

Waldemar Nowicki

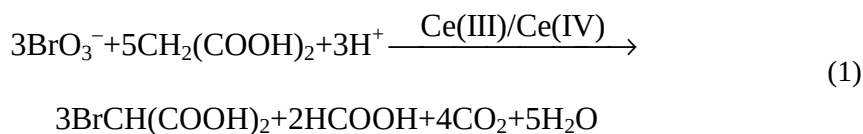
ĆWICZENIE 2

Reakcja Biełousowa-Żabotyńskiego

Podstawowe pojęcia: reakcje oscylacyjne

Wstęp

Reakcje oscylacyjne to reakcje, w których stężenia reagentów ulegają okresowym zmianom w czasie. Przykładem reakcji oscylacyjnej jest reakcja Biełousowa-Żabotyńskiego (BŻ), której przybliżone równanie sumaryczne ma postać



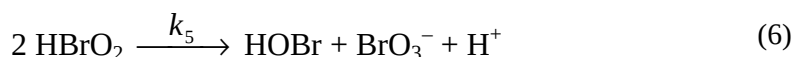
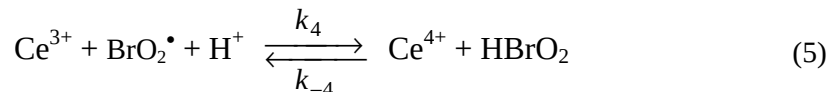
Układ redoks Ce(IV)/Ce(III) jest w reakcji BŻ katalizatorem. Za pozorną prostotą równania (1) kryje się złożony i nie do końca wyjaśniony mechanizm.

Celem ćwiczenia jest zbadanie, w jaki sposób stężenia początkowe reagentów wpływają na oscylacje reakcji BŻ.

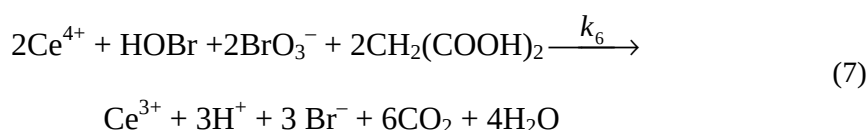
Teoria

Uproszczony model kinetyczny reakcji Biełousowa-Żabotyńskiego opracowali Field, Körös i Noyes (model FKN) [1-3]. Model ten zakłada sześć reakcji, z których pierwsze pięć przebiega jak następuje





Szósta reakcja jest sumą kilku etapów, na które składają się reakcje redukcji Ce(IV) oraz utleniania kwasu malonowego



Stałe szybkości pierwszych pięciu reakcji zostały wyznaczone eksperymentalnie w niezależnych pomiarach. Model zakłada, że stała szybkości szóstej reakcji jest funkcją stężeń niektórych reagentów

$$k_6 = a[\text{Ce}^{4+}] + b[\text{BrO}_3^-] + c[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] + d[\text{H}^+] + e \quad (8)$$

gdzie a, b, c, d, e - oznaczają stałe.

Zawarty w równaniach (2-8) uproszczony mechanizm FKN można sprowadzić do jeszcze prostszej postaci, do tzw. modelu OREGONATORa (nazwa powstała przez zestawienie wyrazów: uniwersytet w OREGONie - skąd wywodzą się jego twórcy Field i Noyes - oraz oscylATOR). Model ten poddany niewielkiej modyfikacji, gdyż OREGONATOR zawodzi przy obliczaniu stężeń niektórych reagentów (np. jonów ceru), przedstawiono poniżej [1]. Podstawiając $X \equiv \text{HBrO}_2$, $Y \equiv \text{Br}^-$, $Z \equiv \text{Ce}^{4+}$, $W \equiv \text{BrO}_2^\bullet$, $C \equiv \text{Ce}^{3+}$, $A \equiv \text{BrO}_3^-$ i $P \equiv \text{HOBr}$ otrzymujemy układ równań, w którym pominięto reagenty, których zmiany stężenia w trakcie przebiegu reakcji nie mają istotnego wpływu na jej przebieg (jak np. kwas siarkowy, występujący w dużym nadmiarze)





Współczynnik stechiometryczny g w uproszczonym równaniu (14) przyjmuje wartość 0,5.

Reakcje zmodyfikowanego OREGONATORa (9-14) prowadzą do następujących równań kinetycznych

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} = & k_1[A][Y] - k_2[X][Y] - k_3[A][X] \\ & + k_4[W][C] - k_{-4}[Z][X] - 2k_5[X]^2 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_1[A][Y] - k_2[X][Y] + gk_6[Z] \quad (16)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_4[W][C] - k_{-4}[X][Z] - k_6[Z] \quad (17)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = 2k_3[A][X] - k_4[W][C] + k_{-4}[Z][X] \quad (18)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_4[W][C] + k_{-4}[X][Z] + k_6[Z] \quad (19)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[Y][A] - k_3[A][X] + k_5[X]^2 \quad (20)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[Y][A] + 2k_2[X][Y] + k_5[X]^2 \quad (21)$$

Układ równań różniczkowych (15-21) można rozwiązać metodami numerycznymi.

Część praktyczna

Metoda

Ćwiczenie łączy potencjometryczny pomiar oscylacji w reakcji Biełousowa-Żabotyńskiego z numerycznym rozwiązywaniem układu równań kinetycznych (15-21) zmodyfikowanego modelu OREGONATORa.

Odczynniki i aparatura

- roztwór H_2SO_4 o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$: $45,09 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ lub $24,37 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$
- roztwór KCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$
- roztwór KNO_3 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$
- KBrO_3 (stały)
- kwas malonowy (stały)
- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (stały)
- platynowa elektroda zespolona
- pH-metr
- rejestrator Y-T

Wykonanie ćwiczenia

1. Zmontować układ do pomiaru siły elektromotorycznej złożony z miliwoltomierza oraz ogniwa: chlorosrebrowa elektroda odniesienia i platynowa elektroda wskaźnikowa. Obie elektrody umieszczone są w jednym zespolonym czujniku. Przed rozpoczęciem ćwiczenia należy uzupełnić elektrolit w półogniwie odniesienia. Chlorosrebrowe półogniwo odniesienia wymaga napełnienia roztworem chlorków (KCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$). Ze względu na to, że chlorki przeszkadzają reakcji BŻ, używamy klucza wypełnionego roztworem KNO_3 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Do wyjścia analogowego miliwoltomierza podłączyć rejestrator Y-T. Szybkość przesuwu papieru należy dobrać tak, aby z wystarczającą dokładnością obserwować cykle o okresie rzędu od 50s do 200s.

2. Przygotować wyjściowe roztwory kwasu malonowego, bromianu potasu oraz siarczanu ceru zgodnie z przepisem zawartym w tabeli 1. *Uwaga: Substancje należy rozpuścić w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$.*

Tabela 1

kwas malonowy $0,60 \text{ mol/dm}^3$	$6,2436 \text{ g kwasu malonowego}/100 \text{ cm}^3$
KBrO_3 $0,18 \text{ mol/dm}^3$	$3,0062 \text{ g KBrO}_3/100 \text{ cm}^3$
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	$0,2426 \text{ g Ce}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3$

3. Zmieszać wyjściowe roztwory w stosunku podanym w tabeli 2 i zanurzyć elektrody w mieszaninie. *Uwaga: Roztwory należy mieszać w kolejności: bromian potasu, kwas malonowy, kwas siarkowy i siarczan ceru.* Włączyć rejestrator i tak ustawić pokrętkę ustawiania piórka na osi Y oraz wzmocnienie, aby przez cały czas trwania reakcji nie został przekroczony zakres przyrządu i aby jego wskazania były wyraźne.

Tabela 2

Roztwór KBrO_3	Roztwór kwasu malonowego	Roztwór H_2SO_4	Roztwór $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
9 cm^3	3 cm^3	10 cm^3	5 cm^3
9 cm^3	3 cm^3	5 cm^3	10 cm^3
9 cm^3	3 cm^3	0 cm^3	15 cm^3

3. Zarejestrować krzywe oscylacyjne dla roztworów z tabeli 2. Czas pomiaru nie powinien przekroczyć 0,5 godz.

4. Przeprowadzić reakcję mieszając roztwory w sposób podany w tabeli 3. Czas pomiaru powinien wynosić co najmniej 1,5 godz. Prędkość wysuwu papieru z rejestratora można zmniejszyć.

Tabela 3

Roztwór KBrO_3	Roztwór kwasu malonowego	Roztwór H_2SO_4	Roztwór $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
1,5 cm^3	0,5 cm^3	10 cm^3	15 cm^3
3 cm^3	1 cm^3	8 cm^3	15 cm^3

5. Po zakończeniu pomiarów zmierzyć na wykresie odległości pomiędzy poszczególnymi pikami zaniebując okres indukcji na początku reakcji.

6. Wyliczyć średnie okresy oscylacji uzyskane dla poszczególnych stężeń siarczanu ceru (IV) (tabela 2) i nanieść je na wykresie zależności okresów oscylacji od stężenia katalizatora.

Symulacja reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego (program OREGONATOR)

Uruchomić program „Reakcje oscylacyjne” zawarty w pliku „oregonat.exe”. Program ten symuluje przebieg reakcji BŻ w oparciu o zmodyfikowany model OREGONATOR rozwiązując układ równań różniczkowych (15-19) za pomocą metody Rungego-Kutta lub Fehlberga [4,5]. Zaakceptować stężenia reagentów wstępnie zaproponowane przez program. Stężenia te są zbliżone do stężeń wykorzystywanych w części eksperymentalnej. Obserwować na ekranie wykresy oscylacji stężeń reagentów poprzedzone - jak w rzeczywistej reakcji -

okresem utajenia. Na ekran wyprowadzane są stężenia Ce^{4+} , Ce^{3+} , Br^- , HBrO_2 oraz aktualny czas. Należy prześledzić stężenia poszczególnych reagentów w różnych fazach oscylacji. Następnie uruchomić program powtórnie zmieniając stężenia wybranych substratów. Szczególnie zalecane jest prześledzenie przebiegu reakcji przy różnych stężeniach jonów ceru oraz wodorowych. Po wprowadzeniu nowych stężeń początkowych reagentów, na ekran wyprowadzane są wartości stałych szybkości reakcji 9-12, które w zmodyfikowanym OREGONATORze są funkcjami stężenia jonów wodorowych.

Symulacja reakcji oscylujących (pakiet SciLab¹)

Upewnić się, czy na komputerze jest zainstalowany pakiet *SciLab*.

Poprzez kliknięcie na jeden z plików: LV.sci, oregonator.sci lub brusselator.sci otworzyć skrypt *scilaba* służący do symulacji reakcji oscylującej Lotki-Volterry lub reakcji Biełousowa-Żabotyńskiego przy użyciu modelu OREGONATOR lub BRUSSELATOR. Uruchomić skrypt poprzez wybór *execute/load into scilab*. Program *SciLab* obliczy stężenia wybranych reagentów na podstawie równań kinetycznych odpowiednich reakcji chemicznych za pomocą funkcji *ode* służącej do numerycznego rozwiązywania równań różniczkowych zwyczajnych [6] (postać równania różniczkowego jest zdefiniowana w bloku *function ... endfunction*). Wyniki obliczeń (zależność wybranych stężeń od czasu oraz wybrany atraktor) zostaną przedstawione w nowych oknie. Zbadać zachowanie modelu przy różnych wartościach początkowych stężeń, stałych szybkości oraz dla różnych mechanizmów reakcji (uzyskanych poprzez modyfikacje wyrażeń składających się na kinetyczne równania różniczkowe reakcji chemicznych). Zbadać zachowanie się modelu dla stałych szybkości i warunków początkowych zadanych w eksperymencie wykonywanym w ramach ćwiczenia. Zbadać zachowanie zbliżonych modeli kinetycznych pod względem możliwości wystąpienia reakcji oscylujących.

Dyskusja

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu oraz symulacji należy odpowiedzieć na pytania:

1. Które z reakcji przedstawionych w schemacie FKN dominują w górnych, a które w dolnych częściach wykresu przedstawiającego oscylacje układu? (Uwzględnić konwencję sztokholmską $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,44\text{V}$, $E[\text{Ag}/\text{AgCl}(0,1\text{M KCl})] = +0,228\text{V}$)

2. Jaki wpływ ma stężenie jonów ceru na okres oscylacji? Dlaczego okresy oscylacji zmieniają się?

¹ Instrukcja obsługi on-line: http://help.scilab.org/docs/5.4.0/en_US/index.html

3. Wyjaśnij, dlaczego stałe szybkości reakcji 9-12 są funkcjami stężenia jonów wodorowych?

Literatura cytowana

- [1] O. Benini, R. Cervelatti, P. Fetto, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996) 865.
- [2] P. Strizhak, M. Menzinger, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996) 868.
- [3] A. Okniński, *Catastrophe Theory*, PWN - Polish Sci. Publ., Warszawa, 1992.
- [4] G. Dahlquist, A. Bjork, *Metody numeryczne*, PWN, Warszawa, 1983.
- [5] M. Marciniak, *Basic numerical functions and procedures in Turbo Pascal*, PWN, Warszawa, 1991.
- [6]. http://help.scilab.org/docs/5.4.0/en_US/index.html

Literatura uzupełniająca

- [7] M. Orlik, *Reakcje oscylacyjne. Porządek i chaos*, WNT, Warszawa, 1996.

Zagadnienia dodatkowe

Równanie kinetyczne. Rząd reakcji chemicznej. Cząsteczkowość reakcji chemicznej. Katalizator. Kinetyka reakcji złożonych (reakcje odwracalne, następne, łańcuchowe). Autokataliza. Podstawowe pojęcia elektrochemiczne: półogniwo, równanie Nernsta na potencjał półogniwa, elektroda redoks, elektroda odniesienia.

Obliczenia dodatkowe – skrypty Scilaba

```
//Lotka-Volterra

//concentration
c = 1.0;

//rate constants
k1 = 1.0;
k2 = 0.5;
k3 = 0.8;

function yd = LotkaVolterra(t,y)
yd(1) = y(1)*(k1*c-k2*y(2));
yd(2) = y(2)*(k2*y(1)-k3);
endfunction

t = 0:0.02:20;
y = ode([1.0 2.0]',0,t,LotkaVolterra);

subplot(2,1,1);
plot2d(t',y');

subplot(2,1,2);
plot2d(y(1,:),y(2,:));
```



```
//Oregonator

//concentrations
c=0.04;

//rate constants
k1=0.005;
k2=1.0;
k3=1.0;
k4=1.0;
k5=0.0005;

function yd=oregonator(t,y)
yd(1)=y(1)*(-k2*y(2)+k3*c-2*k4*y(1))+k1*c*y(2)
yd(2)=y(2)*(-k1*c-k2*y(1))+k5*y(3)
yd(3)=2*k3*c*y(1)-k5*y(3)
endfunction

t=0:15:10*10^4;
y=ode([0 0 0.00025]',0,t,oregonator);

subplot(2,1,1)
plot2d(t',y')

subplot(2,1,2)
plot2d(y(1,:),y(3,:))
```

```
//Brusselator

//concentrations
c1=0.04;
c2=0.02;

//rate constants
k1=0.02;
k2=1.0;
k3=1.0;
k4=0.01;

function yd=brusselator(t,y);
yd(1)=y(1)*(-k2*c2+k3*y(1)*y(2)-k4)+k1*c1;
yd(2)=y(1)*(k2*c2-k3*y(1)*y(2));
endfunction

t=0:1:0.5*10^4;
y=ode([0.5 0]',0,t,brusselator);

subplot(2,1,1);
plot2d(t',y');

subplot(2,1,2);
plot2d(y(1,:),y(2,:));
```