

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
.....	فهرست شکل
.....	ها.....
.....	ث.....
.....	فهرست
.....	جداول.....
.....	ج.....
.....	فهرست علائم و
.....	اختصارات.....
.....	ج.....
.....	چکیده
.....	فارسی.....
.....	ح.....
.....	چکیده
.....	انگلیسی.....
.....	107
.....	فصل اول.
.....	مقدمه.....
.....	1.....
.....	فصل دوم. مبانی تئوری
.....	2-1- معرفی واکنش‌های
6.....	نوسانی.....
.....	2-1-1- شرط نوسانی بودن یک
7.....	واکنش.....

2-1-2- تئوری نقطه

.....دوگانه

8

2-1-3- سی نیک غیر خطی و پس خورد

8.....شیمیایی

2-1-3-1- سی نیک

.....غیر خطی

8

2-1-3-2- پس خورد

.....شیمیایی

10

2-1-4- شیوه اجرایی واکنش های

11.....نوسانی

2-1-5- طبقه بندی واکنش های شیمیایی

11.....نوسانی

2-1-5-1- انواع واکنش های شیمیایی

12.....نوسانی

2-1-5-1-1- واکنش های کاتالیز

12.....شده

2-1-5-1-2- واکنش های کاتالیز

13.....نشده

2-1-5-2- انواع اجزاء تشکیل دهنده واکنش های شیمیایی

13.....نوسانی

2-1-5-1-1-

.....کاتالیزورها

13.....

2-1-5-2-2-

.....بسترها

13.....

2-1-5-3- انواع حل های ریاضی

14.....نوسان

2-1-6- نوسانگرهای شیمیایی فاز مایع شناخته شده و مکانیزم آنها.....	14
2-1-6-1- واکنش بلوسوف - زابوتینسکی	
.....(BZ)	14
2-2-6-1- نوسانگر	
.....مس	
	15
2-1-6-3- واکنش برای -	
.....لیبافکسی	16
2-1-6-4- واکنش بریگز -	
.....رائوچر	17
2-1-6-5- نوسانگرهای بیوشیمیایی اکسیداز -	
.....پراکسیداز	17
2-2- واکنش نوسانی بلوسوف -	
.....زابوتینسکی	19
2-2-1- کشف واکنش نوسانی	
.....BZ	19
2-2-2- مکانیزم واکنش	
.....BZ	22
عنوان	صفحه
2-2-3- واکنش های نوسانی در اندازه گیری های تجزیه -	
.....ای	25
2-2-4- کاربرد تجزیه ای واکنش نوسانی	
.....BZ	26
2-2-4-1- تعیین مقدار یون های	
.....فلزی	26
2-2-4-2- اندازه گیری ترکیبات	
.....بیولوژیک	27
2-2-4-3- اندازه گیری آنیون های	
.....معدنی	28

2-2-4-4- فن اغتشاش ضربه‌ای گونه آزمایشی مورد نظر

29.....(APP)

3-2- مفهوم

.....کمومتریکس

30.....

2-3-1- پایه طراحی

.....آزمایش

31

2-3-2- روش تغییر یک متغیر جداگانه در یک زمان

31.....(COST)

2-3-3- اهداف طراحی

32.....آزمایش

2-3-4- مزایای طراحی

33.....آزمایش

2-3-5- راهنماها در طراحی آزمایش

33.....ها

2-3-6- طرح باکس-بنکن(طرح سه سطحی متقارن

34.....کلاسیکی)

2-3-7- مدل پاسخ سطحی و بهینه

34.....سازی

فصل سوم. روش تجربی

3-1- مواد شیمیایی

37.....مصرفی

3-2-

.....دستگاهوری

38.....

3-3- تهیه محلول

38.....ها

3-4- روش ثبت نوسان های واکنش نوسانی

38.....BZ

3-5- بررسی اثر اغتشاشی -

سیستئین.....39

3-6- بررسی روش دریافت پاسخ اغتشاش به حضور L-

سیستئین.....39

3-7- بررسی اثر پارامترهای تجربی بر واکنش نوسانی BZ و پاسخ آن به تزریق L-

سیستئین.....39

3-8- محل تزریق L- سیستئین به سیستم نوسانی

BZ.....40

3-9- بررسی اثر غلظت واکنشگرها در سیستم

نوسانی.....40

3-10- اندازه گیری کمی L-

سیستئین.....40

3-11- بررسی اثر مزاحمت های

احتمالی.....41

3-12- بررسی اثر پارامترهای تجربی بر پاسخ واکنش BZ به L- پنی

سیلامین.....41

فصل چهارم. بحث و بررسی نتایج

4-1- اثر اغتشاش L- سیستئین بر سیستم نوسانی

BZ.....43

4-2- اثر روش دریافت پاسخ اغتشاشی به حضور L-

سیستئین.....44

4-3- تعیین اثر محل تزریق L- سیستئین به سیستم نوسانی

BZ.....45

4-4- بدست آوردن شرایط بهینه با استفاده از روش آماری طراحی

آزمایش.....46

4-4-1- بهینه سازی پارامترهای تجربی موثر بر پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- سیستئین با

استفاده.....47

4-4-2- بررسی عوامل تأثیرگذار در پاسخ سیستم نوسانی BZ به L-

سیستئین.....58

- 3-4-4- اثرات عوامل اصلی در پاسخ نوسانی BZ به L-
سیستئین.....59
- 4-4-4- اثرات متقابل عوامل موثر بر پاسخ سیستم نوسانی BZ به L-
سیستئین.....60
- 4-4-5- تحلیل
واریانس.....
61
- 4-4-6- روش رویه پاسخ و نمودارهای سطوح
پاسخ.....65
- 4-4-7- انتخاب شرایط بهینه برای اندازه گیری L-
سیستئین.....69
- 4-4-8- بررسی و آزمون اعتبار مدل
پیشنهادی.....69
- 4-5- اندازه گیری کمی L-
سیستئین.....69
- 4-6- بررسی اثر مزاحمت ها بر اندازه گیری L- سیستم نوسانی
BZ.....73
- 4-7- مطالعه پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....74
- 4-7-1- بهینه سازی پارامتر های تجربی موثر بر پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....75
- 4-7-2- بررسی عوامل تأثیرگذار در پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....84
- 4-7-3- اثرات عوامل اصلی در پاسخ نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....85
- 4-7-4- اثرات متقابل عوامل موثر بر پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....85

4-7-5- تحلیل

.....واریانس

86.....

4-7-7- انتخاب شرایط بهینه برای اندازه گیری L- پنی

89.....سیلامین

4-7-6- نمودارهای سطوح

92.....پاسخ

4-8- بررسی و آزمون اعتبار مدل

92.....پیشنهادی

4-9- اندازه گیری کمی L- پنی

93.....سیلامین

4-10- بررسی اثر مزاحمت ها بر اندازه گیری L- پنی سیلامین توسط سیستم نوسانی

96.....BZ

4-11- مکانیسم پیشنهادی برای اثر اغتشاشی L- سیستئین و L- پنی

98.....سیلامین

4-12- نتیجه گیری

.....کلی

99

4-13- پیشنهادات برای کارهای

101.....آینده

.....مراجع

102.....

فهرست شکل ها

عنوان

صفحه

- شکل 4-1. اثر L-سیستئین $5 \times 10^{-4} M$ بر نوسانات سیستم
44.....
- شکل 4-2. اثر روش های دریافت پاسخ اغتشاشی به حضور L-سیستئین.....
45.....
- شکل 4-3. اثر محل تزریق L-سیستئین. (a) تزریق در حداکثر نوسان (b) تزریق در حداقل نوسان.....
46.....
- شکل 4-4. نوسان های مربوط به به شرایط ارائه شده در جدول 4-2
58.....
- شکل 4-5. نمودار اثرات عوامل اصلی بر پاسخ نوسانی BZ به L-سیستئین.....
60.....
- شکل 4-6. نمودار اثرات متقابل عوامل موثر در پاسخ سیستم نوسانی BZ به L-سیستئین.....
61.....
- شکل 4-7. نمودار باقی مانده ها همراه با آزمون اندرسون-دارلینگ.....
63.....
- شکل 4-8. نمودار بازده پیش بینی شده برای دوره نوسان در برابر باقی مانده ها در.....
64.....
- شکل 4-9. نمودار باقی مانده ها نسبت به ترتیب زمان جمع آوری برای دوره نوسان در پاسخ سیستم.....
65.....
- شکل 4-10. نمودار پاسخ بر حسب $KBrO_3$ و $Ce(IV)$
66.....
- شکل 4-11. نمودار پاسخ بر حسب KBr و SO_4^{2-}
66.....H

- شکل 4-12. نمودار پاسخ بر حسب KBr و
67.....Ce(IV)
- شکل 4-13. نمودار پاسخ بر حسب KBrO_3 و
67.....MA
- شکل 4-14. نمودار پاسخ بر حسب H_2SO_4 و
68.....MA
- شکل 4-15. نمودار پاسخ بر حسب Ce(IV) و
68.....MA
- شکل 4-16. اثر غلظت های مختلف L- سیستئین در شرایط بهینه از سیستم
نوسانی.....70
- شکل 4-17. نمودارهای معیارگیری تغییرات دوره نوسان سیستم نوسانی BZ نسبت
به.....71
- شکل 4-18. پاسخ سیستم نوسانی BZ مربوط به پنج آزمایش تکراری $5/0 \times 10^{-6}$ M از L-
سیستئین.....72
- شکل 4-19. نوسان های سیستم نوسانی BZ مربوط به اثر گونه های مزاحم در شرایط
بهینه.....74
- شکل 4-20. اثر L- پنی سیلامین $3/0 \times 10^{-4}$ M بر نوسانات سیستم نوسانی BZ
شامل.....75
- شکل 4-21. نوسان های مربوط به شرایط ارائه شده در جدول 4-
9.....83
- شکل 4-22. نمودار اثرات عوامل اصلی بر پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....85
- شکل 4-23. نمودار اثرات متقابل عوامل موثر در پاسخ سیستم نوسانی BZ به L- پنی
سیلامین.....86
- شکل 4-24. نمودار باقی مانده ها برای پاسخ سیستم نوسانی BZ همراه با آزمون اندرسون-
دارلینگ.....88
- شکل 4-25. نمودار بازده پیش بینی شده برای دوره نوسان در اندازه گیری L- پنی
سیلامین.....88
- شکل 4-26. نمودار پاسخ بر حسب KBr و Ce(IV).
89.....

- شکل 4-27. نمودار پاسخ بر حسب H_2SO_4 و $Ce(IV)$90
- شکل 4-28. نمودار پاسخ بر حسب H_2SO_4 و MA90
- شکل 4-29. نمودار پاسخ بر حسب $Ce(IV)$ و MA91
- شکل 4-30. نمودار پاسخ بر حسب $Ce(IV)$ و $KBrO_3$91
- شکل 4-31. نمودار پاسخ بر حسب MA و KBr92
- شکل 4-32. اثر غلظت های مختلف L- پنی سیلامین در شرایط بهینه بر سیستم نوسانی BZ.....94
- شکل 4-33. نمودار های معیار گیری تغییرات دوره نوسان سیستم نوسانی BZ.....95
- شکل 4-34. نوسان های سیستم نوسانی BZ مربوط به اثر گونه های مزاحم در شرایط بهینه.....97

فهرست جداول

عنوان

صفحه

- جدول 3-1. فهرست ترکیبات شیمیایی مصرف شده.....37
- جدول 4-1. عامل های اصلی و سطوح آنها در طرح باکس-بنکن برای L-سیستئین.....47
- جدول 4-2. طرح عاملی باکس-بنکن با 5 عامل و 6 تکرار در نقطه مرکزی.....48
- جدول 4-3. پارامترهای آماری برای طرح باکس-بنکن.....59

جدول 4-4. تحلیل واریانس برای مدل

پیشنهادی.....62

جدول 4-5. بررسی اعتبار مدل

پیشنهادی.....69

جدول 4-6. نتایج مربوط به تعیین درصد انحراف استاندارد

نسبی.....73

جدول 4-7. مقایسه نتایج به دست آمده برای اندازه گیری L-

سیستئین.....73

جدول 4-8. عامل های اصلی و سطوح آنها در طرح باکس-بنکن برای L-پنی

سیلامین.....76

جدول 4-9. طرح عاملی باکس-بنکن با 5 عامل و 6 تکرار در نقطه

مرکزی.....76

جدول 4-10. پارامترهای آماری برای طرح باکس-

بنکن.....84

جدول 4-11. تحلیل واریانس برای مدل

پیشنهادی.....87

جدول 4-12. بررسی اعتبار مدل

پیشنهادی.....93

جدول 4-13. نتایج مربوط به تعیین درصد انحراف استاندارد

نسبی.....96

جدول 4-14. مقایسه نتایج به دست آمده برای اندازه گیری L- پنی

سیلامین.....96

فهرست علائم و اختصارات

مولار M

میکرو مولار μM

میلی گرم بر لیتر $mg l^{-1}$

میلی مولار mM

نانو مولار nM

پیکو مولار pM

چکیده

در این کار تحقیقاتی، اثر L-سیستئین و L-پنی سیلامین بر سیستم نوسانی BZ مطالعه شد. مشاهدات نشان می دهد که هر دو گونه آزمایشی مورد نظر باعث افزایش دوره نوسان می گردند. این افزایش در دوره نوسان بعنوان پاسخ تجزیه ای در نظر گرفته شد. در نهایت، روش طراحی آزمایش به منظور حصول شرایط بهینه برای اندازه گیری این دو گونه آزمایشی مورد نظر، استفاده گردید. غلظت های بهینه اجزای سیستم نوسانی BZ شامل (KBrO₃، KBr، Ce(IV)، H₂SO₄، و MA) برای L-سیستئین به ترتیب: 0/05 M، 0/06 M، 0/0023 M، 1/0 M، و 0/36 M، و برای L-پنی سیلامین به ترتیب: 0/036 M، 0/066M، 0/11 M، 1/33 M و 0/3 M به دست آمد. اندازه گیری کمی L-سیستئین و L-پنی سیلامین تحت این شرایط بهینه انجام شد و ضمن رسم نمودار معیارگیری نسبت به لگاریتم غلظت L-سیستئین و L-پنی سیلامین، به ترتیب دامنه خطی $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ - $4 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، $9 \times 10^{-5} \text{ M}$ - $9 \times 10^{-7} \text{ M}$ حد تشخیص ($4/0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، $8/7 \times 10^{-7} \text{ M}$) و انحراف استاندارد نسبی (3/4٪ و 4٪) محاسبه گردید. سپس اثر مزاحمت برخی از گونه های بیولوژیکی که احتمالاً در نمونه های حقیقی در مجاورت L-سیستئین و L-پنی سیلامین وجود دارند، بر اندازه گیری این دو گونه آزمایشی توسط سیستم نوسانی BZ مورد مطالعه قرار گرفتند. بدین ترتیب در شرایط بهینه پاسخ سیستم نوسانی BZ برای اندازه گیری L-سیستئین، اثر آسکوربیک اسید، گلیسین، تریپتوفان، L-آلانین و تریونین با

غلظت های متفاوت از هر یک از این گونه ها در حضور L- سیستئین $5/0 \times 10^{-6}$ M بررسی گردید. نتایج نشان می دهد که غلظت های کمتر از ، به ترتیب $3/0 \times 10^{-5}$ M ، $3/0 \times 10^{-5}$ M ، $8/0 \times 10^{-5}$ M و $2/0 \times 10^{-5}$ M بر روی سیستم تاثیری ندارند و بیشتر از این غلظت ها باعث افزایش دوره نوسان می شوند. همچنین در شرایط بهینه پاسخ سیستم نوسانی BZ برای اندازه گیری L- پنی سیلامین، اثر آسکوربیک اسید، گلیسین، تریپتوفان، L- آلانین و L- سیستئین با غلظت های متفاوت از هر یک از این گونه ها در حضور L- پنی سیلامین $4/0 \times 10^{-6}$ M بررسی گردید. نتایج نشان می دهد که غلظت های کمتر از ، به ترتیب $9/0 \times 10^{-5}$ M ، $7/0 \times 10^{-5}$ M ، $8/0 \times 10^{-5}$ M و $7/0 \times 10^{-5}$ M بر روی سیستم تاثیری ندارند و بیشتر از این غلظت ها باعث افزایش دوره نوسان می شوند.

فصل اول

مقدمه

برخی از جذاب‌ترین سیستم‌های شیمیایی که دور از تعادل ترمودینامیکی هستند، رفتاری نوسانی از خود نشان می‌دهند که دارای یک مکانیسم پیچیده می‌باشند. این واکنش‌های نوسانی از تعداد زیادی اجزا شامل واکنشگرها، محصولات و حدواسط‌ها تشکیل می‌شوند. در طول یک واکنش شیمیایی معمولی، غلظت واکنشگرها بطور ثابت کاهش، غلظت محصولات افزایش و غلظت حد واسط به سمت مقدار حداقل در حالت شبه پایا، میل می‌نماید. اما در یک واکنش شیمیایی نوسانی غلظت واکنشگر کاهش و محصولات افزایش

می‌یابد، ولی غلظت حد واسط یا کاتالیزور نوسان می‌نماید [1]. نوسان به صورت تغییر در رنگ (اگر گونه‌های نوسان‌کننده رنگی باشند)، تغییر در pH و تغییر در پتانسیل اکسایش-کاهش محیط ظاهر می‌شود که نوسانات به روش‌های مختلف پتانسیل سنجی، فلوریمتری و یا طیف سنجی نوری قابل نمایش هستند [2]. شناخته شده‌ترین نوسانگر شیمیایی شامل اکسایش یک ترکیب آلی (غالباً مالونیک اسید) توسط یون برومات در محیط شدیداً اسیدی است که توسط یک یون فلزی دارای دو عدد اکسایش متفاوت در یک الکترون مانند $Ce(IV) / Ce(III)$ ، $Fe(phen)_3^{3+} / Fe(phen)_3^{2+}$ یا $Mn(III) / Mn(II)$ [3]، کاتالیز می‌شود. این نوسانگر شیمیایی به نام واکنش بلوسوف-زابتینسکی¹ شناخته شده است [4]. در این نوسانگر، متناوباً نوساناتی در نسبت غلظتی $Ce(IV) / Ce(III)$ مشاهده می‌شود. گونه‌ی نوسان‌کننده‌ی دیگر در این واکنش شیمیایی، یون برماید است که در واقع حد واسط واکنش می‌باشد و نقش بسیار بحرانی در تولید نوسان برعهده دارد.

در ابتدا، واکنش‌های شیمیایی نوسانی فقط به منظور روشن نمودن مکانیسم نوسانات، مورد مطالعه قرار می‌گرفتند اما اخیراً، مطالعاتی در زمینه‌ی قابلیت این واکنش‌ها در اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای انجام شده است [5]. مقادیر جزئی برخی از مواد می‌تواند دینامیک پیچیده‌ی واکنش‌های نوسانی را تغییر دهد و به دنبال آن، باعث تغییر برخی مشخصه‌های نوسان (دوره و دامنه نوسان، تعداد نوسانات در نوسان‌های میرا و ... گردند؛ که غالباً ارتباط بین تغییر مشخصه نوسان و شدت اغتشاش خارجی (غلظت گونه آزمایشی مورد نظر)، با رسم نمودار معیارگیری قابل نمایش است [5].

L-سیستئین [(R)-2-آمینو-3-مرکاپتو پروپانوئیک اسید] یک آمینواسید مهم است که تعیین آن در سیستم‌های بیولوژیکی حائز اهمیت است. برای مثال، L-سیستئین در صنعت غذا به عنوان ضداکسیدانت و در صنعت داروسازی در فرمولاسیون دارو استفاده می‌شود [6]. بنابراین اندازه‌گیری L-سیستئین در مطالعات پزشکی، دارویی و بیولوژیکی حائز اهمیت است که باعث تلاش برای ارائه روش‌های حساس برای تعیین L-سیستئین شده است.

¹ Belousov - Zabolinskii

پنی سیلامین (3,3- دی متیل سیستئین)، محصول اصلی تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های پنی‌سیلین می‌باشد که فعالیت آنتی‌بیوتیکی ندارد و در مقابل بیماری سیستینوریا^۱ و ویلسون^۲ که یک بیماری ژنتیکی است استفاده می‌شود [7].

در این کار تحقیقاتی برای اولین بار تلاش شده است تا اثر L-سیستئین و L-پنی‌سیلامین بر واکنش نوسانی BZ مورد مطالعه قرار بگیرد و امکان اندازه‌گیری کمی این مواد بیولوژیکی به روش پتانسیل سنجی با بکارگیری این سیستم نوسانی بررسی شود. براین اساس، ضمن کسب اطمینان اولیه از اثر اغتشاشی هر یک از این مواد بیولوژیکی بر واکنش نوسانی BZ (اثر بردامنه و دوره نوسان) و به عبارتی بررسی اولیه امکان اندازه‌گیری این مواد، اثر پارامترهای تجربی بر واکنش نوسانی با استفاده از طرح‌های آماری طراحی آزمایش بررسی گردید. روش‌های بهینه‌سازی کلاسیک یا روش تغییر یک عامل در یک زمان، شامل تغییر یک عامل می‌باشد در حالی که بقیه عوامل ثابت هستند. این روش برای بهینه کردن چند عاملی نه صرفاً به دلیل صرف زمان بیشتر بلکه به دلیل ناتوان بودن در تشخیص صحیح نتیجه بهینه و به ویژه نادیده گرفتن برهم کنش موجود بین عوامل نامناسب است [8,9]. محدودیت این روش با استفاده از طرح‌های آماری برطرف می‌شود. این طرح‌های آماری، برهم کنش بین عوامل مختلف را بررسی می‌کنند [8-10].

با استفاده از این طرح‌های آماری، برهم‌کنش بین عوامل مختلف و همچنین پاسخ تجزیه‌ای آن به مواد بیولوژیکی موردنظر، مورد مطالعه قرار گرفت که در این راستا از روش رویه پاسخ^۳ کمک گرفته شد. روش رویه پاسخ، مجموعه‌ای از فنون ریاضی و آمار است که برای ارائه مدلی بکار می‌رود که پاسخ موردنظر را به متغیرها مرتبط می‌نماید و هدف آن بهینه‌سازی پاسخ موردنظر است [11,12]. در این مطالعه، تعیین عوامل مهم و معنی‌دار و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر روی سیستم نوسانی با استفاده از طرح باکس-بنکن^۴ [13-15] انجام شد تا ضمن پی‌بردن به اثر هر یک از این پارامترها، سطوح مناسبی از آنها انتخاب

¹ Cystinuria

² Wilson

³ Response surface method

⁴ Box-Behnken design

شود و با رسم نمودار معیارگیری، وابستگی پاسخ واکنش نوسانی BZ به غلظت این مواد بیولوژیکی تعیین شود و حد تشخیص، محدوده‌ی خطی غلظتی و درصد انحراف استاندارد نسبی روش محاسبه گردد. در نهایت مطابق معمول روش‌های اندازه‌گیری کمی، اثر مزاحمت برخی از سایر گونه‌های بیولوژیکی، که احتمالاً در نمونه‌های حقیقی واجد این مواد آزمایشی حضور دارند، نیز بررسی و مطالعه گردید.

فصل دوم

مبانی تئوری

2-1- معرفی واکنش‌های نوسانی

اخیراً روش‌های سی نتیکی، به عنوان ابزاری موثر در شیمی تجزیه و اندازه‌گیری یک یا چند گونه (بطور همزمان) بکار برده می‌شوند. البته در سال‌های اخیر به منظور شناخت پدیده‌های شیمیایی غیرخطی در مباحث سینیتیک شیمیایی تئوری و تجربی، انواع متفاوتی از نظام‌های دینامیکی، تشریح شده‌اند. این پدیده‌های غیرخطی که تحت عنوان واکنش‌های شیمیایی نوسانی شناخته شده‌اند، شامل نوسان‌های منظم، شبه دوره ای و بی‌نظم می‌باشند. واکنش‌های شیمیایی نوسانی، سیستم‌های پیچیده‌ای هستند که در ابتدا

فقط به منظور روشن نمودن مکانیزم نوسان‌ها از دیدگاه فیزیکو-شیمیایی، مورد بررسی قرار گرفتند [2]. اساساً یک واکنش شیمیایی نوسانی، واکنشی است که در آن غلظت یک (یا چند) گونه که غالباً حد واسط واکنش هستند، نوسان می‌کند [2].

شاید علت این اندازه جذابیت واکنش‌های نوسانی برای شیمیدانان، تناقض آنها با قوانین رایج باشد. تجربه به ما می‌گوید، تحت شرایط خاص، واکنش‌های شیمیایی فقط به سمت تعادل پیش می‌روند و به ندرت واکنشی را می‌یابیم که خود، چرخه‌ای را تکرار نماید. یک واکنش شیمیایی زمانی که به تعادل رسید، نمی‌تواند بطور خودبخود از آن انحراف یابد. بنابراین، واکنش‌های شیمیایی نمی‌توانند حول نقطه‌ی تعادل خود نوسان نمایند. در یک واکنش شیمیایی نوسانی، غلظت برخی از اجزاء، بطور تکرارپذیری از یک مقدار، عبور می‌نماید، اما واکنش انرژی‌زا، نوسان‌ها را هدایت می‌کند و به سمت تعادل پیش می‌برد. در واقع، به منظور ایجاد نوسان در یک سیستم شیمیایی، آن سیستم شیمیایی باید از شرایط تعادل به دور باشد.

نوسان‌ها در یک واکنش شیمیایی نوسانی با کاهش انرژی آزاد مخلوط واکنش همراه است. این کاهش در انرژی آزاد، واکنش شیمیایی را پیش می‌برد، اما همه‌ی واکنش‌های شیمیایی قادر به نوسان نیستند. باید ویژگی خاصی در این واکنش‌های شیمیایی وجود داشته باشد که به آنها اجازه دهد تا چنین رفتار غیرمعمولی داشته باشند. این ویژگی در مسیری است که آنها در رسیدن به تعادل می‌پیمایند. به عبارت دیگر، در مکانیزم آنهاست.

بطور کلی، اهمیت واکنش‌های شیمیایی نوسانی به دلیل نمایش گستره‌ی وسیعی از پدیده‌هایی است که از قانون دینامیکی غیرخطی پیروی می‌کنند. از این گذشته، اگر مکانیزم یک واکنش نوسانی قابل تعیین باشد، آنگاه امکان نوشتن قوانین دینامیکی آن و برقراری ارتباط بین رفتار دینامیکی ساده و رفتار دینامیکی پیچیده وجود خواهد داشت [16].

2-1-1- شرط نوسانی بودن یک واکنش

شرایط لازم برای نوسان واکنش را می‌توان در دو گروه شرایط ترمودینامیکی و شرایط سی‌نتیکی دسته‌بندی نمود. شرط دینامیکی این است که سیستم دور از تعادل بوده و انرژی آزاد گیبس بزرگ و منفی

داشته باشد. حداقل شرط سینتیکی این است که قانون دینامیکی جرم واکنش، غیرخطی باشد. این بدین معناست که قانون دینامیکی جرم شامل غلظت‌های دو یا چند حد واسط یا غلظت یک حدواسط، با توان بزرگتر از یک باشد. البته داشتن قانون دینامیک غیرخطی به تنهایی، تضمین قطعی برای رخ دادن نوسان نیست و غالباً به غیرخطی بودن ناشی از خصلت اتوکاتالیزوری و یا حلقه‌ی پس‌خورد¹، نیاز است [1].

2-1-2- تئوری نقطه دوگانه²

یکی از جذابیت‌های واکنش‌های شیمیایی نوسانی در این است که امکان مطالعه‌ی خصوصیات سیستم‌های به‌دور از تعادل و یا با خصوصیات و قوانین دینامیک غیرخطی را فراهم می‌نمایند. نکته‌ی جالب-تر، ارتباط بین مکانیزم‌های واکنش‌های نوسانی و معادلات دیفرانسیل غیرخطی حاکم بر رفتار آنها می‌باشد [16].

یکی از نکات جالب توجه و ویژه در این زمینه، ایده‌ی تغییر ناگهانی رفتار است، زمانی که پارامترهای سیستم تغییر می‌کند. برای مثال، در چه نقطه‌ای نوسان‌ها آغاز می‌شوند؟ در زبان معادلات دیفرانسیل غیرخطی، یک تغییر نظیر تغییر از رفتار یکنواخت به رفتار نوسانی، یک نقطه دوگانه نامیده می‌شود [17]. نقطه‌ای که در آن دوگانگی اتفاق می‌افتد، به مقادیری وابسته است که اصطلاحاً پارامترهای دوگانگی³، نامیده می‌شوند. این پارامترها نظیر نسبت غلظت‌های محصولات و مواد اولیه، ممکن است طبیعت ترمودینامیکی داشته باشند و یا همچون پارامترهایی مانند ثابت سرعت، غلظت اجزای مهم از نظر استوکیومتری، دما و یا سرعت پمپ شدن در شرایط سیستم باز، از ماهیت سینتیکی برخوردار باشند [1].

2-1-3- سی نتیک غیرخطی و پس‌خورد شیمیایی

¹ Feed-back loop

² Bifurcation point

³ Bifurcation parameters