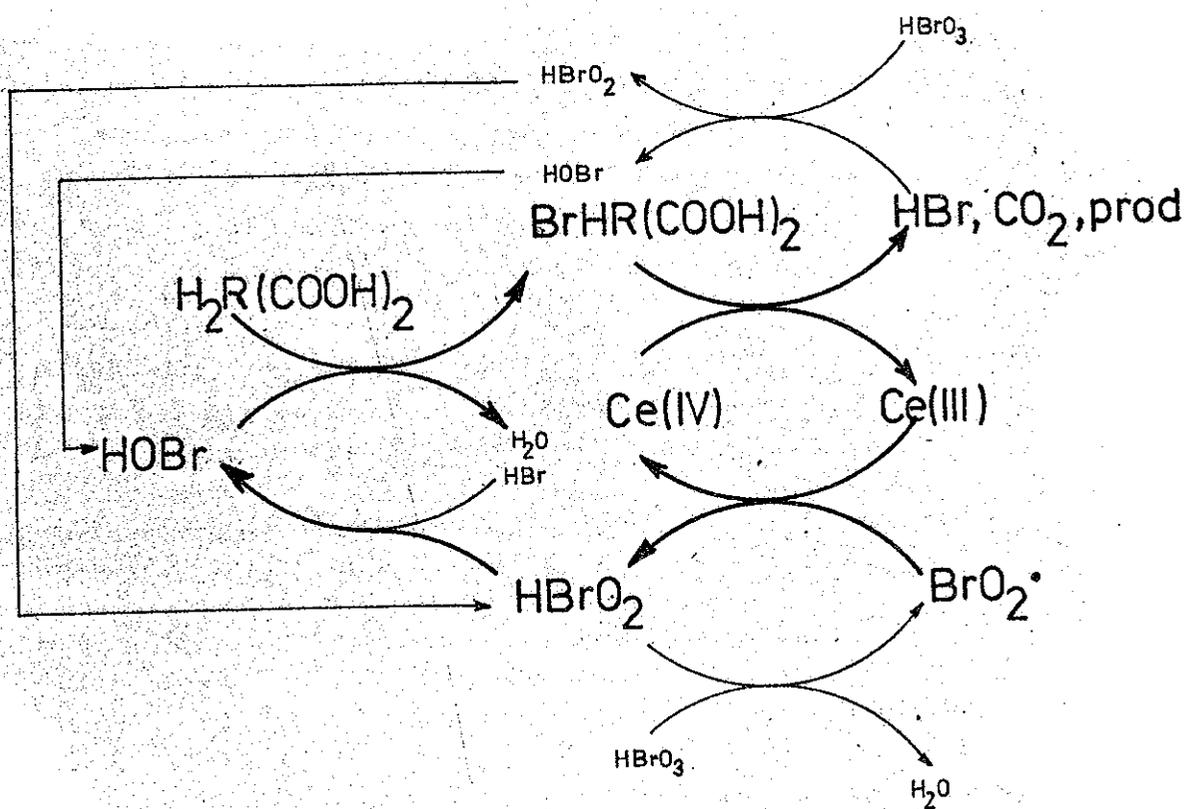


12. OSCILUJÍCÍ CHEMICKÁ REAKCE

Oscilující chemické reakce v roztoku jsou systémy několika reakcí se zpětnou vazbou - tj. s dílčí reakcí, kterou se například obnovuje spotřebovaná látka. Systém těchto reakcí musí být v případě stále netlumených oscilací otevřeným systémem, spojeným se zdrojem reagujících látek. Toto tvrzení je analogické požadavkům na netlumené mechanické a elektrické oscilátory. Aby byly oscilace netlumené, musí být ztráty oscilátoru do okolí kompenzovány dodáním energie z vhodného zdroje. V případě uzavřeného systému, kde může být určitá látka dodávána chemickou reakcí v roztoku, ale postupně vyčerpávána, dochází po jisté době trvání oscilací k jejich utlumení. Oscilace nemohou probíhat v uzavřeném systému v bezprostřední blízkosti rovnovážného stavu, nemohou ani rovnovážným stavem procházet. Jsou popisovány nelineární nerovnovážnou termodynamikou, tzn., že nelze použít pro popis systému linearizovaných vztahů, vhodných v případě systému blízkého rovnováže.

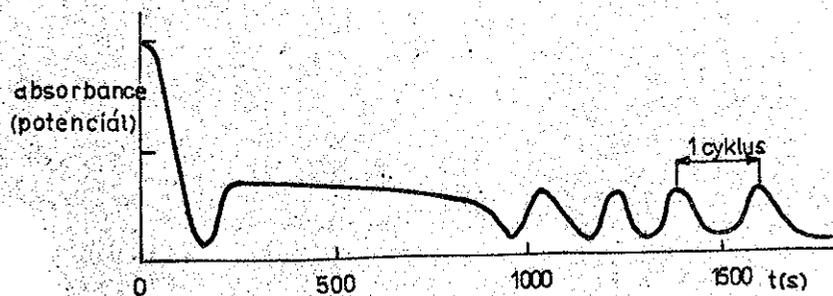
Živé organismy jsou nehomogenní otevřené systémy a jejich struktura je proměnná nejen v prostoru, ale i v čase. Přesto lze u nich vytypovat podsystémy vykazující homogenní oscilace (složitě enzymatické cykly, které provázejí periodické biologické děje, jako je tep srdce a dýchání, cirkardiální rytmy, mitóza atd.). Určité oscilační jevy v buňkách mohou vznikat v důsledku různé propustnosti membrány, čímž se mění koncentrace částic. Za působení zpětné vazby, permeability membrány a určitých reakcí mohou vzniknout chemické oscilace. Takové procesy by mohly být zodpovědné za oscilace v mitochondriálním systému nebo za glykolýzu v kvasinkových buňkách.

Je známo několik nebiochemických oscilujících homogenních reakcí. Jednou z nich je oxidace kyseliny citronové bromičnanem v prostředí zředěné kyseliny sírové, katalyzovaná ionty ceru (Žabotinského reakce). Podobné oxidaci podléhají všechny β -ketokyseliny. Jde o spojení řady redoxních reakcí, z nichž nejdůležitější je oxidace bromderivátu organické di(tri)karbonové kyseliny roztokem Ce(IV), který je generován z Ce(III) oxidačním působením BrO_2^+ radikálu. Bromace původní kyseliny $\text{H}_2\text{R}(\text{COOH})_2$ (malonové, citronové) je uskutečňována bromnanem, který vzniká ve složitém reakčním řetězci anorganických sloučenin bromu počínaje HBrO_3 [tedy Br(V)] a konče HBr [tedy Br(-I)]. Zjednodušené schéma probíhajících reakcí (podstatná část je zesílena) podává obr. 13. Slabě naznačeny jsou i některé zpětné vazby. Z hlediska chemika je důležitá reakce oxidativní dekarboxylace kyseliny citronové cerem (IV), která vede ke vzniku HBr , CO_2 a dalších produktů.



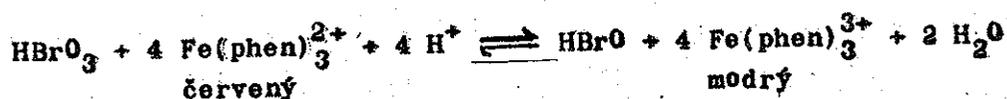
Obr. 13. Zjednodušené schema Žabotinského reakce

Protože cer (IV) vzniká při jedné reakci a při druhé se spotřebovává, vznikající oscilace lze sledovat pomocí měnícího se poměru koncentrací $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$. Obr. 14 ukazuje časovou závislost těchto oscilací.



Obr. 14. Závislost oscilací na čase

Cykly reakce lze sledovat ze změny zbarvení roztoku. Roztok se solí Ce(IV) je žlutý, roztok Ce(III) je bezbarvý. Pro zvýraznění barevných změn při vizuálním sledování oscilací se přidává feroin (kation tris-fenantrolinoželeznatý, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$), jehož barevný přechod odpovídá reakci:



Koncentrace feroinu ve směsi musí být mnohem menší než koncentrace bromičnanu. Za jiných koncentračních poměrů by mohla proběhnout oxidace komplexu až na Fe^{3+} za současné redukce bromičnanu na brom.

Druhá možnost sledování cyklů reakce je měření změn napětí článku složeného z oxidačně redukční elektrody (platinová elektroda v reakční směsi, obsahující Ce (IV) a Ce (III)) a ze srovnávací (kalomelové) elektrody. Pulsy napětí tohoto článku mají průběh s rychlým poklesem a pomalým vzrůstem v rozmezí přibližně 1,3 V až 1,0 V. Změny napětí lze velmi dobře měřit na pH-metru zapojeném jako milivoltmetr.

Po určitém počtu cyklů poklesne koncentrace reagujících látek a oscilace se utlumí. Koncentrace reagujících látek se mohou měnit jen v určitém rozmezí, v němž se oscilace udrží (viz tabulka).

Reagens	Rozmezí koncentrace (mol.dm ⁻³)	Vhodná koncentrace (mol.dm ⁻³)
Ce(SO ₄) ₂	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²	2 · 10 ⁻³
kys. citronová	0,0125 - 0,50	0,275
KBrO ₃	0,03 - 0,0625	0,0625
H ₂ SO ₄	0,5 - 3	1,5
feroin	cca 6 · 10 ⁻⁴	cca 6 · 10 ⁻⁴

Uvážíme-li, že doba jednoho cyklu reakce (perioda oscilace) τ je nepřímo úměrná rychlostní konstantě nejpomalější reakce cyklu k , pak můžeme využít závislosti periody τ na teplotě k experimentálnímu ověření platnosti Arrheinovy rovnice a k výpočtu aktivační energie E_A této složité reakce. Arrheinovu rovnici

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (1)$$

můžeme napsat ve tvaru:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

kde R je plynová konstanta (8,314 J.K⁻¹mol⁻¹), T je absolutní teplota a A je konstanta (frekvenční faktor). Podle výše uvedeného tvrzení o vztahu rychlostní konstanty k periodě oscilací τ bude platit:

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Z odečtené směrnice lineární závislosti $\ln \frac{1}{\tau}$ na $\frac{1}{T}$ získáme hodnotu aktivační energie E_A :

$$E_A = - \frac{\Delta \ln (1/\tau)}{\Delta (1/T)} \cdot R \quad (4)$$

Úkol: Změřte závislost periody oscilací Žabotinského reakce na koncentraci kyseliny citronové a bromičnanu a na teplotě buď vizuálně (i) nebo potenciometricky (j). Variantu určí asistent.

Potřeby: Magnetická míchačka s míchacím tělískem, teploměr do 100°C, stojan s lapákem, 3 pipety (20 cm³), 2 pipety (10 cm³), kádinka (150 cm³), stopky.

Chemikálie: Roztok A - 6.10⁻³M Ce(SO₄)₂ v 1,5M H₂SO₄; roztok B - 0,187M KBrO₃ v 1,5M H₂SO₄; roztok C - 0,825M kyselina citronová v 1,5M H₂SO₄; 1,5M H₂SO₄.

Pro variantu i) feroin indikátor (1/40M roztok) a pro variantu j) pH-metr, platinová elektroda a kalomelová elektroda.

Pracovní postup: 1. Závislost periody oscilací na koncentraci reagujících složek při konstantní teplotě.

a) Vliv koncentrace bromičnanu

Do baňky napipetujeme 20 cm³ roztoku A + 20 cm³ roztoku C + 10 cm³ 1,5M H₂SO₄ (bez ohledu na pořadí). Pro variantu i) přidáme 7 - 8 kapek feroinu, pro variantu j) dáme do roztoku takto připraveného platinovou a kalomelovou elektrodu a připojíme je k pH-metru. Reakční směs je nutné míchat. Míchání zajišťuje homogennost, která je nutnou podmínkou úspěšného průběhu reakce. Při maximální koncentraci Ce(IV) nastává markantní změna zbarvení roztoku ze špinavě zelené na oranžovou barvu. Perioda oscilací je doba i) mezi dvěma oranžovými zbarveními roztoku nebo j) mezi dvěma poklesy napětí. Měříme ji pětkrát. Zjištěnou průměrnou hodnotu periody srovnáme s hodnotou, kterou dostaneme v pokuse 1 c).

b) Vliv koncentrace kyseliny citronové

Reakční směs se skládá z 20 cm³ roztoku A, 20 cm³ roztoku B, 10 cm³ roztoku C a 10 cm³ 1,5M H₂SO₄. Měříme čas jako v 1a). Průměrnou periodu opět srovnáme s hodnotou 1c).

c) Referenční systém

Měříme periodu oscilací v reakční směsi, obsahující 20 cm³ roztoku A, 20 cm³ roztoku B a 20 cm³ roztoku C. Po změření periody oscilací při laboratorní teplotě reakční směs nevytléváme, ale použijeme ji k pokusu 2.

2. Závislost periody oscilací na teplotě:

Do reakční směsi dáme teploměr. Přihříváme směs topením míchačky a měříme periodu oscilací při změnách teploty o 5°C. Vypínáním topení regulujeme zhruba teplotu. Tu odečteme vždy před a po měření tří period. Naměřenému průměru period přiřadíme průměr těchto teplot. Měříme asi do 50°C. Protože se může feroin při vyšších teplotách rozkládat, dodáváme dvě

kapky indikátoru, měříme-li okolo 40°C .

Protokol: 1. Stručně princip úlohy a postup měření.

2. Períody oscilací při laboratorní teplotě 1a), 1b), 1c). Hodnocení.
3. Tabulka z průměrných hodnot absolutní teploty T a průměr hodnot doby jednoho cyklu τ z pokusu 2.
4. Graf závislosti $\ln(1/\tau)$ na $(1/T)$, hodnota aktivační energie E_A ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
5. Závěr. Význam oscilující chemické reakce v roztoku jako modelu pro periodické biologické děje. Příklady.