

Chemické oscilácie a vlny

Valent Ivan · Prírodné vedy

11.08.2010



Nelineárna dynamika je univerzálnou medziodborovou vedeckou disciplínou, ktorá dnes svojimi výsledkami prispieva do mnohých oblastí života. Predmetom jej skúmania je zložitý časový a časovo-priestorový dynamický správny najrôznejších sústav od relatívne jednoduchých fyzikálnych modelov cez zložitejšie systémy chemické až po vysokoorganizované biologické, ekologické, či dokonca ekonomické a sociologické sústavy. Objekty takýchto sústav môžu byť chemické zlúčeniny, živé organizmy, ale aj napr. ekonomické veličiny ako hrubý domáci produkt, úroveň nezamestnanosti, ceny akcií a pod.

Nelineárna dynamika má v súčasnosti rozvinutý rozsiahly teoretický aparát založený na matematickom základe, najmä teórii sústav diferenciálnych rovníc. Spomínané objekty vstupujú v rámci daného dynamického systému do vzájomných vzťahov, ktoré možno opísať jednou alebo oveľa častejšie viacerými diferenčnými alebo diferenciálnymi rovnicami. Tieto rovnice, ako nasvedčuje názov disciplíny, sú spravidla nelineárne.

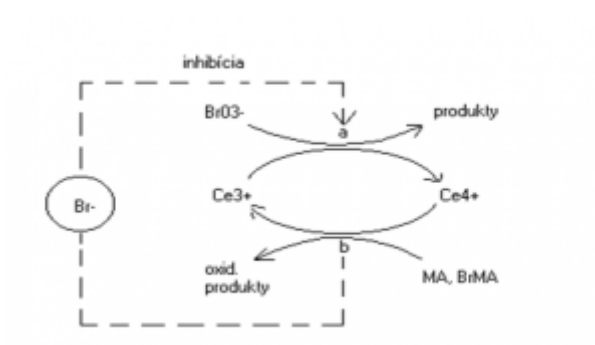
Práve táto nelinearita spôsobuje zložitý nemonotónny časový vývoj celej sústavy s fascinujúcou a často veľmi prekvapujúcou a na prvý pohľad ťažko predpovedateľnou dynamikou. Príkladmi takéhoto správania môžu byť pulzujúce elektrické obvody a turbulencia vo fyzike, prudké zmeny počasia v meteorológii, oscilačné reakcie v chémii, populačná dynamika v rôznych biodisciplínach, ale aj striedanie konjunktúry a recesie v ekonomických systémoch a obmieňanie pravicových a ľavicových vlád v politike.

Medzi najdôležitejšie a najlepšie preskúmané chemické nelineárne dynamické systémy patria reakcie typu Belousovova – Žabotinského. Tieto reakcie poskytujú celý rad fascinujúcich javov – od bistability, cez periodické oscilácie medzi produktmi, až po zložitú osciláciu a chaos. Samotná Belousovova – Žabotinského (BŽ) reakcia bola publikovaná v roku 1958 Belousovom ako oxidácia kyseliny citrónovej bromičnanovými iónmi za prítomnosti ceričitých iónov. Reakcia bola zaujímavá svojim vizuálnym efektom, kde sa oscilačne menila farba sústavy medzi žltým a bezfarebným roztokom.

Neskôr sa ďalšími experimentami ukázalo, že je možné nahradiť niektoré komponenty, napríklad kyselinu citrónovú za kyselinu malónovú či jej deriváty. Podobne aj redoxný katalyzátor $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sa dá nahradiť iným, napr. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Často sa ako katalyzátor používa feroín (komplex Fe^{2+} s 1,10-fenantrolínom), ktorý zároveň plní funkciu farebného indikátora s efektným striedaním modrej a červenej formy.

Dnes rozumieme pod pojmom Belousovova - Žabotinského reakcia systém, v ktorom dochádza k oxidácii substrátu bromičnanovými aniónmi za prítomnosti redox katalyzátora a uvoľňujú sa Br^- ióny. Dôležitosť tejto reakcie spočíva v tom, že jej systematické skúmanie pomohlo nielen objasniť zákonitosti oscilačných systémov, ale aj etablovalo chemické oscilátory ako dôležitú oblasť v chemickej kinetike, čo podnietilo ďalší výskum týchto javov.

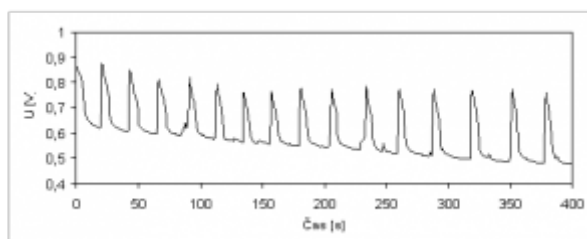
Princíp mechanizmu Belousovovej - Žabotinského reakcie je možné opísať ako systém dvoch do seba zapadajúcich „kolies“ (obr. 1.).



Obr. 1. Schéma Belousovovej - Žabotinského oscilačnej reakcie.

V procese (a) prebieha autokatalytická oxidácia Ce^{3+} iónov bromičnanom za vzniku medziproduktu HBrO_2 . Oxidovaná forma katalyzátora reaguje so zmesou kyseliny malónovej (MA) a brómmalónovej (BrMA) v procese (b), za vzniku redukovanej formy a bromidových iónov. Práve Br^- ióny hrajú v oscilačnom mechanizme kľúčovú úlohu. Majú totiž schopnosť inhibovať autokatalytický proces (a). Ak sa ich koncentrácia zvýši až na kritickú hodnotu, dôjde k „prepnutiu“ procesu (a) na reakciu HBrO_2 s bromidovými iónmi za vzniku Br^2 , ktorý následne brómuje organický substrát.

Autokatalytická tvorba Ce^{4+} je zablokovaná a dominantný je proces (b). Po vyčerpaní inhibítora Br^- sa opäť začína zvyšovať rýchlosť procesu (a) a koncentrácia redukovanej formy katalyzátora (Ce^{3+}) začína opäť klesať. Pomer rýchlostí procesov (a) a (b) sa takto periodicky mení, čoho dôsledkom sú koncentračné oscilácie redukovanej a oxidovanej formy katalyzátora prejavujúce sa pulzujúcimi zmenami potenciálu platínovej elektródy (obr. 2), prípadne farebnými zmenami reakčného roztoku.



Obr. 2. Závislosť potenciálu Pt-elektrody od času pri BŽ reakcii s kyselinou citrónovou katalyzovanou Mn iónmi.

Možno ukázať, že oscilujú aj koncentrácie ďalších medziproduktov, napr. bromidy alebo kyselina bromitá HBrO_2 . Hlavnými produktami Belousovovej – Žabotinského reakcie sú brómderiváty kyseliny malónovej a oxid uhličitý.

Ak by sme do grafu zobrazovali priebeh koncentrácie jednej oscilujúcej zložky (napr. Ce^{3+} iónov) oproti druhej (napr. Br^- iónov) dostali by sme tzv. **fázový portrét** sústavy (v tomto prípade presnejšie povedané priemet fázového portréту do roviny x-y). Pre periodicky oscilujúce sústavy je fázovým portrétom uzavretá trajektória, stabilná voči poruchám (napr. náhodným koncentračným fluktuáciám alebo malým zmenám vonkajších parametrov, napr. teploty). Stabilnú trajektóriu fázového portrétu vo všeobecnosti nazývame **atraktorom**, pre atraktor v podobe uzavretej trajektórie sa zaužíval pojem **limitný cyklus**.

Ak nemáme k dispozícii merania časových závislostí pre viaceré zložky sústavy, možno fázový portrét zrekonštruovať aj zo záznamu priebehu jednej zložky alebo jedného signálu (redox-potenciálu) tak, že na os x vynášame hodnotu signálu v čase t , $S(t)$, kým na os y hodnotu signálu posunutú v čase o určitý interval τ , $S(t+\tau)$. Okrem tejto **metódy časového oneskorenia**, možno použiť aj derivačnú metódu a vynášať $S'(t)$ oproti $S(t)$ v zaznamenaných časoch.

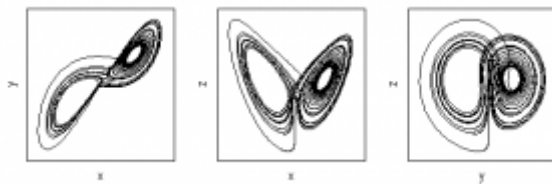
Okrem Belousovovej – Žabotinského reakcie je dnes známy už veľký počet chemických oscilátorov na báze bromičnanov, aj iných halogén obsahujúcich zlúčenín, ale i nehalogénové oscilátory založené na zložitej chémii prechodných kovov, ako sú napr. mangán a chróm. Veľký význam majú oscilácie pozorované v živých organizmoch. Dobre preštudované sú **glykolytické oscilácie** v kvasinkách a zvláštnu pozornosť venuje súčasná fyziológia **vápnikovej dynamike** prítomnej v bunkách najrôznejšieho typu.

Zaujímavým oscilačným javom sú tzv. **cirkadiálne rytmy**, ktoré kontrolujú s periódou 24 hodín rôzne životné funkcie, napr. spánok, u mnohých organizmov vrátane človeka. Hoci tieto rytmy ovplyvňuje denné svetlo, zistilo sa, že sú riadené vlastným vnútorným oscilátorom (podobne ako BŽ reakcia), ktorý funguje bez ohľadu na striedanie dňa a noci.

Pozoruhodným fenoménom nelineárnej dynamiky je **deterministický chaos**. Je to príklad veľmi zložitého oscilačného správania, ktoré nemá periódu, respektíve, perióda je nekonečne veľká. Za určitých podmienok možno chaos pozorovať aj v BŽ reakcii. Od deterministického chaosu treba odlíšiť stochastický šum, keď oscilácie sú spôsobené náhodnými zmenami parametrov (napr. teploty) – fluktuáciami. Vývoj chaotického systému vo svojej podstate nie je náhodný, ale riadi sa vnútornou nelineárnou dynamikou systému, (napr. mechanizmom chemickej kinetiky ako pri BŽ reakcii) a možno ho opísať pomocou už spomínaného fázového portrétu – atraktora. Fázovým portrétom však už nie je jednoduchá trajektória, ale nekonečne zložitý útvar s fraktálnou geometriou nazvaný **podivný atraktor** (strange attractor).

Na obr. 3 je znázornený známy **Lorenzov atraktor** opisujúci atmosferickú turbulenciu. Napriek tomu, že správanie chaotického systému je deterministické, t. j. jednoznačne určené, nemožno jeho časový vývoj dlhodobo predpovedať. Je to preto, že takéto systémy sú mimoriadne citlivé k začiatočným podmienkam a náhodným

poruchám. Lorenz to vyjadril slovami: „Zamávanie motýlím krídlom v Brazílii sa môže prejaviť ako tornádo nad Texasom.“ Tieto veľmi prekvapujúce vlastnosti chaotických sústav významne zasiahli do prírodovedeckého poznania a chápania sveta a dokonca podnietili zmeny mnohých filozofických postojov.



Obr. 3. Priemety Lorenzovho atraktora (trojrozmerného objektu) do jednotlivých rovín.

Ďalším zaujímavým nelineárnym javom je tvorba **priestorových štruktúr**. Ak by sme pôvodne homogénny roztok BŽ reakcie s feroínom vyliali na Petriho misku, po chvíli by sa v červeno zafarbenom prostredí začali s náhodne vznikajúcich centier šíriť modré krúžky – **chemické vlny**, ako to vidno na obr. 4. Tento jav vzniká kombináciou nelineárnej oscilačnej kinetiky BŽ reakcie a transportných procesov ako difúzia a prúdenie. Predpokladá sa, že podobným mechanizmom sa tvoria štruktúry v živých organizmoch ako napr. povrchové zafarbenie (zebra, motýle), ale aj morfogenéza zložitých organel či celých orgánov.



Obr.4 Vývoj chemických vln v Belousovovej-Žabotinského reakcii.

Úlohy:

1. Potenciometricky zaznamenajte oscilačný priebeh BŽ-reakcie. Určte dĺžku periódy a polovičnú šírku pulzu.
2. Metódou časového oneskorenia zrekonštruujte pre vybraný časový úsek fázový portrét tejto sústavy.
3. Preskúmajte vplyv bromidových iónov na dynamiku študovanej reakcie.
4. Sledujte tvorbu chemických vln v BŽ systéme na Petriho miske.

Pomôcky:

Termostat, temperovateľná nádobka, platínová elektróda, kalomelová elektróda, agarový mostík s KNO_3 , miešačka, pipety, digitálny multimeter, počítač (softvér), Petriho miska – priemer 90 mm, milimetrový papier, stopky.

Chemikálie:

Kyselina malónová, H_2SO_4 , NaBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{o-Phen})_3]$, KBr , KNO_3 .

Postup:

- a. Do temperovateľnej nádobky napipetujeme za stáleho miešania (~ 100 ot/min) roztoky v

poradí: 11,3 ml H_2O , 4,7 ml 5 M H_2SO_4 , 5 ml 0,5 M kyseliny malónovej, 1,5 ml 0,05 M Ce^{4+} v 1 M H_2SO_4 a 5 kvapiek feroínu. Referenčnú elektródu umiestnime do samostatnej nádoby s nasýteným roztokom KNO_3 a spojíme s reakčným roztokom agarovým mostíkom. Vytemperujeme na teplotu 25 °C, nakoniec pridáme 2,5 ml 1 M NaBrO_3 , ponoríme Pt-elektrodu a spustíme meranie (softvér – program „nld“). Reakciu necháme prebiehať cca 30 minút.

- b. Znovu pripravíme reakčnú zmes a po 5-10 minútach oscilačného priebehu pridáme 200 μl 0,1 M roztoku KBr a sledujeme vplyv na reakciu. Po odznení efektu, pozorovanie opakujeme s 1 M KBr. Zaznamenáme presný čas každého prídavku.
- c. Chemické vlny. Pripravíme si zásobné roztoky:
 - č.1: 67 ml H_2O + 5 g NaBrO_3 + 2 ml 96 % H_2SO_4 (nakoniec)
 - č.2: 1 g NaBr + 10 ml H_2O
 - č.3: 1 g kyseliny malónovej + 10 ml H_2O

K 6 ml roztoku 1 v kadičke pridáme 0,5 ml roztoku 2 a 1 ml roztoku 3. Dobre premiešame a počkáme, kým vyprchá bróm. Potom pridáme 1 ml koncentrovaného feroínu, premiešame a vylejeme na Petriho misku. Po niekoľkých minútach sa začnú tvoriť priestorové štruktúry. Po premiešaní roztoku v Petriho miske sa štruktúry strácajú, ale po istom čase sa začnú opäť vytvárať.

Vyhodnotenie:

1. Priebeh BŽ reakcie – závislosť potenciálu od času (cca 30 min) zobrazíme do grafu.
2. Do podobrázka vyberieme typickú osciláciu s celou periódou. Určíme dĺžku periódy a polovičnú šírku pulzu.
3. Do ďalšieho obrázka znázorníme metódou časového oneskorenia fázový portrét reakcie pozostávajúci z typického úseku s piatimi osciláciami. Pre hodnotu posunu τ zvolíme polovičnú šírku pulzu.
4. Vplyv bromidových iónov na skúmanú reakciu dokumentujeme obrázkom, kde šípkami naznačíme časy jednotlivých prídavkov. V diskusii navrhujeme možné vysvetlenie pozorovaných javov.
5. Pomocou milimetrového papiera a stopiek sa pokúsime odhadnúť rýchlosť pohybu chemickej vlny v danom prostredí (v mm/s).

Literatúra

1. P. W. Atkins: Fyzikálna chémia (Časť 3), Slovenská technická univerzita 1999, s. 98-103.
2. I. Valent:
<http://www.fns.uniba.sk/~valent/kap9.doc>.
3. G. Dupuis, N. Berland:
<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/oscil.htm>

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie PriF UK
