
Filip Bihelović

Ispitivanje uticaja početne koncentracije pirogalola i sumporne kiseline na karakteristike oscilatorne evolucije jedne varijante BŽ reakcije

Ispitivan je uticaj početne koncentracije pirogalola i sumporne kiseline na evoluciju jedne varijante BŽ reakcije. U tom cilju, vizuelno ili potenciometrijski je praćeno: trajanje predoscilatornog perioda (τ_1), ukupno vreme trajanja oscilatorne evolucije (τ_{end}) i ukupan broj oscilacija (n). Ispitivanje je radeno pri $[KBrO_3]_0 = 0.10 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{feroin}]_0 = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ i $t_0 = 27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Početne koncentracije pirogalola su varirane od 0.01 mol/dm^3 do 0.07 mol/dm^3 (ukupno 11 različitih koncentracija), a sumporne kiseline od 1.4 mol/dm^3 do 2.2 mol/dm^3 (ukupno 5 različitih koncentracija). Nađeno je da se τ_1 produžava sa povećanjem $[\text{pirogalola}]_0$, kao i sa smanjenjem $[H_2SO_4]_0$. Takođe je nađeno da τ_{end} raste sa povećanjem $[H_2SO_4]_0$ do vrednosti od 1.8 mol/dm^3 , a potom opada, i da ukupan broj oscilacija raste sa povećanjem $[H_2SO_4]_0$.

Uvod i teorijski deo

Oscilatorne hemijske reakcije su složene reakcije kod kojih dolazi do kaskadne promene koncentracija reaktanata i produkata, a do oscilovanja koncentracija intermedijera u toku vremena. Da bi neki hemijski sistem bio oscilatoran, mora zadovoljiti uslove:

- da je veoma udaljen od ravnoteže;
- da ima više od jednog ustaljenog stanja za iste parametre sistema, koja može zauzimati po histerezisnom ciklusu;
- da reakcioni putevi imaju različit sadržaj intermedijernih vrsta, (Bassam and Shakhshiri 1985)

Belousov-Žabotinski reakcija (Belousov-Zhabotinsky, BŽ) je oscilatorna reakcija, i predstavlja reakciju oksidacije organskog supstrata (malonska kiselina, limunska kiselina, pirogalol...) bromatnim jonima u kiseloj sredini u prisustvu katalizatora (Ce^{+4} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2}), (ibid.).

Cilj ovog istraživanja je ispitivanje uticaja početne koncentracije pirogalola i sumporne kiseline na evoluciju jedne varijante BŽ sistema (pirogalol, H_2SO_4 , $KBrO_3$ i feroin), (ibid.).

Filip Bihelović
(1981), Srpskih
vladara 4b, učenik 2.
razreda
Hemijsko-prehrambena
tehnološka škole u
Beogradu

MENTOR:
Dr Slobodan Anić,
Fakultet za fizičku
hemiju Univerziteta u
Beogradu

Ekperimentalni deo i metoda

Reakciona smeša se nalazila u otvorenoj čaši na magnetnoj mešalici. Brzina mešanja smeše je u svim slučajevima bila konstantna (400 obrtaja/min). Početna temperatura je bila $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Kako je reakcija egzotermna (Žabotinski 1967), temperatura reakcione smeše se menjala u toku reakcije (maksimalna dostignuta temperatura je oko 34°C). U svim merenjima početne koncentracije kalijum-bromata i ferroina su bile iste (0.10 mol/dm^3 , odnosno $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), dok su koncentracije pirogalola varirane od 0.01 do 0.07 mol/dm^3 (ukupno 11 različitih koncentracija). Za svaku koncentraciju pirogalola varirana je početna koncentracija sumporne kiseline, u intervalu od 1.4 do 2.2 mol/dm^3 (ukupno 5 različitih koncentracija).

Za karakteristike oscilatorne evolucije su uzeti: trajanje predoscilatornog perioda (τ_1), ukupno vreme oscilatorne evolucije (τ_{end}), i ukupan broj oscilacija (n). Takođe je praćena promena oscilatornog perioda, tj. vreme koje protekne između dva ista uzastopna oksidaciona stanja indikatora (ista boja) $\Delta\tau$. Sve navedene veličine su praćene vizuelno, tj. beleženo je vreme svake promene boje reakcione smeše iz žute u crvenu. Neka merenja su urađena i potencimetrijski (praćena je promena elektrodnog potencijala između kalomelove i platinske elektrode u toku vremena).

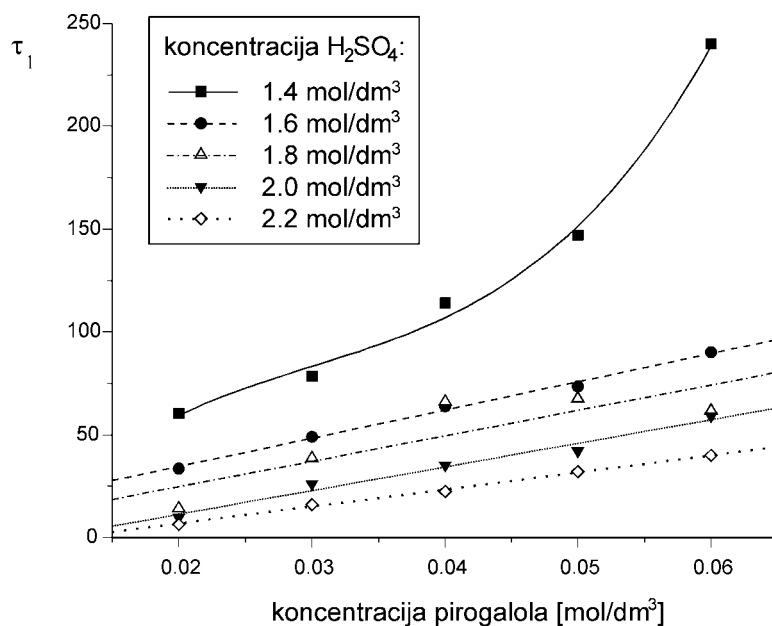
Rezultati i diskusija

Na slikama 1, 2 i 3 prikazane su dobijene zavisnosti dužne predoscilatornog perioda τ_1 , ukupnog vremena oscilovanja τ_{end} i ukupnog broja oscilacija n , od početnih koncentracija sumporne kiseline i pirogalola.

Na slici 1 se vidi da se predoscilatorni period produžava sa porastom koncentracije pirogalola, kao i sa smanjenjem koncentracije sumporne kiseline. Maksimalna dobijena vrednost dužne predoscilatornog perioda nađena je kod sistema sa početnom koncentracijom sumporne kiseline $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.4 \text{ mol/dm}^3$ ($c_{\text{pirogalola}} = 0.05 \text{ mol/dm}^3$), i iznosi 147 s. Minimalna dužina predoscilatornog perioda iznosila je 7 s ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.2 \text{ mol/dm}^3$ i $c_{\text{pirogalola}} = 0.02 \text{ mol/dm}^3$).

Uočeno je da predoscilatorni period raste približno linearno, osim kod kiseline koncentracije $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.8 \text{ mol/dm}^3$.

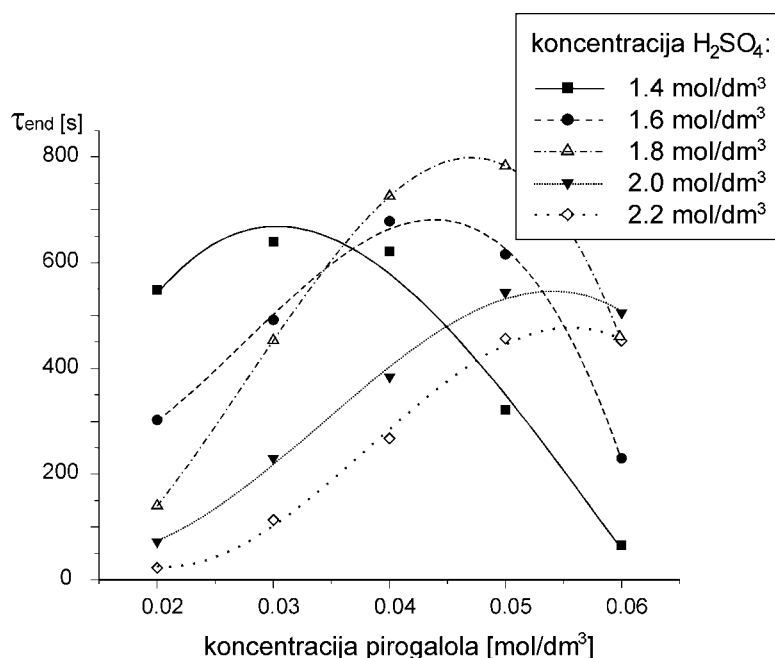
Prema literaturi (Blabojević, *et al.* 1998; Ribnikar & Anić 1998) τ_1 , τ_{end} , n i $\Delta\tau$, odnosno njihove recipročne vrednosti su proporcionalne odgovarajućim konstantama brzine redukcije jodata do jodida, ili oksidaciji joda do jodata u BL reakciji, ili slično bromata i bromina u BŽ reakciji. Tako, na primer, $\Delta\tau$ i τ_{end} su reprezentivi oksidacionog stanja BŽ sistema, dok su reprezentivi redukcionog stanja sistema, (Blabojević, *et al.* 1998).



Slika 1.
Zavisnost dužine
predoscilatornog
perioda od početne
koncentracije
pirogalola

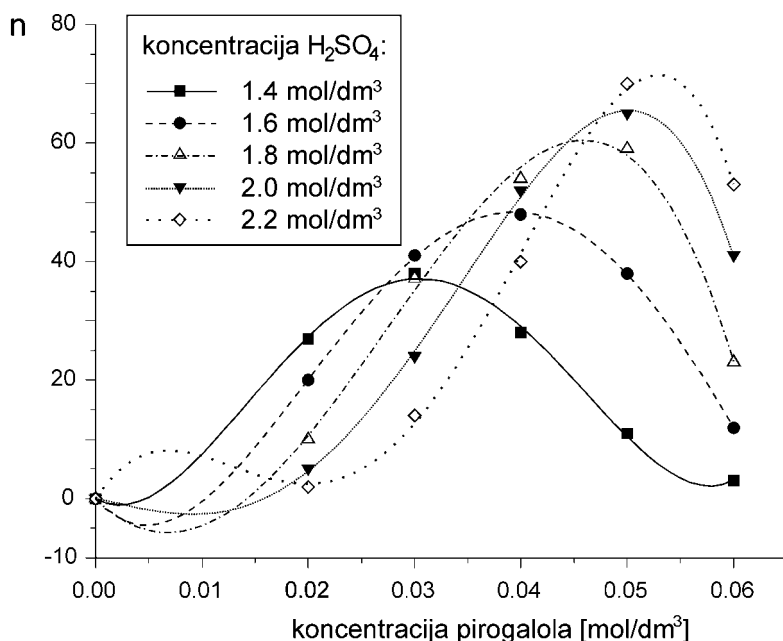
Figure 1.
Relation between the
preoscillatory period
duration and the
initial pyrogallol
concentration

Po literaturnim podacima, predoscilatorni period se malo menja unutar oscilatorne oblasti dok se na granici oblasti bitno menja, (Žabotinski 1967). Prema tome, može se zaključiti da se sistem sa početnom koncentracijom pirogalola od $0.05 \text{ mol/dm}^3 \div 0.06 \text{ mol/dm}^3$ (za $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 1.4 \text{ mol/dm}^3$) u ovoj BŽ reakciji nalazi u blizini granice oscilatorne oblasti.



Slika 2.
Zavisnost ukupnog
vremena oscilovanja
od početne
koncentracije
pirogalola

Figure 1.
Relation between
total oscillating time
and the initial
pyrogallol
concentration



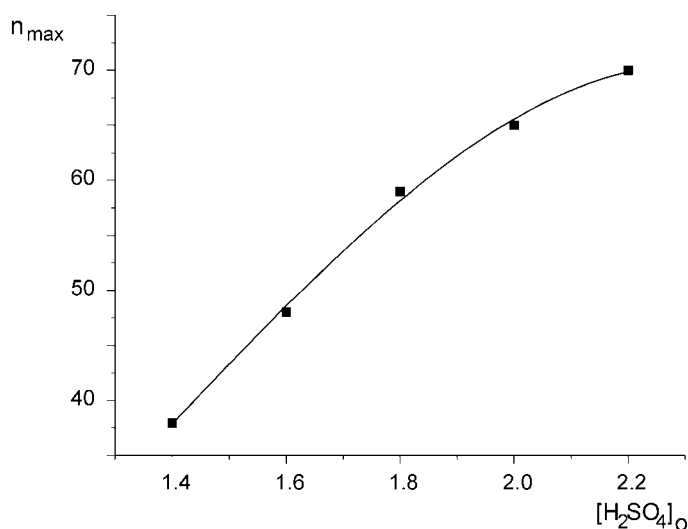
Slika 3.
Zavisnost ukupnog broja oscilacija od koncentracije pirogalola.

Figure 3.
Relation between the total number of oscillations and the initial pyrogallol concentration.

Sa slike 2 se vidi da ukupno vreme oscilovanja (τ_{end}) raste sa povećanjem početne koncentracije sumporne kiseline do vrednosti od 1.8 mol/dm³, a potom, sa daljim porastom, opada. Za početnu koncentraciju sumporne kiseline od 1.8 mol/dm³, τ_{end} je iznosio 760 s (pri [pirogalola]₀ = 0.05 mol/dm³).

Na slici 3 se vidi da povećanjem početne koncentracije sumporne kiseline broj oscilacija n raste. Maksimumi broja oscilacija se pomeraju ka višim koncentracijama pirogalola. Oblik funkcije n , isto kao i funkcije τ_{end} (uz pojavu maksimuma) ne zavisi od početne koncentracije sumporne kiseline, već samo od početne koncentracije pirogalola. Na primer, broj oscilacija nađen u slučaju početne koncentracije sumporne kiseline $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2.2 \text{ mol/dm}^3$ je 70 oscilacija (pri početnoj koncentraciji pirogalola od 0.05 mol/dm³), dok je minimalan broj oscilacija dobijen u slučaju početne koncentracije sumporne kiseline $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.4 \text{ mol/dm}^3$, i iznosi 38 oscilacija (pri početnoj koncentraciji pirogalola od 0.03 mol/dm³).

Jedinstven oblik razvoja funkcije n i τ_{end} (slike 2 i 3) ukazuje na njihovu istovrsnu prirodu kao kinetičkih parametara i reпреzenata istog procesa. Izvesna odstupanja trenda razvoja zavisnosti maksimalnog broja oscilacija od trenda razvoja $\tau_{\text{end(max)}}$ u funkciji početne koncentracije sumporne kiseline (slike 4 i 5) nisu od bitnog značaja. S obzirom na to da je sistem bio netermostatiran, moglo je doći i do promene brzina BŽ reakcije, što može da dovede do izvesnih izmena korelacije posmatranih veličina – u ovom slučaju n i τ_{end} .

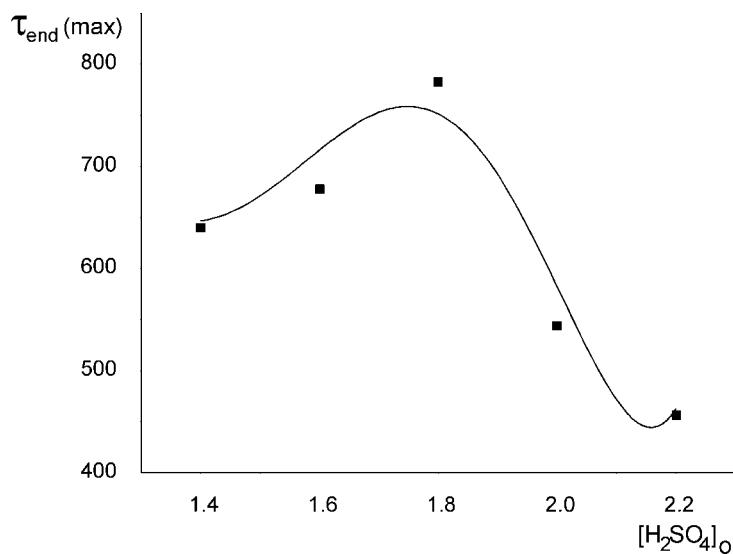


Slika 4.
Zavisnost maksimalnog broja oscilacija od početne koncentracije sumporne kiseline

Figure 4.
Relation between the maximum number of oscillations and the initial sulphuric acid concentration

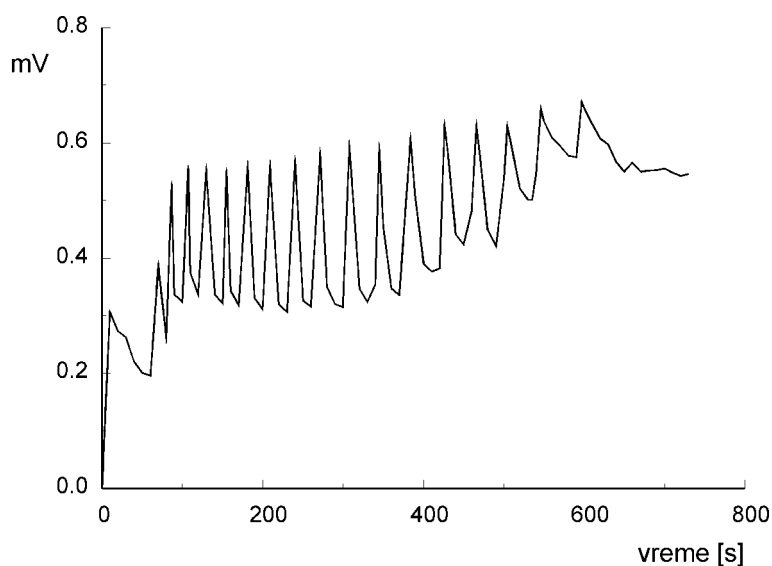
Pojava maksimuma na krivama funkcija n i τ_{end} ukazuje na to da postoje bar dve različite kinetičke oblasti, tako da povećanje koncentracije pirogalola prvo vodi usporenju procesa sve do jedne određene vrednosti koncentracije pirogalola, a nakon toga svako dalje povećanje koncentracije pirogalola vodi ubrzanju procesa.

Na osnovu postojećih podataka se ne može izvući zaključak koje reakcije reprezentuju analizirani kinetički parametri. Međutim, prema literaturnim podacima (Blabojević, *et al.* 1998) i ovde izloženoj sličnosti razvoja τ_1 i $\Delta \tau$ sa jedne, i n i τ_{end} sa druge strane, prvi verovatno reprezentuju kinetiku brzine redukcije bromata do broma, a drugi oksidaciju broma do bromata.



Slika 5.
Zavisnost maksimalnog vremena oscilovanja od početne koncentracije sumporne kiseline

Figure 5.
Relation between the maximum time of oscillations and the initial sulphuric acid concentration



Slika 6.
Potenciometrijski
zapis BŽ reakcije za
 $[H_2SO_4]_0 = 1.8$
 mol/dm^3 i
 $[pirogalol]_0 = 0.06$
 mol/dm^3

Figure 6.
Potentiometric trace
of BZ reaction for
 $[H_2SO_4]_0 = 1.8$
 mol/dm^3 and
 $[pirogalol]_0 = 0.06$
 mol/dm^3

Na slici 6 se vidi potenciometrijski zapis ove BŽ reakcije (početna koncentracija pirogalola je $0.06 mol/dm^3$, a sumporne kiseline $1.8 mol/dm^3$) između platinske i kalomelove (sa KCl-mostom) elektrode. Ukupan broj oscilacija i vrednost τ_{end} su u saglasnosti sa onima određenim vizuelnim postupkom. Zato se rezultati utvrđeni ovim postupkom mogu smatrati validnim za učinjenu analizu BŽ reakcije.

Zaključak

Uočena zavisnost dužine predoscilatornog perioda τ_1 , ukupnog vremena trajanja oscilovanja τ_{end} , ukupnog broja oscilacija n i promene oscilatornog perioda od koncentracije pirogalola i sumporne kiseline pokazuje da τ_1 i $\Delta \tau$ predstavljaju reprezentive jedne, a n i τ_{end} druge reakcije, koje dominiraju naizmenično u različitim fazama razvoja BŽ sistema.

Literatura

Bassam I., Shakhshiri. 1985. *Chemical Demonstrations, a Handbook For Teachers of Chemistry*, Volume 2. The university of Wisconsin.

Blabojević, N. Pejić, S. Anić. 1998. Activation energy of different acidities of the Belousov-Zhabotinsky reaction calculated by means of various kinetic parameters. U *Physical chemistry '98 – Papers*, (ed. S. Ribnikar i S. Anić). Beograd: The Society of Physical Chemists of Serbia, str. 192

Žabotinski, A. 1967. *Oscilatorni procesi u biološkim i hemijskim sistemima*, (na ruskom). Moskva: Nauka.

Filip Bihelović

The Influence of the Initial Pyrogallol and Sulphuric Acid Concentrations on the Characteristics of Oscillatory Evolution at One Variance of BZ Reaction

The influence of the initial concentrations of pyrogallol and sulphuric acid on the evolution of one variance of BZ reaction has been examined. Therefore, the length of preoscillatory period (τ_1), total length time of the oscillatory period (τ_{end}) and total numbers of oscillations (n) were examined by a potentiometer or visually. The examination was conducted under the following conditions: $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.10 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{ferroin}]_0 = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ and $t_0 = 27 \pm 2^\circ\text{C}$. The initial concentrations of pyrogallol varied from 0.01 mol/dm^3 to 0.07 mol/dm^3 (11 concentrations in total), while the initial concentrations of sulphuric acid varied from 1.4 mol/dm^3 to 2.2 mol/dm^3 (5 concentrations in total). It has been found out that τ_1 becomes longer by the increasing of $[\text{pyrogallol}]_0$ as well as by the decreasing of $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$. It has also been found out that τ_{end} increases with the increase of $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ to the amount of 1.8 mol/dm^3 , and then it decreases, while the total number of oscillations increases by increasing of $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$.

