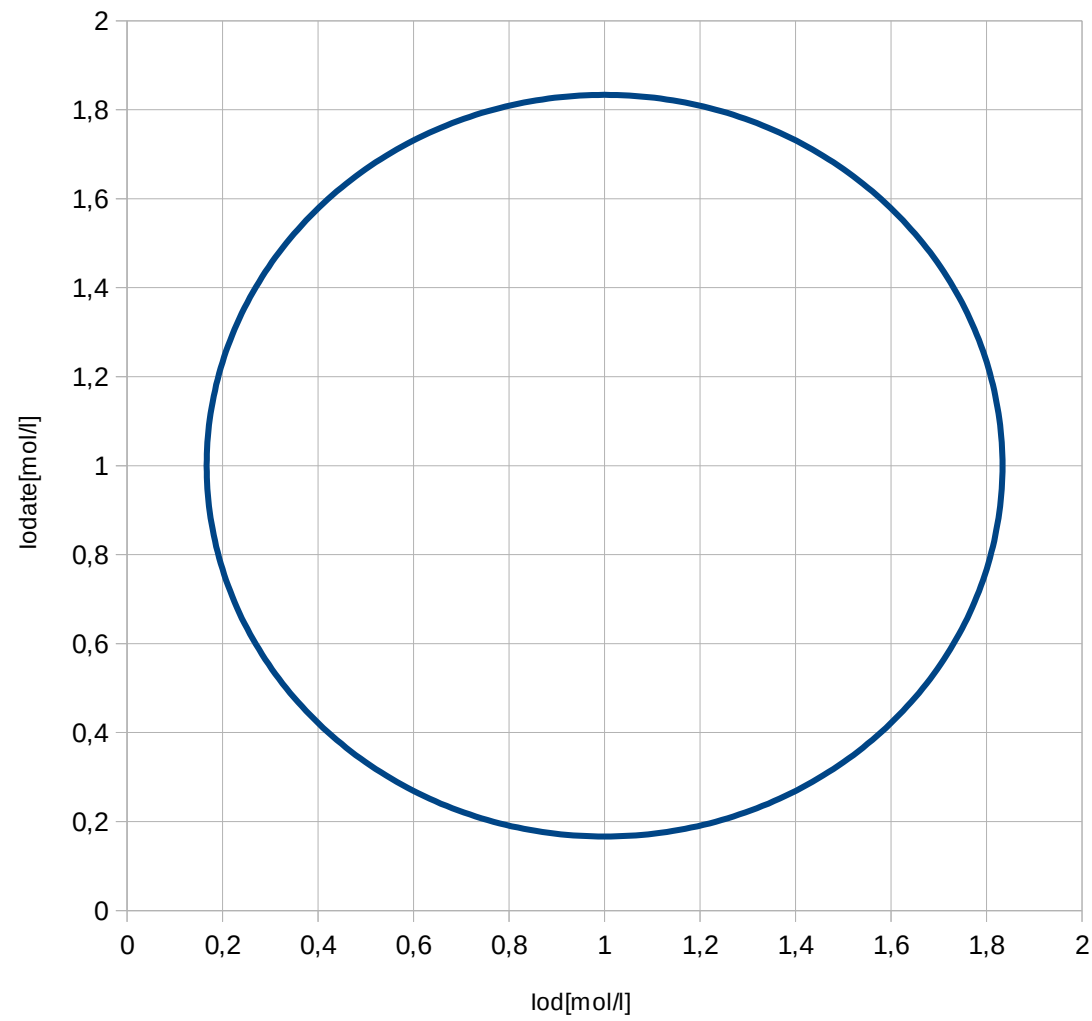
Problem: Einfaches DGL erlaubt keine Oszillation

1. Bei nur 2 Reaktionen muss mindestens eine nicht lineare Kinetik Vorhanden sein
2. $2 * IO_3^- + I_2 = \text{konstant}$; da keine Atome verschwinden können

Zusammenhang von Iod und Iodate



Wie es sein sollte



Reaktionsmechanismus?

- Suche in der Literatur
➔ Sehr komplexe Modelle

Das Original Model

(David Edelson, Detailed Calculations Modeling the Oscillatory Bray-Liebafsky Reaction, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 2, 1979 , p.212)

Modeling the Oscillatory Bray-Liebafsky Reaction

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 2, 1979 213

TABLE I

no.	reaction	rate constant ^a
A1	$\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.30 \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $3.22 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
A2	$\text{HOIO} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{HOI}$	$1.00 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $7.65 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
A3	$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOIO} + \text{HOI}$	$3.71 \times 10^3 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ $2.27 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
A4	$2 \text{HOIO} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{HOI} + \text{H}^+$	$5.56 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.93 \times 10^{-6} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
B0	$\text{HOI} + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.46 \times 10^{-8} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
B1	$\text{HOIO} + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$1.70 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $7.76 \times 10^{-20} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
B2	$\text{IO}_3^- + \text{HOOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOIO} + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$3.01 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $1.10 \times 10^{-11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
D1	$\cdot\text{IO} + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{HOIO} + \text{HO}\cdot$	$1.00 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.14 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
D2	$\cdot\text{IO}_2 + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}\cdot$	$1.00 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $1.03 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
-Fi	$\text{HOO}\cdot + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + \cdot\text{I}$	$1.69 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $3.28 \times 10^8 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
H1	$\text{HO}\cdot + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}\cdot$	$6.00 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $7.33 \times 10^{-19} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K0	$\cdot\text{I} + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \cdot\text{OOI}$	$1.00 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $9.30 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
L0	$\cdot\text{OOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOI} + \cdot\text{IO}$	$1.40 \times 10^{10} / \text{mM}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $1.70 \times 10^{10} / \text{mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$
N2	$\text{IO}_3^- + \text{HOIO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \cdot\text{IO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.06 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $4.64 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
O1	$2 \text{HOO}\cdot \rightleftharpoons \text{HOOH} + \text{O}_2(\text{aq})$	$1.00 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $5.29 \times 10^{-16} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
O2	$\cdot\text{I} + \text{HOO}\cdot \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$	$2.00 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $3.36 \times 10^{-11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
O3	$2 \cdot\text{I} \rightleftharpoons \text{I}_2$	$1.00 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $1.74 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
P	$\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g})$	see text

^a First value is for the forward reaction, the second for the reverse reaction where applicable.

Das Original Model

(David Edelson, Detailed Calculations Modeling the Oscillatory Bray-Liebafsky Reaction, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 2, 1979 , p.212)

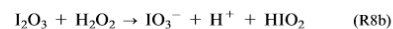
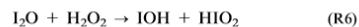
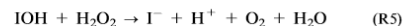
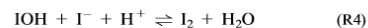
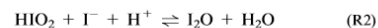
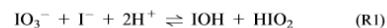
- Sehr ausführlich, leider zu viele Parameter und Reaktionen für eine sinnvolle Analyse

Etwas einfacher

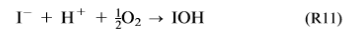
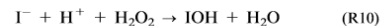
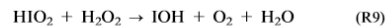
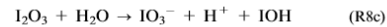
(Guy Schmitz, Iodine oxidation by hydrogen peroxide and Bray–Liebhafsky oscillating reaction: effect of the temperature, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 7102–7111)

Table 1 Proposed model of the Bray–Liebhafsky reaction

Main reactions



Minor reactions and perturbing effects



Etwas einfacher

(Guy Schmitz, Iodine oxidation by hydrogen peroxide and Bray–Liebhafsky oscillating reaction: effect of the temperature, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 7102–7111)

Table 2 Rate laws and rate constants (mol l⁻¹ and s) as functions of the temperature

Main reactions	25°	50°	E/R/K
$r_1 = k_1[\text{IO}_3^-][\text{I}^-][\text{H}^+]^2 - k_{-1}[\text{IOH}][\text{HIO}_2]$	$k_1 = 1420$ $k_{-1} = 240$	5000 3950	4851 10 794
$r_2 = k_2[\text{HIO}_2][\text{I}^-][\text{H}^+] - k_{-2}[\text{I}_2\text{O}]$	$k_2 = 1.0 \times 10^{10}$ $k_{-2}/k''_3 = 1.37 \times 10^{-7}$	6.0×10^9 1.66×10^{-8}	-1976 -8138
$r_3 = k''_3[\text{H}^+][\text{I}_2\text{O}] - k''_{-3}[\text{H}^+][\text{IOH}]^2$	$k''_3 = 10^6$ $k''_{-3} = 1.83 \times 10^8$	2×10^7 1.21×10^9	See text 7278
$r_4 = k_4[\text{IOH}][\text{I}^-] - k_{-4}[\text{I}_2]/[\text{H}^+]$	$k_4 = 1.8 \times 10^9$ $k_{-4} = 1.7 \times 10^{-3}$	2.4×10^9 2.0×10^{-2}	1122 9500
$r_5 = k_5[\text{IOH}][\text{H}_2\text{O}_2]$	$k_5 = 23$	150	7227
$r_6 = (k'_6 + k''_6[\text{H}^+])[\text{I}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}_2]$	$k'_6/k''_3 = 1.61$ $k''_6/k''_3 = 24.1$	0.18 4.2	-8452 -6749
$r_7 = (k'_7 + k''_7[\text{H}^+])[\text{IO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2]$	$k'_7 = 1.2 \times 10^{-7}$ $k''_7 = 1.0 \times 10^{-5}$	4.3×10^{-6} 2.1×10^{-4}	13 790 11 730
$r_8 = k_8[\text{HIO}_2]^2\alpha_8[\text{H}_2\text{O}_2]/(1 + \alpha_8[\text{H}_2\text{O}_2])$	$k_8 = 3.8 \times 10^6$ $\alpha_8 = 50$	1.3×10^7 5	4836 -8874
Minor reactions and perturbing effects			
$r_9 = k_9[\text{HIO}_2][\text{H}_2\text{O}_2]$	$k_9 = 1$	10	See text
$r_{10} = (k'_{10} + k''_{10}[\text{H}^+])[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2]$	$k'_{10} = 0.012$ $k''_{10} = 0.17$	0.070 0.652	6798 5180
$r_{11} = k_{11}[\text{O}_2][\text{I}^-][\text{H}^+]$	Global reaction: see text		
$r_{12} = k_{12}([\text{O}_2] - [\text{O}_2]_{\text{equ}})$	See text and Annexe		
$r_{13} = k_{13}([\text{I}_2] - [\text{I}_2]_{\text{equ}})$	See text and Annexe		

Etwas einfacher

(Guy Schmitz, Iodine oxidation by hydrogen peroxide and Bray–Liebhafsky oscillating reaction: effect of the temperature, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 7102–7111)

- Mehrere nicht Massenwirkungskinetiken
- Implementierung in Copasi leider gescheitert
- Es existiert eine vereinfachte Variante

Vereinfacht

(Guy Schmitz, The Bray-Liebafsky and Briggs-Rauscher oscillating reactions, Conference: Physical Chemistry 2012, 11th Int. Conf. Fundam. Appl. Aspects Phys.Chem., Volume: pp.227-232)

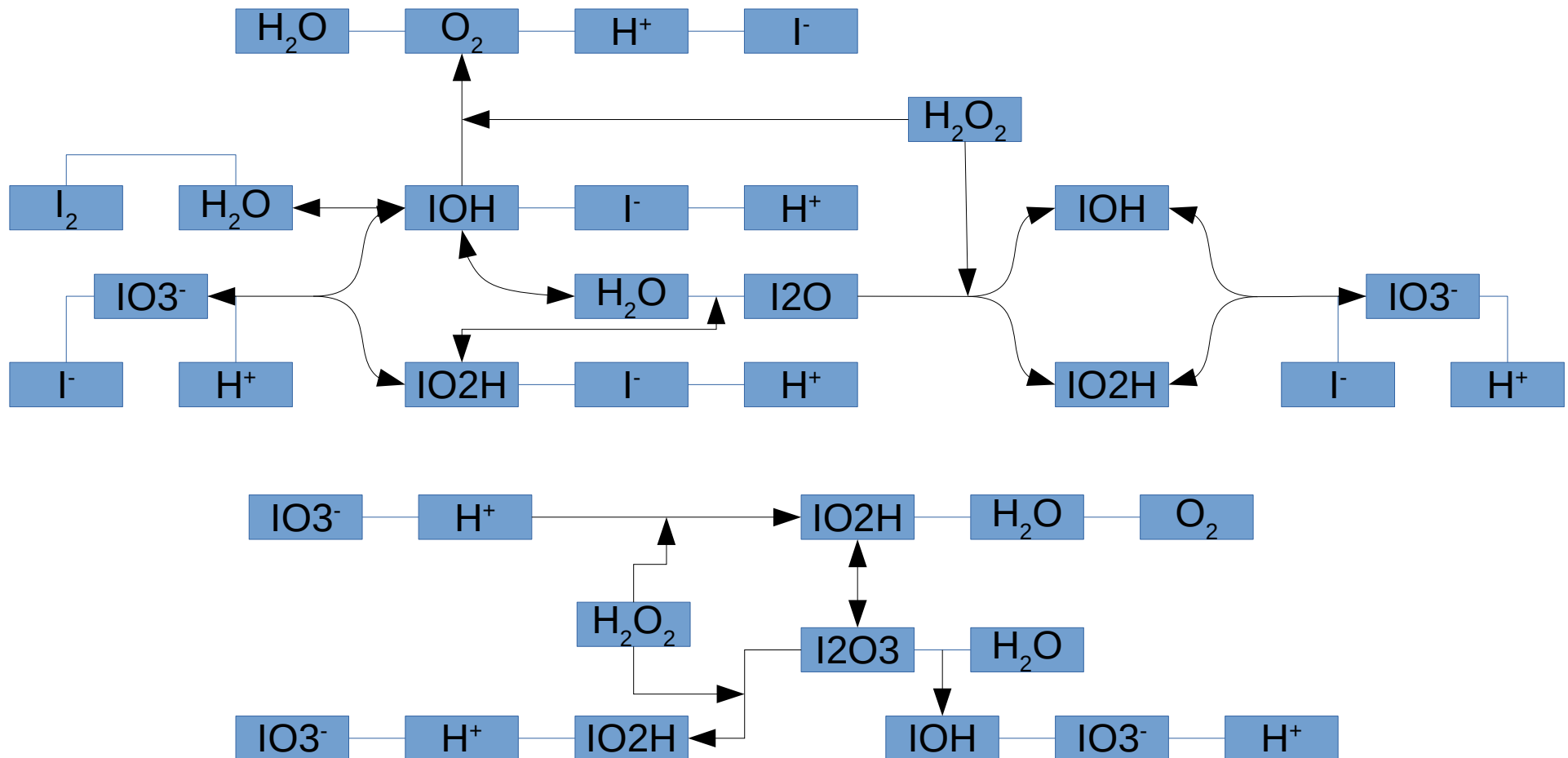
Table I. Main part of the mechanism of the BL reaction

$\text{IO}_3^- + \Gamma^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{IOH} + \text{IO}_2\text{H}$	R1
$\text{IO}_2\text{H} + \Gamma^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	R2
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{IOH}$	R3
$\text{IOH} + \Gamma^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R4
$\text{IOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \Gamma^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R5
$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IOH} + \text{IO}_2\text{H}$	R6
$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_2\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R7
$2 \text{IO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	R8a
$\text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{IO}_2\text{H}$	R8b
$\text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{IOH}$	R8c



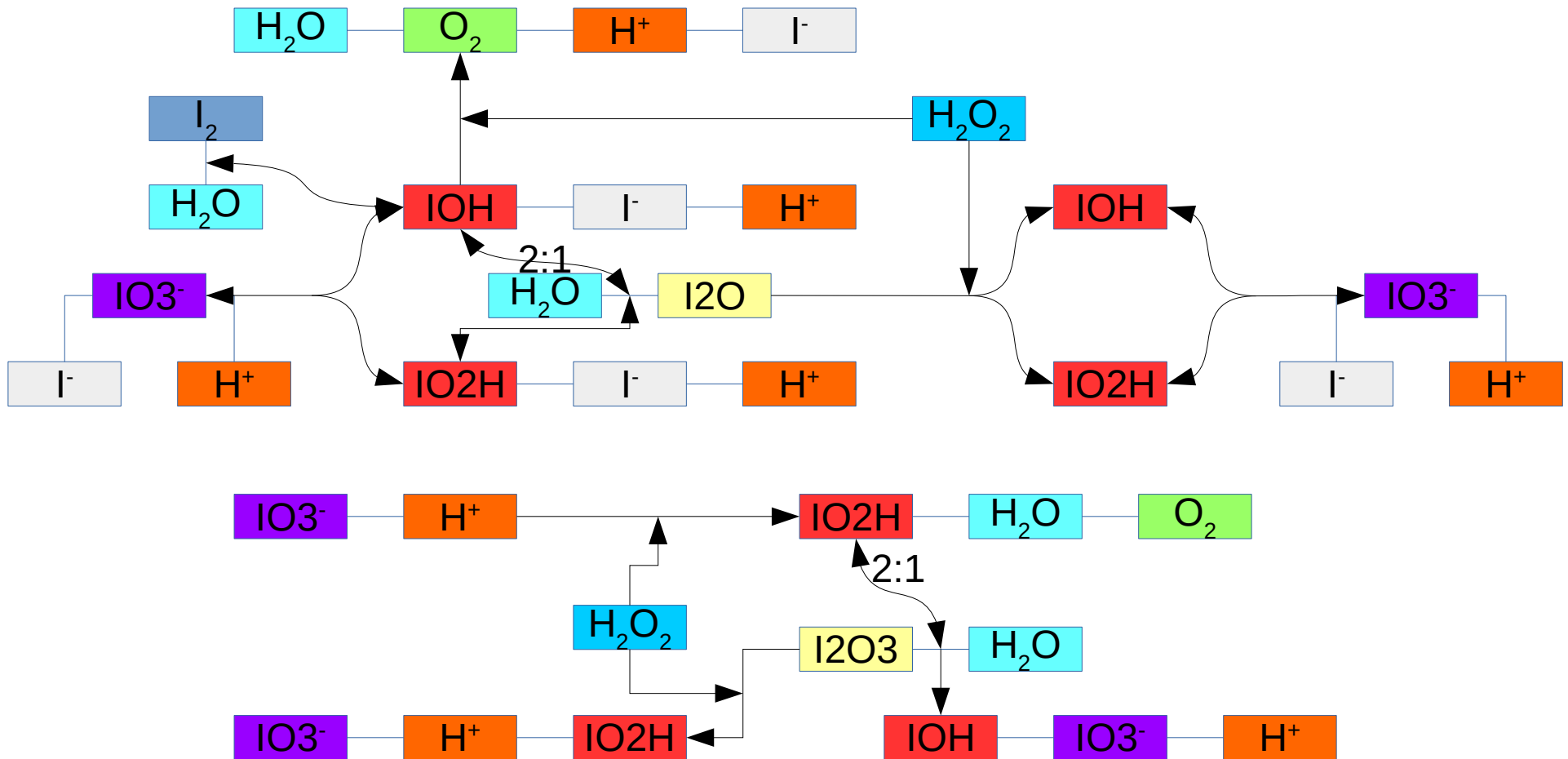
Gut geeignet für eine qualitative Analyse

Reaktionsnetzwerk



Oxidation / Reduktion?

Reaktionsnetzwerk



Reduktion:

- $2 \text{IO}_3^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- Ist die Summe von:
 - 4 * R7
 - + 2 * R8a
 - + 2 * R8b
 - + R5
 - + R4

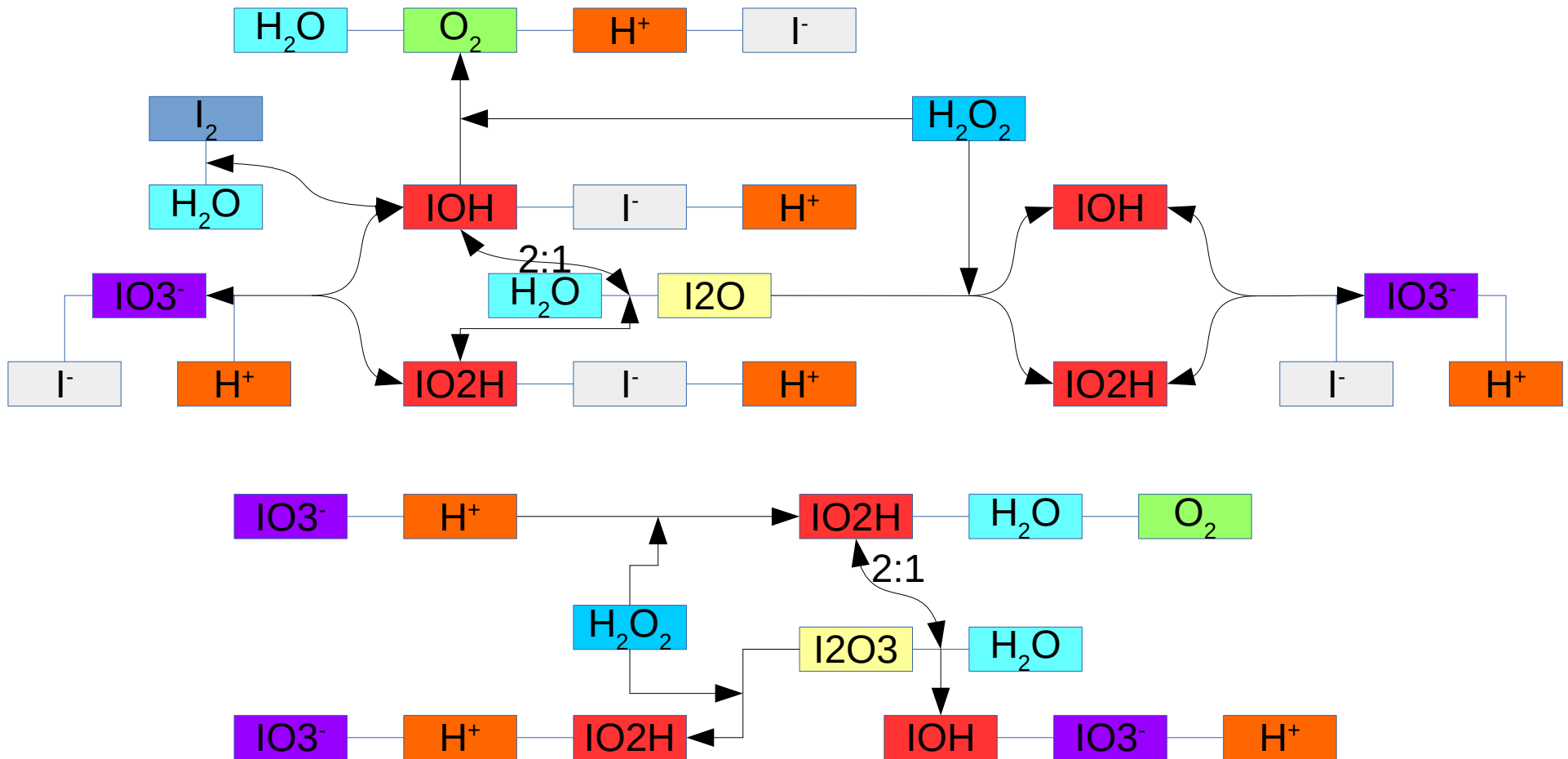
Vereinfacht

(Guy Schmitz, The Bray-Liebafsky and Briggs-Rauscher oscillating reactions, Conference: Physical Chemistry 2012, 11th Int. Conf. Fundam. Appl. Aspects Phys.Chem., Volume: pp.227-232)

Table I. Main part of the mechanism of the BL reaction

	$\text{IO}_3^- + \Gamma + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{IOH} + \text{IO}_2\text{H}$	R1
	$\text{IO}_2\text{H} + \Gamma + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	R2
	$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{IOH}$	R3
1 *	$\text{IOH} + \Gamma + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R4
1 *	$\text{IOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \Gamma + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R5
	$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IOH} + \text{IO}_2\text{H}$	R6
4 *	$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_2\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R7
2 *	$2 \text{IO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	R8a
2 *	$\text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{IO}_2\text{H}$	R8b
	$\text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{IOH}$	R8c

Reaktionsnetzwerk



Oxidation:



- Ist die Summe von:

5 * R8a

+ 5 * R8b

+ R4

+ 3 * R1

+ 2 * R2

+ 4 * R3

Vereinfacht

(Guy Schmitz, The Bray-Liebafsky and Briggs-Rauscher oscillating reactions, Conference: Physical Chemistry 2012, 11th Int. Conf. Fundam. Appl. Aspects Phys.Chem., Volume: pp.227-232)

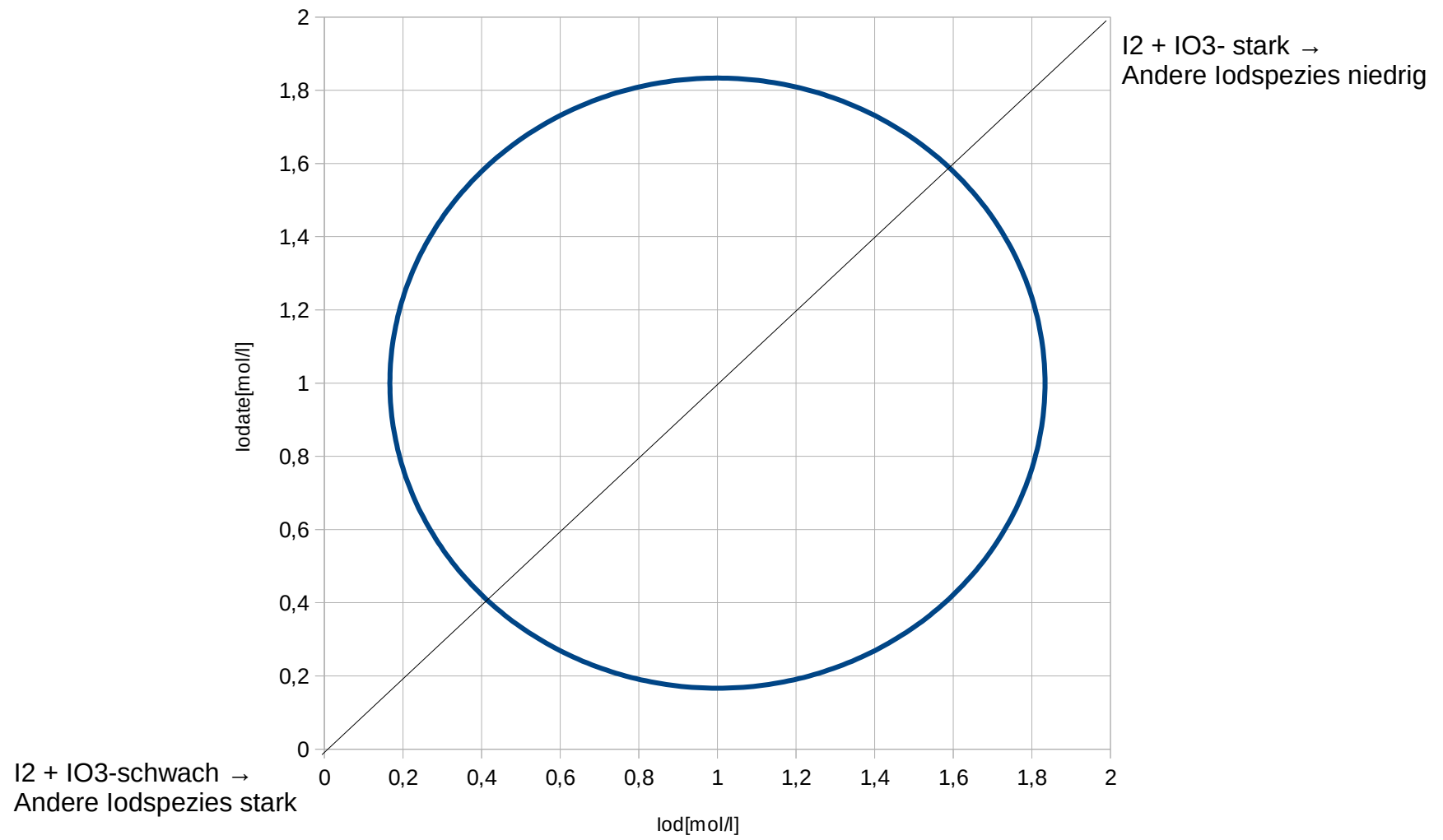
Table I. Main part of the mechanism of the BL reaction

3 *	$\text{IO}_3^- + \Gamma + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{IOH} + \text{IO}_2\text{H}$	R1
2 *	$\text{IO}_2\text{H} + \Gamma + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	R2
4 *	$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{IOH}$	R3
1 *	$\text{IOH} + \Gamma + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R4
	$\text{IOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \Gamma + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R5
	$\text{I}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IOH} + \text{IO}_2\text{H}$	R6
	$\text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_2\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R7
5 *	$2 \text{IO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	R8a
5 *	$\text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{IO}_2\text{H}$	R8b
	$\text{I}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{IOH}$	R8c

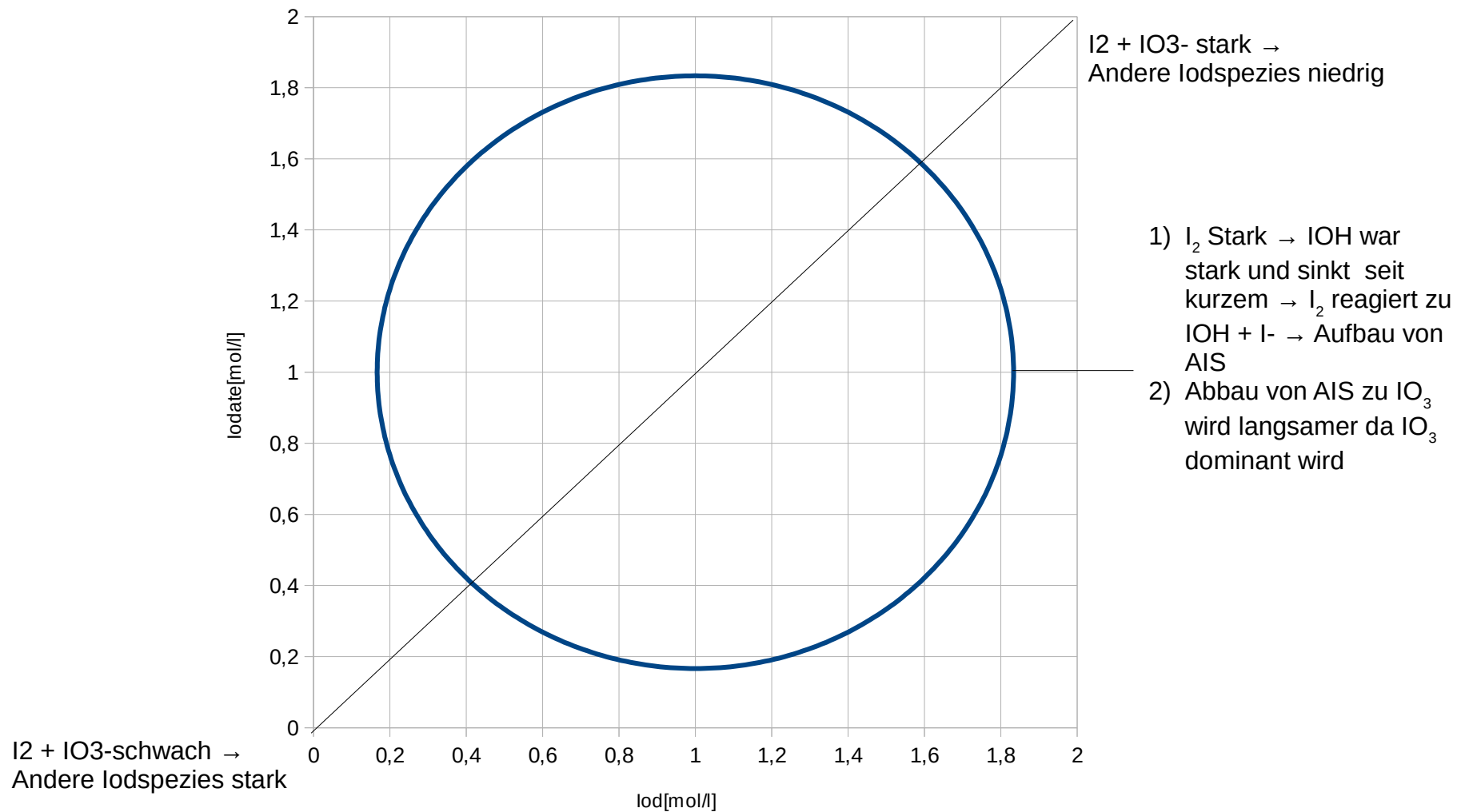
Wie kommt es zur Oszillation?

- I_2 steigt, wenn IOH und I- hoch sind (R4)
- IO_3^- steigt, wenn IOH und IO_2H hoch sind (R1)
- IOH steigt, wenn IO_2H hoch ist (R8a+R8c, R2+R3)
- IO_2H steigt, wenn IO_3^- hoch ist (R8a)

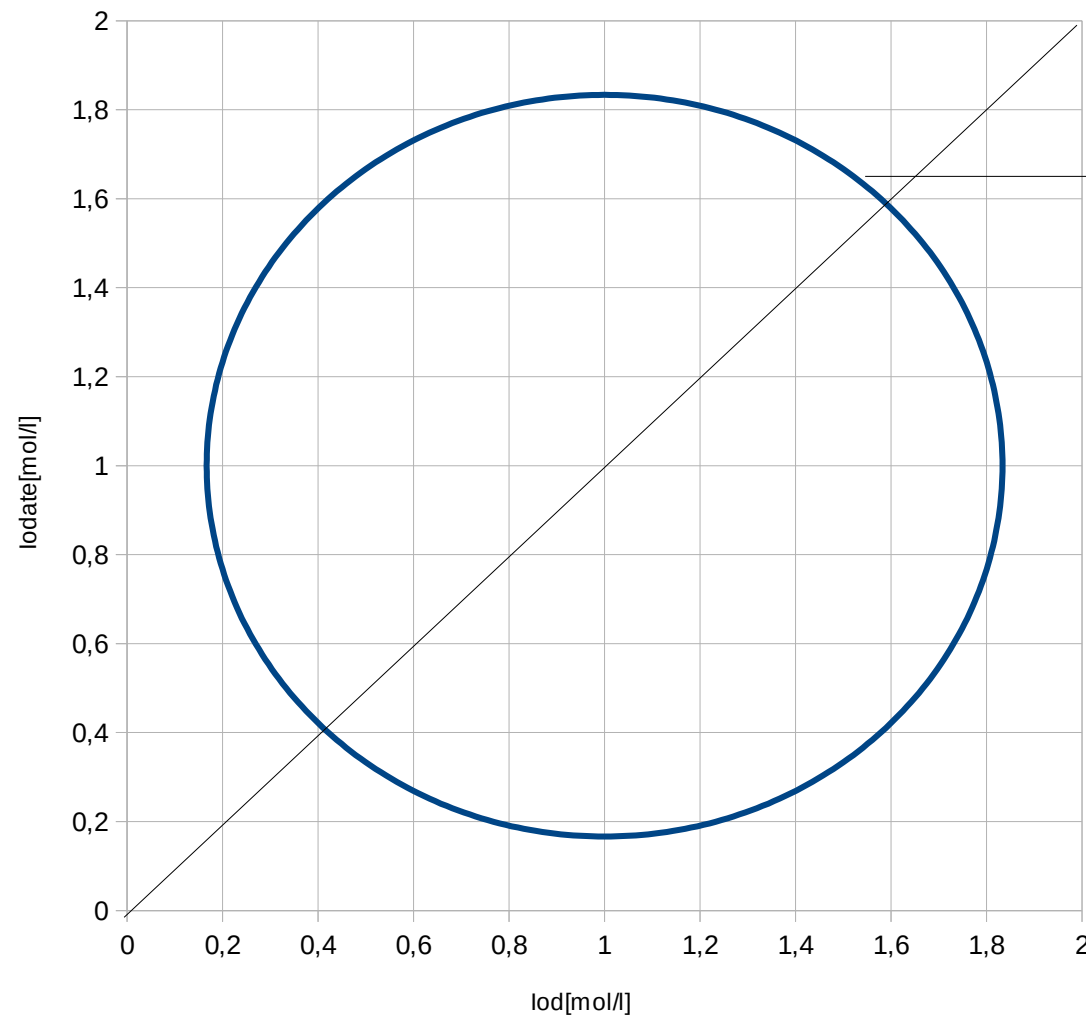
Oszillation



Oszillation



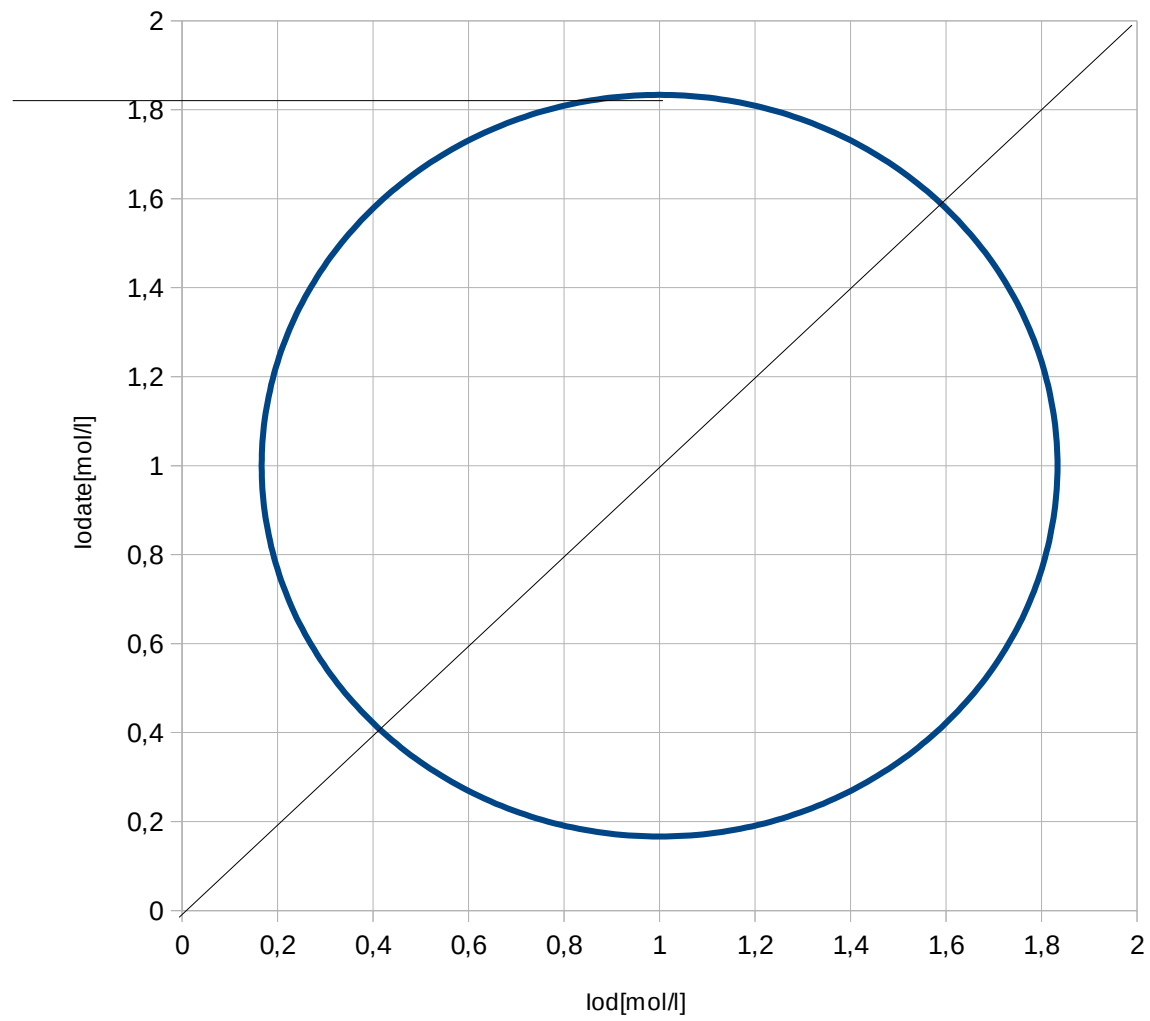
Oszillation



- 1) Zunehmender Zerfall von I_2 zu AIS
- 2) IO_3 annähernd gesättigt
Reaktionen
 $AIS \rightarrow IO_3 \text{ \& } I_2$
 $\rightarrow AIS$ gleich stark

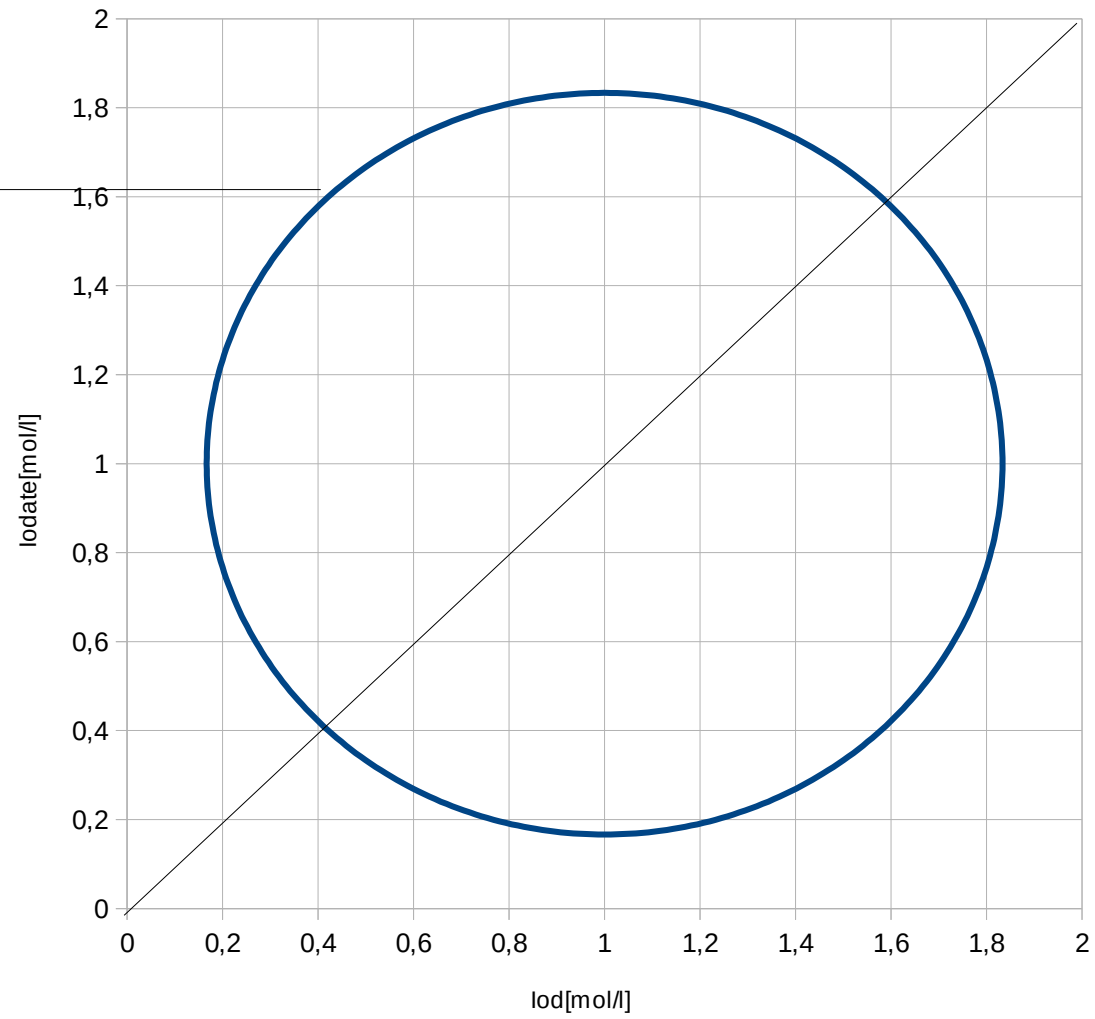
Oszillation

1) $\text{AIS} \rightarrow \text{IO}_3$
gleichauf mit
 $\text{IO}_3 \rightarrow \text{AIS}$



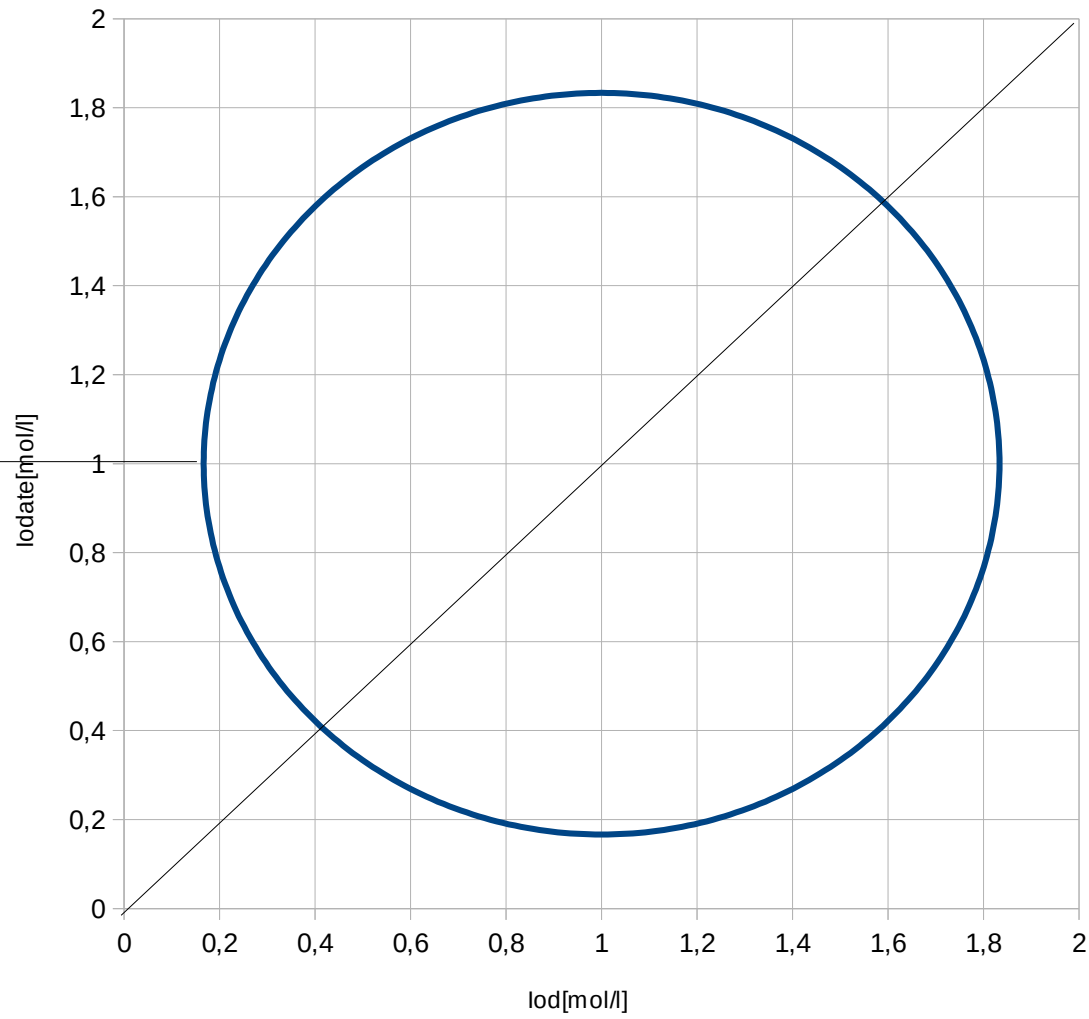
Oszillation

1) Abnahme von $I_2 \rightarrow AIS$



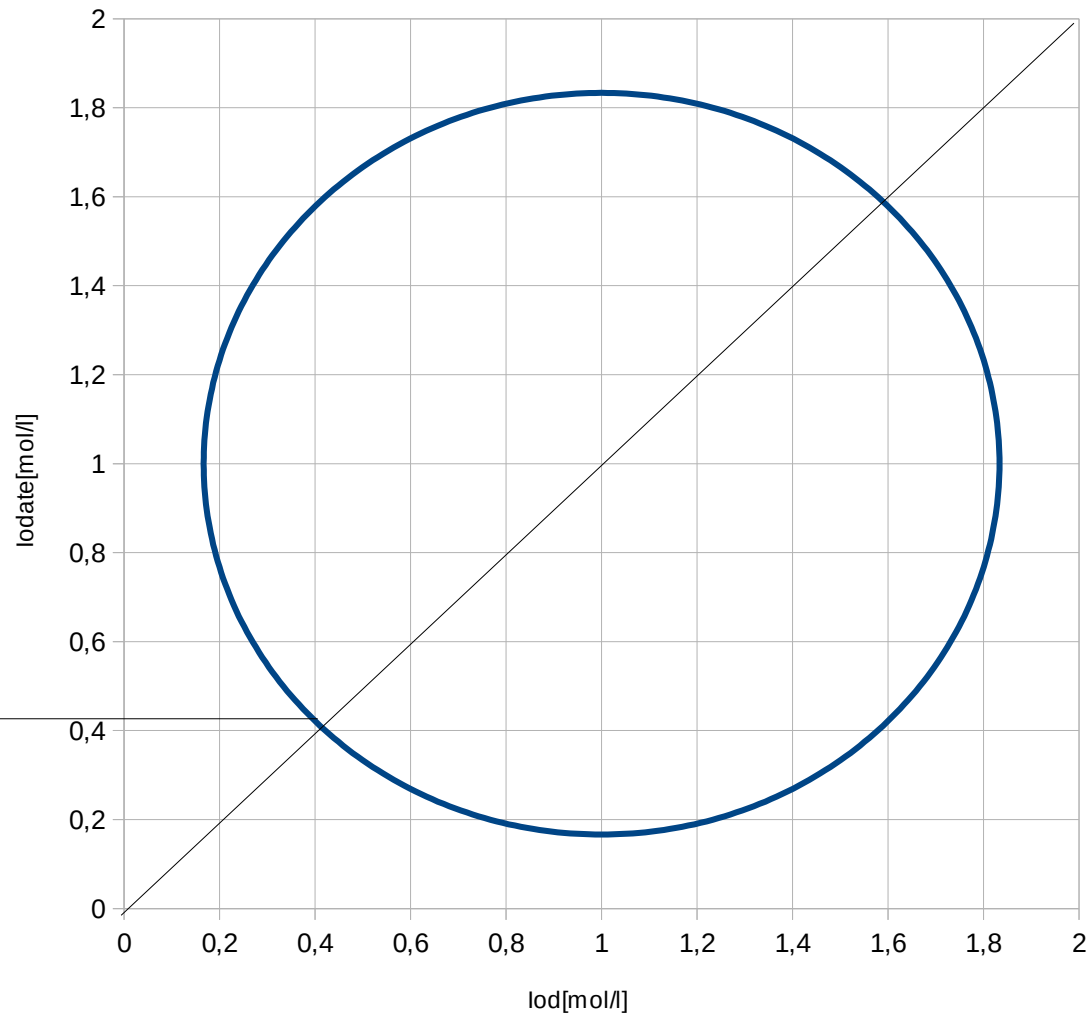
Oszillation

- 1) $I_2 \rightarrow AIS$
Umkehr
- 2) IOH nimmt zu



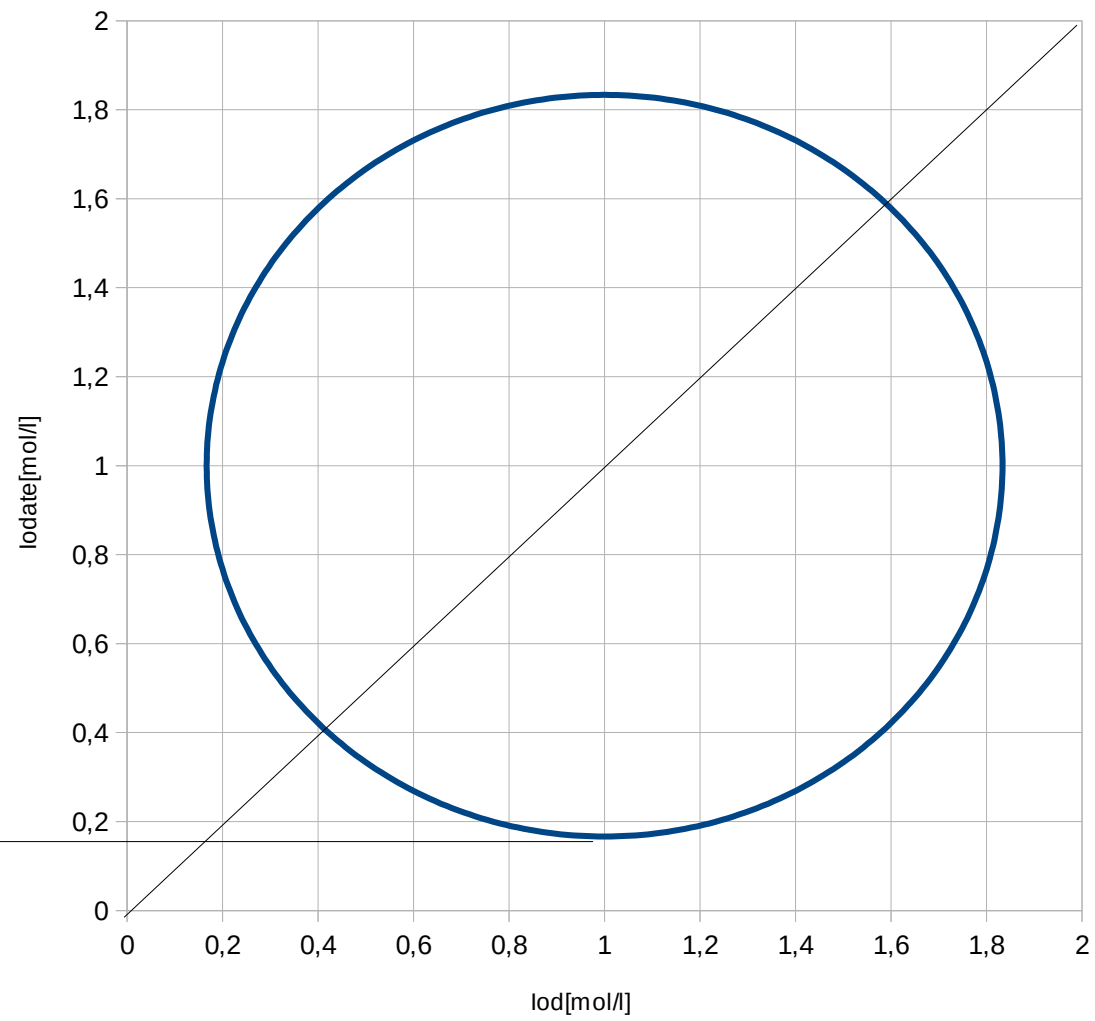
Oszillation

- 1) Mangel an IO_3^- und Überschuss von IOH
- 2) $\text{AIS} \rightarrow \text{I}_2$ und $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{AIS}$ gleich stark

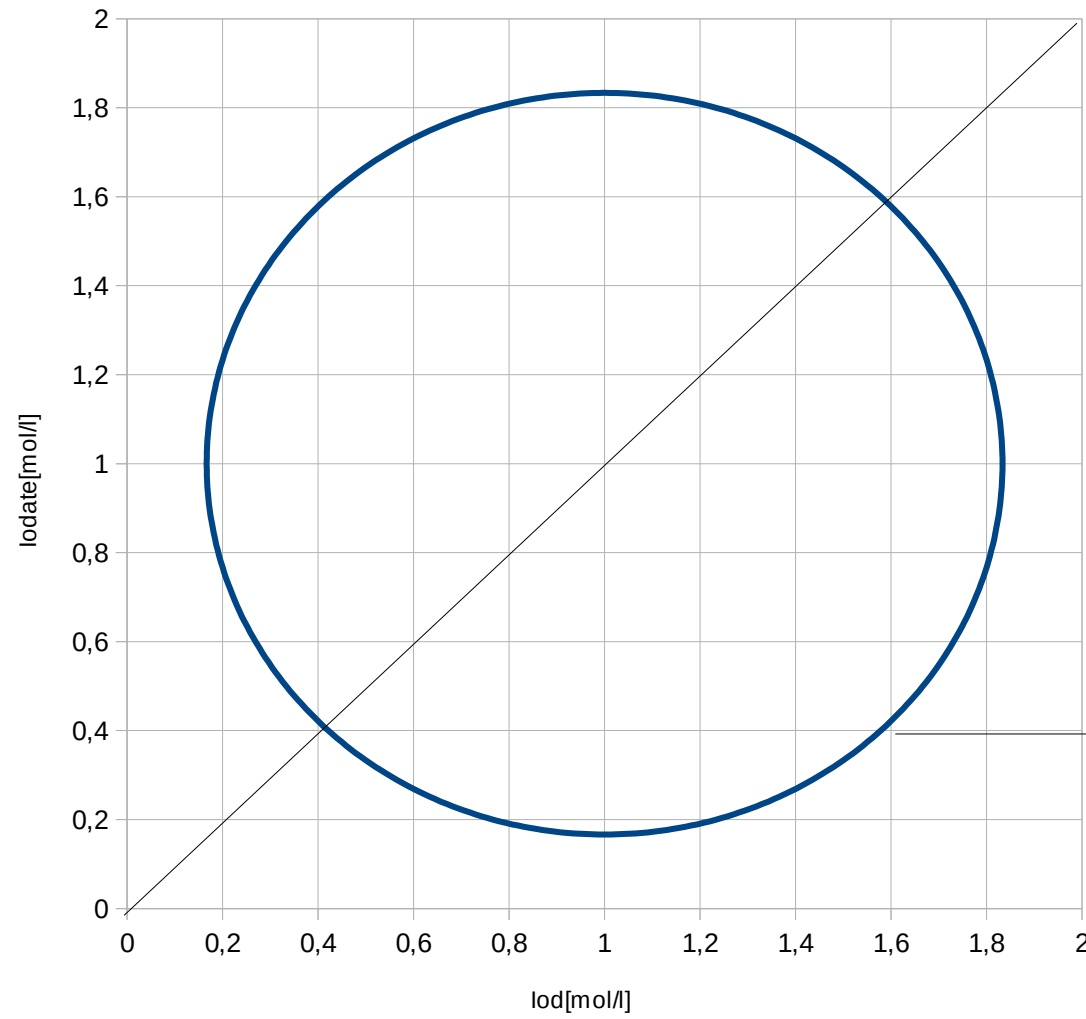


Oszillation

- 1) Umkehr $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{AIS}$
- 2) Viel $\text{IOH} \rightarrow \text{I}_2$

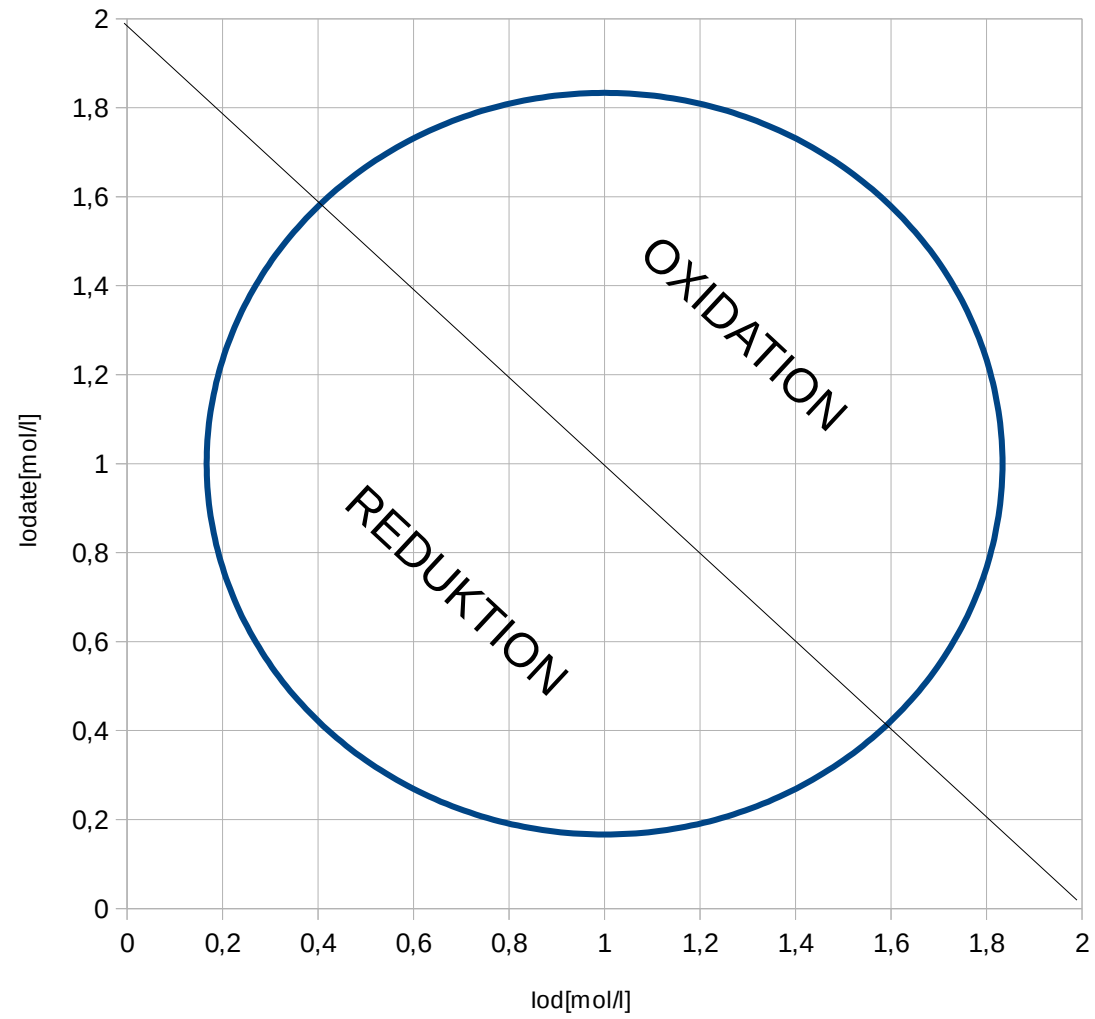


Oszillation

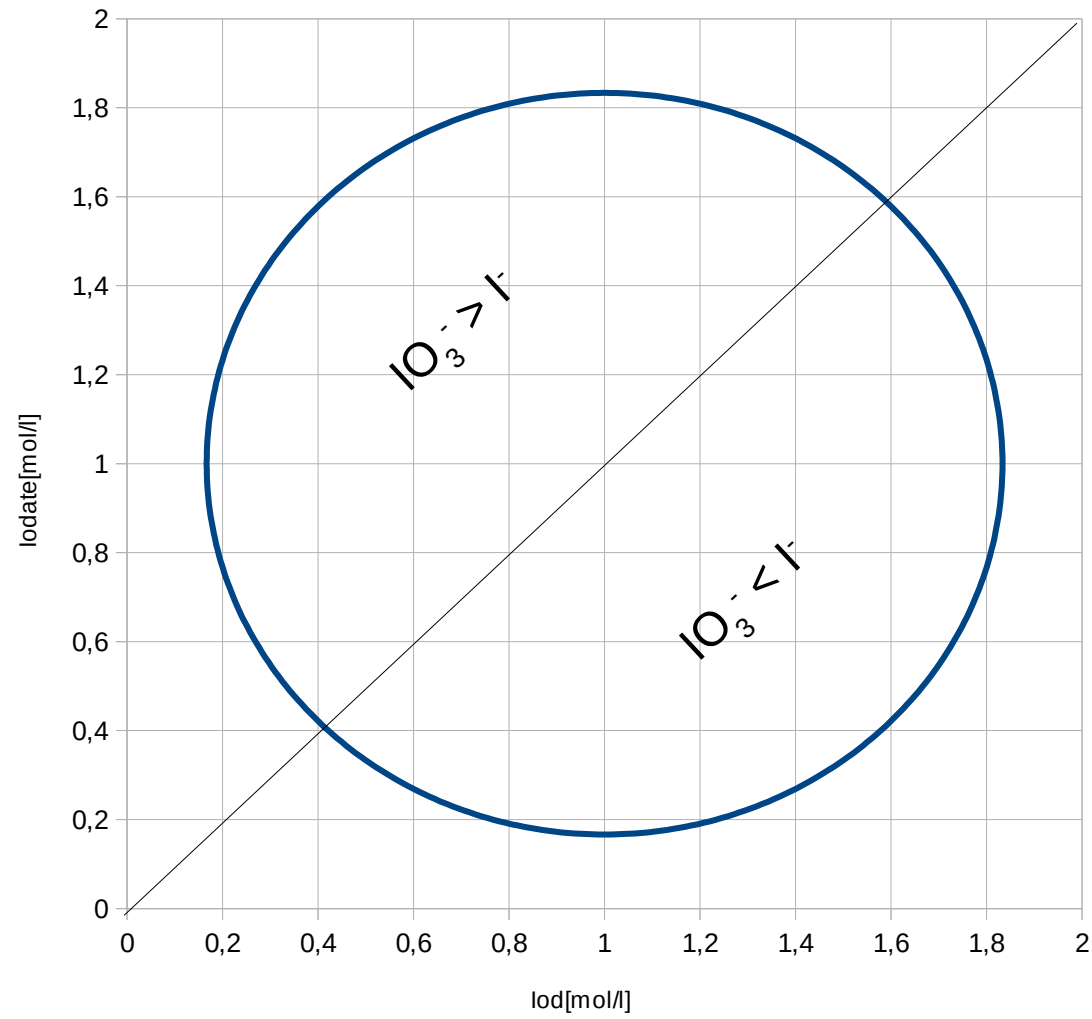


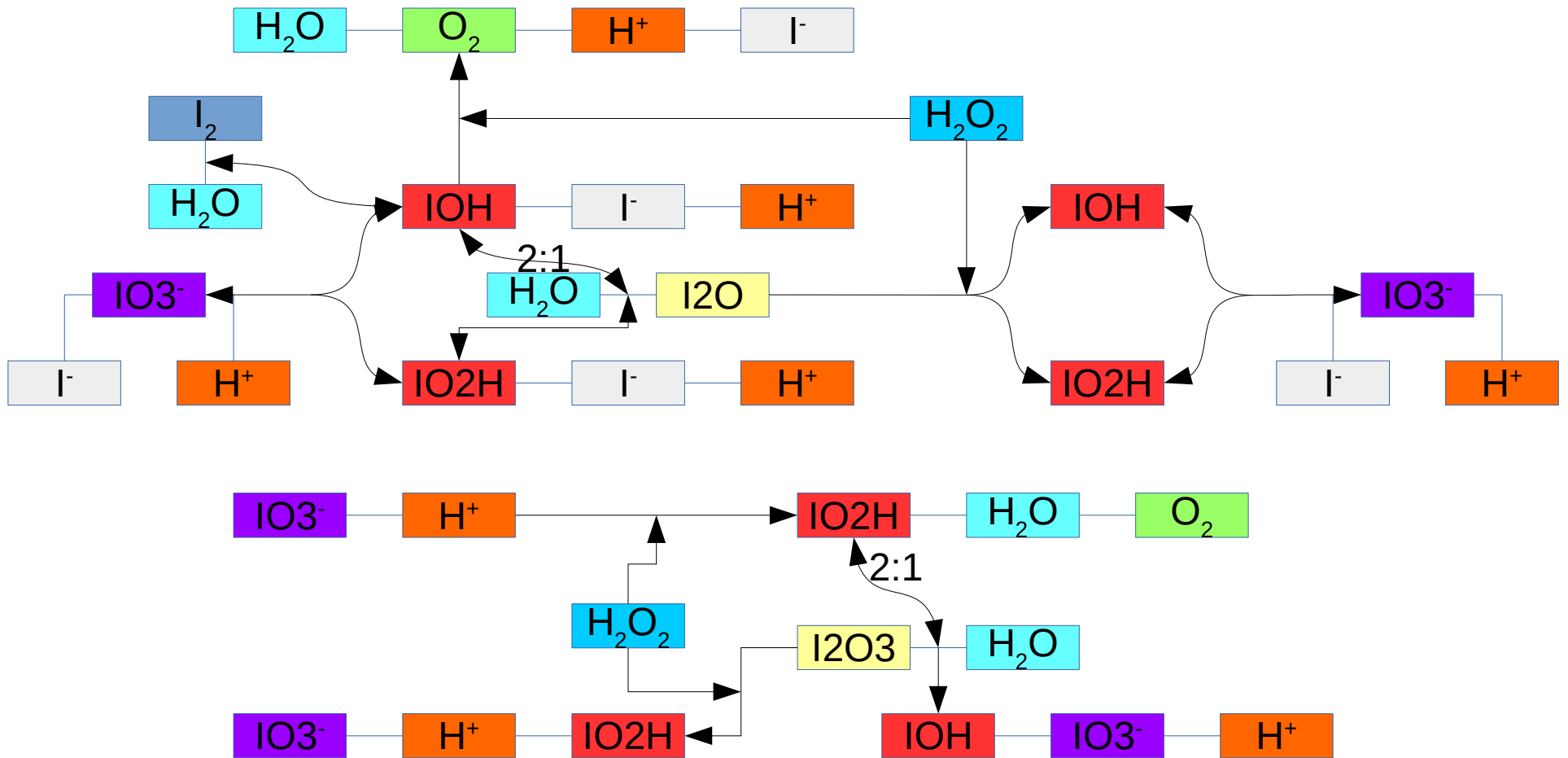
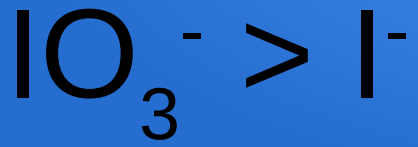
1) Rückgang AIS
führt zu
langsameren
AIS \rightarrow I₂

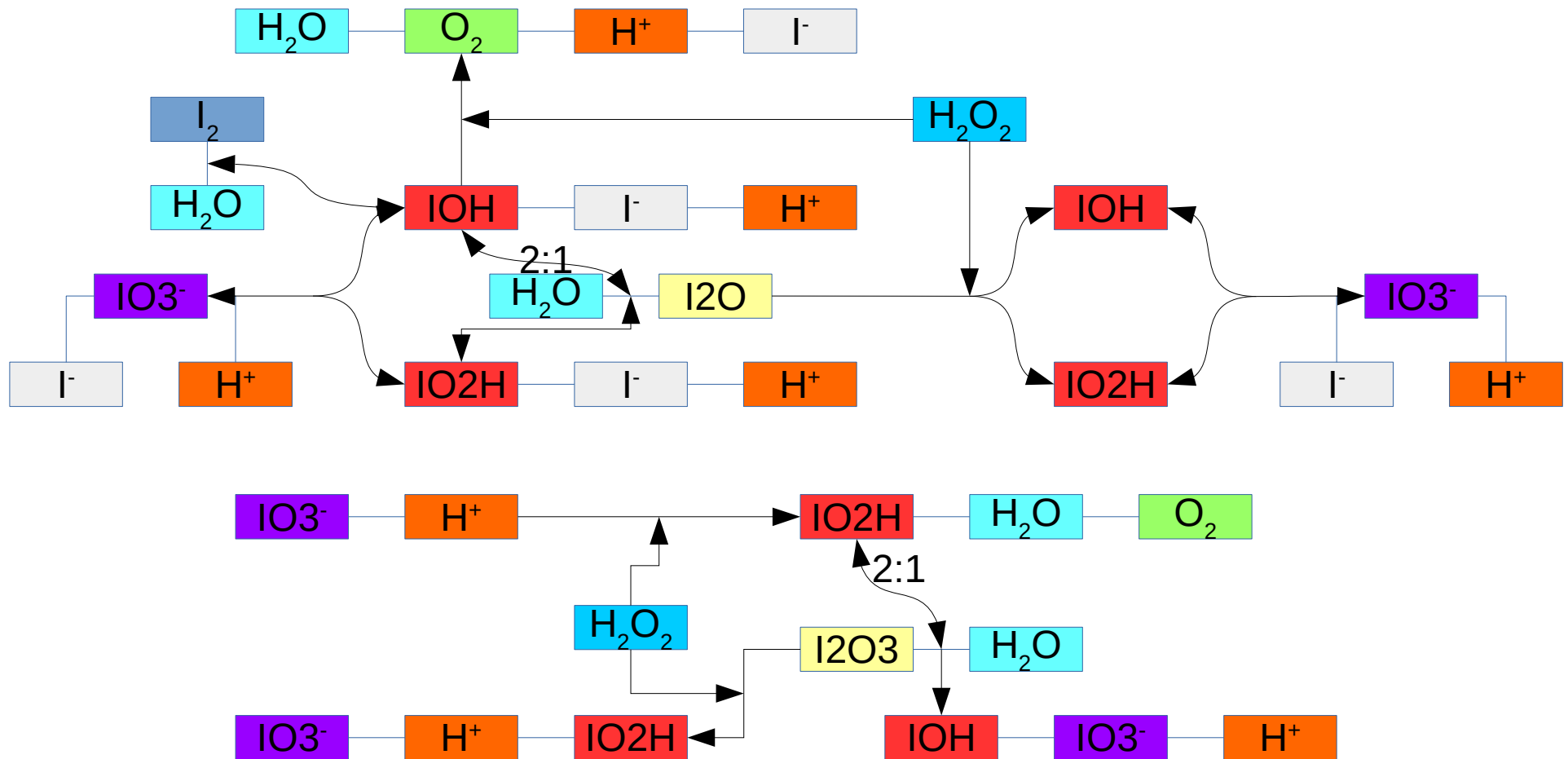
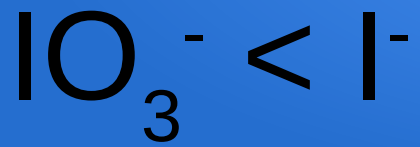
Oszillation



Oszillation



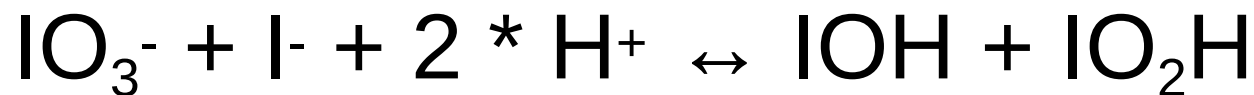




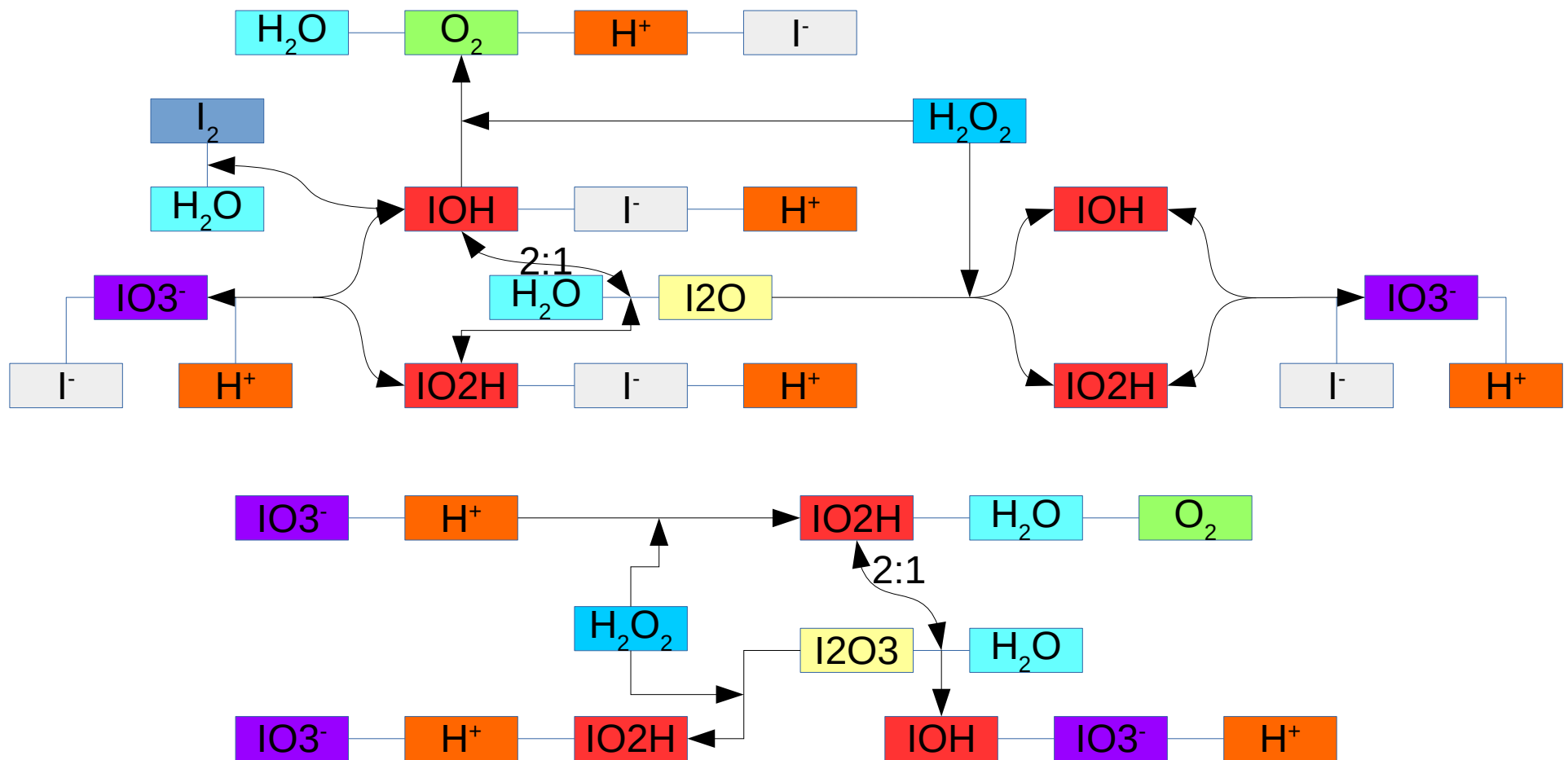
pH Einfluss

- $c[\text{IO}_3^-] + c[\text{I}^-] + c[\text{H}^+]$ ist konstant

- pH hat Einfluss auf Kinetik:



I_2O und I_2O_3



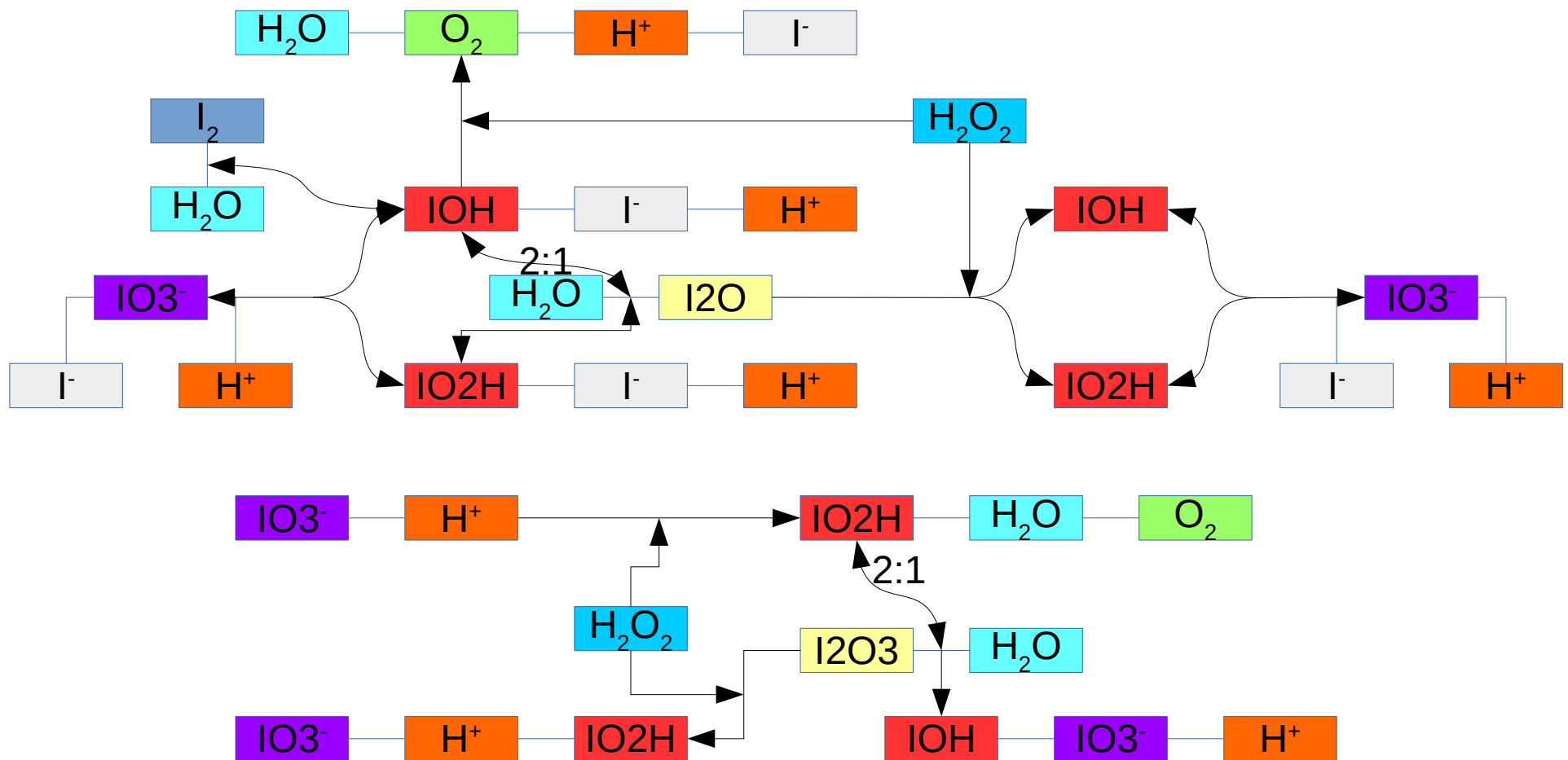
IO_2

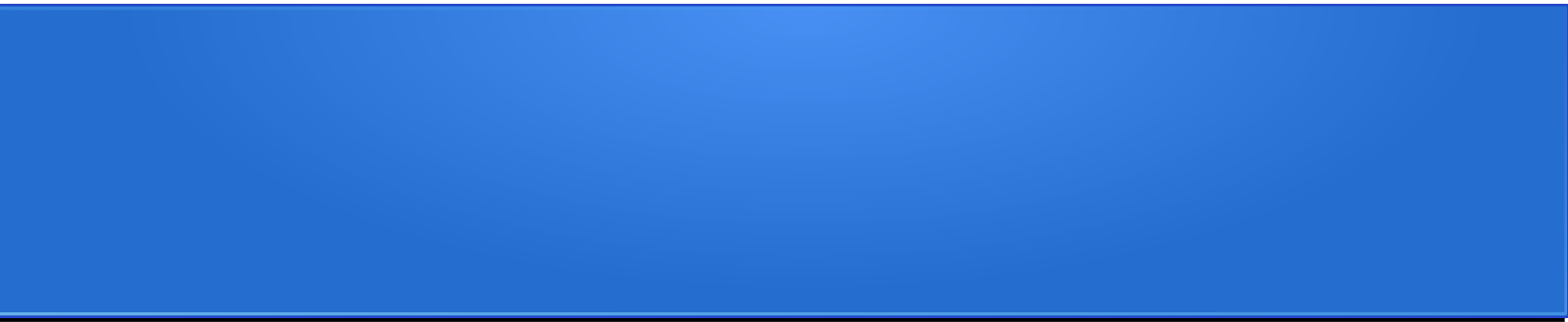
- Bindeglied zwischen IOH und IO_2H
hoher pH → Bildung von IOH
niedriger → Bildung von IO_2H
- Sind sowohl IOH als auch IO_2H hoch
Umsetzung zu jenen möglich
- Pufferwirkung beim Aufbau von IO_3^-



- Speicher von IO_2H relativ konstanter zerfall zu IOH und IO_2H
- Sinkt IO_2H , so dämpft I_2O_3 dies
- IO_2H ist niedrig wenn wenig IO_3^- umgesetzt wird

I_2O und I_2O_3





Modell?

Vereinfacht ausgedrückt

- $\text{IO}_3^- \rightarrow$ Andere Iod Spezies (AIS)
- $\text{AIS1} \rightarrow \text{I}_2$
- $\text{I}_2 \rightarrow \text{AIS2}$
- $\text{AIS2} \rightarrow \text{IO}_3^-$

Modell?

- Autokatalytisch?
- Goodwin?
- Lotka-Volterra?
- Keins davon?

Modell

- Ansatz: Reaktion pH “katalysiert“
 $I_2 \rightarrow AIS1$ (wenn basisch)
 $AIS1 \rightarrow IO_3^-$ (wenn basisch)
 $IO_3^- \rightarrow AIS2$ (wenn sauer)
 $AIS2 \rightarrow I_2$ (wenn sauer)

Einfluss der Temperatur

- Literatur sagt ja
- Bei steigender Temperatur erhöht sich die Frequenz



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit

Quellen

- <https://de.wikipedia.org/wiki/Bray-Liebhafsky-Reaktion>
- David Edelson, Detailed Calculations Modeling the Oscillatory Bray-Liebhafsky Reaction, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 2, 1979 , p.212
- Guy Schmitz, Iodine oxidation by hydrogen peroxide and Bray–Liebhafsky oscillating reaction: effect of the temperature, Phys. Chem. Chem. Phys .,2011,13,7102–7111
- Guy Schmitz, The Bray-Liebhafsky and Briggs-Rauscher oscillating reactions, Conference: Physical Chemistry 2012, 11th Int. Conf. Fundam. Appl. Aspects Phys.Chem., Volume: pp.227-232
- [weitere]