

1.a. Sledování chemických oscilací reakce Bělousov-Žabotinský



Reakce Bělousov-Žabotinský (BZ) probíhá za katalýzy podle celkové rovnice

$$3\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2 + 4\text{BrO}_3^- \rightarrow 4\text{Br}^- + 9\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
(1.1.)

Existují různé varianty této reakce lišící se použitou organickou kyselinou či katalyzátorem (nejčastěji se používají kationty $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$), použití bromičnanu je nutno dodržet. Podrobný rozbor této oscilující reakce lze nalézt v odborné literatuře.

Celková reakce BZ je výsledkem dílčích reakcí propojených do otevřených cyklických a lineárních sekvencí se zpětnou vazbou. Při vhodné volbě koncentrací reaktantů reakce BZ

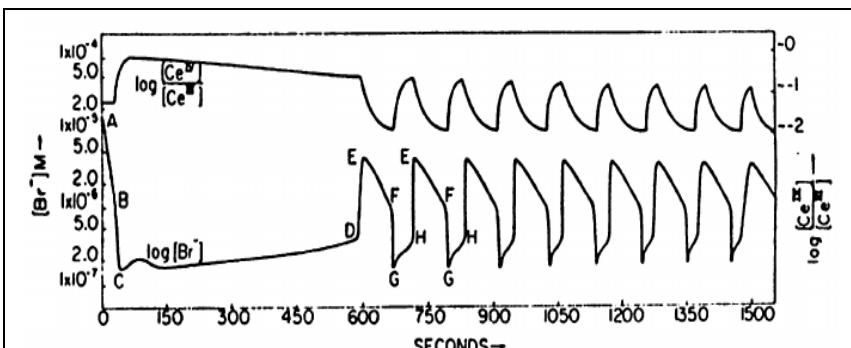
přechází z inkubační do oscilační fáze (viz OBRÁZEK 1), která může trvat i několik minut. Reakční koordináta vedoucí od výchozích látek k produktům je v oscilační fázi přepínána změnou koncentrace aniontů Br^- . Tato vlastnost reakční směsi se projevuje periodickými změnami koncentrací meziproduktů (chemickými oscilacemi) a kolísáním reakčních rychlostí reaktantů i produktů v čase. Vyneseme-li jednu oscilující veličinu na jiné také oscilující získáme tzv. atraktor.

Vznik oscilací závisí na výchozích koncentracích reaktantů, zejména aniontů Br^- , která by měla být okolo 10^{-4}M . Oscilace se projevují i na periodické změně dalších vlastností reakční směsi. Lze například sledovat i oscilace v absorpčním spektru Ce^{4+} (žluté zbarvení roztoku díky absorpci okolo 330nm) nebo ve spektru přidaného oxidačně redukčního indikátoru (např. ferroinu). Perioda a tvar oscilačních vln je dána také teplotou a výchozími koncentracemi reaktantů.

? **Úkol:** Stanovte oscilující závislosti koncentrace aniontů Br^- a oxidačně redukčního potenciálu E_{Redox} na čase v katalytické systému BZ. Určete oscilační periodu. Sestavte reakční atraktor. Posuďte, jak se projeví přídavek oxidačně redukčního katalyzátoru (ferroinu) do reakční směsi. Můžete experimentovat i s přídavkem aniontů Br^- nebo Ce^{4+} .



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: bromidová iontově selektivní elektroda (Br-ISE), platinová oxidačně redukční elektroda, potenciometr pro paralelní měření potenciálu elektrod (např. Seven Multi od firmy Mettler Toledo), PC s programem pro sběr dat. Elektromagnetická rotační mícháčka s míchadlem, 2 vyšší kádinky 100 ml, stojan s držákem elektrod. $0,006\text{M Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v $1,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,187\text{M KBrO}_3$ v $1,5\text{ M}$



OBRÁZEK 1: Závislost signálů Br ISE a oxidačně redukční Pt elektrody na čase.

H_2SO_4 , 0,825M kys. citrónová (nebo 0,807M kyselina malonová) v 1,5 M H_2SO_4 , indikátor ferroin (CAS No 14634-91-4) ve vodě, 0,02M KBr , 3 pipety 20ml.

 **POSTUP:** Zapneme počítač a seznámíme se s programem na sběr dat i s obsluhou potenciometru.

Oscilace bez přítomnosti indikátoru.

- a) Kombinované elektrody (Br-ISE a platinovou) vyjmeme z uchovávacích roztoků a upevníme je do držáků. Zkontrolujeme spojení elektrod s potenciometrem a propojení potenciometru s pořítačem.
- b) Smísíme 20ml roztoku 0,006M $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ v 1,5 M H_2SO_4 s 20ml roztoku 0,825M kys. citrónové v 1,5 M H_2SO_4 (vznikne roztok I).
- c) Do kádinky s roztokem I vložíme míchadlo, vše položíme na elektromagnetickou míchačku. Obě elektrody ponoříme do roztoku I tak, aby nemohlo dojít k poškození elektrod otáčejícím se míchadlem.
- d) Zapneme míchání a spustíme sběr signálů z elektrod.
- e) Pipetou přidáme 20ml 0,187M $KBrO_3$ v 1,5 M H_2SO_4 (roztok II).
- f) Sledujeme inkubační periodu a dále oscilace provázené změnou barvy indikátoru a změnami signálů Br-ISE a Pt elektrody. Zaznamenáme cca 20 cyklů pro Pt a Br- elektrodu. Oscilace žlutého zbarvení je důsledek přítomnosti iontů Ce^{4+} .

Oscilace s indikátorem.

- a) Postupujeme stejně jako v předchozím experimentu, mezi bodem instrukcí b) a c) přidáme malou pipetou 0,5ml indikátoru ferroinu.
- b) Barevné změny jsou jiné doplněné o přechody indikátoru.

 **PROTOKOL:** **GRAFY 1-4:** závislosti potenciálů elektrod na čase (signály z Pt elektrody a Br- elektrody s ferroinem i bez ferroinu). **GRAF 5 - 6:** Zobrazení atraktoru oscilací ve fázovém prostoru (tj. závislost napětí kombinované Pt elektrody na signálu Br- ISE) **DÁLE:** průměrná hodnota oscilační periody (Pt elektrody a Br-ISE elektrody s ferroinem i bez ferroinu).