

Cíle

Demonstrace oscilačních reakcí jako úvod k chemické kinetice.

Podrobnější rozbor cílů

- Seznámení s pojmem reakční kinetika a definicí rychlosti reakce.
- Krátké historické zastavení u oscilačních reakcí.
- Praktická ukázka oscilační reakce.
- Stručný rozbor dílčích reakcí.
- Oscilace v souvislostech s fyzikou (perioda, frekvence).

Zadání úlohy

Sestavte „chemické hodiny“ a zjistěte, jaká je jejich rychlost „tikání“. (Stanovte periodu vašeho oscilátoru.)

Pomůcky

PASCO senzory: vysoce citlivý světelný senzor (PS-2176) nebo světelný senzor (PS-2106A), PASCO SPARK data logger (popř. Xplorer GLX nebo USB link), počítač se SW PASCO Capstone, kádinka 400 ml, kádinka 150 ml (3 ks), odměrná baňka 100 ml, odměrný válec 200 ml, stojan s velkým držákem, zdroj světla (lampička), váhy, magnetická míchačka s míchadélkem, chemikálie (dest. voda, $MnSO_4$, KIO_3 , 1M H_2SO_4 , 30% H_2O_2 [nestabilizovaný!], kys. malonová, 1% roztok škrobu), popisovač (lihový fix), pracovní návod, pracovní list

Zařazení do výuky

Experiment je koncipován jako demonstrační, a to v rámci tématu chemická kinetika. Je vhodné ho zařadit na úvod učiva o rychlosti chemických reakcí. Vzhledem ke svému charakteru může být experiment použit také jako motivační, např. při obecném úvodu k problematice chemických reakcí.

Své uplatnění může experiment najít i v biochemii v rámci přiblížení oscilačních dějů v buňce.

ZŠ: demonstrace; SŠ: demonstrace, lab. cvičení

Časová náročnost

Délka demonstračního experimentu – do 10 minut.

Návaznost experimentů

Na tuto úlohu se dá velice dobře navázat např. praktickým cvičením s úlohou č. 5 (Rychlost chemické reakce), v případě důrazu na chemickou rovnováhu také úlohou č. 6 (Le Chatelierův princip).

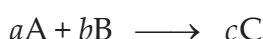
Mezipředmětové vztahy

fyzika (mechanický oscilátor, vlnění, frekvence, perioda); biologie (rytmické děje v přírodě – měření času živými organismy, biorytmy, např. cirkadiální rytmy, dlouhodobní a krátkodobní rostliny, problém s přechodem časových pásem při letecké dopravě, oscilační reakce uvnitř buňky, vnitřní hodiny, hormony)

Teoretický úvod

Chemický obor, který se zabývá studiem **rychlosti** chemických reakcí, je **chemická kinetika** (reakční kinetika). Chemická reakce může být vnímána ze dvou různých pohledů. My používáme nejčastěji pohled, který uvažuje pouze výchozí látky na začátku reakce a následně produkty na konci reakce. Druhý pohled jde podstatně hlouběji a všímá si dějů, ke kterým dochází na úrovni atomů a molekul. Snaží se detailně zmapovat všechny změny vedoucí od výchozích látek až k produktům. Výsledkem je tzv. **reakční mechanismus**, který se, oproti našemu prvnímu pohledu, často skládá z několika dílčích dějů (reakcí). Nejpomalejší dílčí děj pak bude nejvíce ovlivňovat výslednou rychlost celé reakce.

Co je to ale ta „rychlost reakce“? **Reakční rychlost** můžeme definovat jako *úbytek výchozí látky za určitý čas* nebo naopak jako *přírůstek určitého z produktů* (viz reakce a vzorec 1).



$$v = \frac{-1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt}, \quad (1)$$

- v – rychlost chemické reakce
- a, b, c – stechiometrické koeficienty chemické reakce
- $[A], [B], [C]$ – koncentrace látek vystupujících v reakci
- $d[A]$ – změna koncentrace látky A
- dt – změna času

Již roku 1863 formulovali matematicky závislost rychlosti reakce na koncentraci **Guldberg a Waage**: *Rychlost reakce je přímo úměrná součinu okamžitých koncentrací výchozích látek*. Konstanta úměrnosti vyplývající z jejich vztahu se nazývá **rychlostní konstanta** (k).

$$v_A = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b, \quad (2)$$

- v – rychlost chemické reakce
- k – rychlostní konstanta
- $[A], [B]$ – koncentrace látek vystupujících v reakci
- a, b – stechiometrické koeficienty chemické reakce

Hodnota k je pro danou reakci specifická. Závisí ovšem také na podmínkách jako je **teplota** (se vzrůstající teplotou se hodnota k zvětšuje), **tlak** a přítomnost **katalyzátoru**. Změnou těchto podmínek tedy můžeme ovlivnit rychlost chemické reakce, aniž bychom měnili koncentrace výchozích látek.

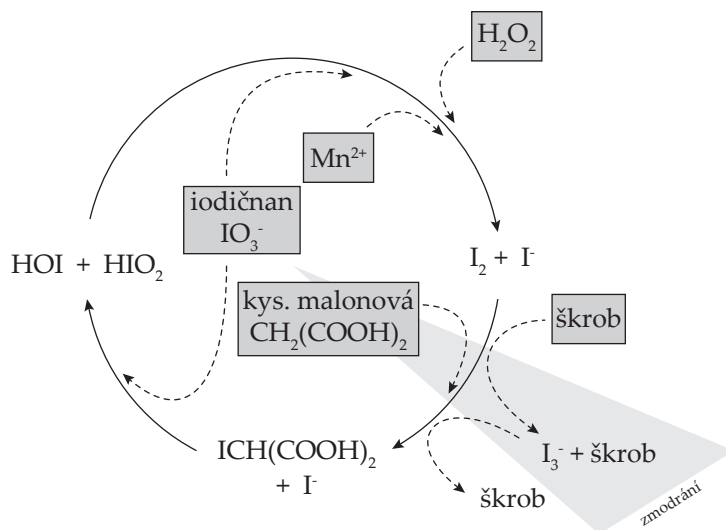
To, že reakce probíhají určitou rychlostí, je základním předpokladem pro vytvoření **chemického oscilátoru**. **Oscilační**, tedy periodicky se opakující, reakce jsou v přírodě naprosto běžné. Najdeme je např. v rámci různých metabolických cyklů. Za všechny jmenujme **Krebsův cyklus** (cyklus kyseliny citrónové, CKC). Díky oscilačním reakcím mohou organizmy dokonce i „měřit“ čas. Hovoříme pak o různých **biorytmech**, které jsou typické třeba kolísáním aktivity v denní a noční době. Dobře viditelné je to například na rostlinách – některé rostliny pokračují v zavírání květů „na noc“, i když jsou umístěny do stálé tmy. Jejich **vnitřní hodiny** jim „řeknou“, kdy je čas zavřít květy. I u člověka existují vnitřní hodiny, ve kterých vystupuje např. hormon **melatonin**.

Rychlost chemické reakce

Problematika reakční rychlosti a jejího ovlivnění je prakticky rozvedena v následující úloze č. 5 (Rychlost chemické reakce).

První zmínku o studiu ryze nebiologických oscilačních reakcí najdeme již u **Roberta Boyleho** na konci **17. století** (záblesky při oxidaci fosforu). Roku **1921** zkoumal **W. Bray** rozklad jodičnanu v přítomnosti peroxidu vodíku a popsal přitom periodickou změnu barvy roztoku. Jeho objev byl bohužel tehdy odmítnut. V **50. letech** se podobnou reakcí zbýval **B. P. Bělorusov**. Ani jeho objev nebyl vědeckou veřejností přijat, především proto, že chybnou interpretací vedl k chemické obdobě „**perpeta mobile**“. Až v roce **1955** prokázal fyzikální chemik **I. Prigožin**, že takovéto reakce skutečně mohou probíhat, protože při nich nedochází k dosažení termodynamické rovnováhy díky výměně energie nebo látek s okolím.

V našem experimentu nepoužijeme klasický „**Bělorusovovův-Žabotinského oscilátor**“, ale reakci označovanou jako „**Briggsova-Rauscherova**“. Reakční mechanismus tohoto oscilátoru je velice složitý a čítá mnoho dílčích reakcí. Podstatou barevné změny jsou **redoxní děje**. Na začátku vzniká postupně jod a jodid (I_3^-), který způsobuje modré zbarvení přítomného škrobu. Poté je ale jod zpět oxidován a tím modré zbarvení zmizí. Celý děj se pak znovu opakuje. Barevné oscilační změny jsou tedy způsobeny oscilací koncentrace I^- a I_2 v roztoku. Zjednodušený pohled na náš oscilátor je na následujícím schématu (obr. 1).



Obr. 1: Schematické znázornění chemického oscilátoru (chemických hodin)

Motivace

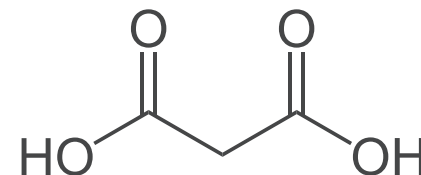
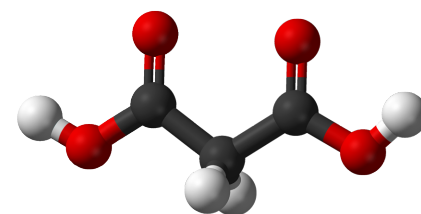
Můžeme začít krátkou demonstrací mechanického oscilátoru. Vezmeme třeba jo-jo a zeptáme se žáků, zda ho můžeme považovat za oscilátor a zda by se dalo jo-jo použít k měření času. Následně připomeneme žákům, co vyjadřuje perioda a jak ji značíme.

Využít můžeme i pohled na různou rychlost klesání a stoupání joja. Později ji dáme do vztahu s rychlostí našeho chemického oscilátoru.

Bezpečnost práce

Pracujte pečlivě a v souladu s pracovním návodem. Dbejte zvýšené opatrnosti a s chemikáliemi zacházejte vždy v souladu s instrukcemi na obalu. Nikdy nepipetujte ústy. V laboratoři používejte ochranné brýle, plášť a případně další pomůcky v souladu se správnou laboratorní praxí.

Jak vypadá kyselina malonová?



Videonávod

K této úloze je na adrese www.expoz.cz dostupný videonávod.

MnSO_4 (Xn, N, R 48/20/22-51/53, S 22-61)

KIO_3 (O, Xi, R 8 36/37/38, S 26)

H_2SO_4 (C, R 35, S 26-30-45)

H_2O_2 (Xn, R 22-41, S 26-39)

Volba čidla pro sledování oscilací

V našem provedení budeme oscilace sledovat pomocí světelného senzoru. Nabízí se ovšem také sledování změn z hlediska redoxního potenciálu pomocí ORP elektrody, což může být zajímavější z hlediska interpretace např. v chemickém semináři. Ideální je současné použití obou uvedených čidel.

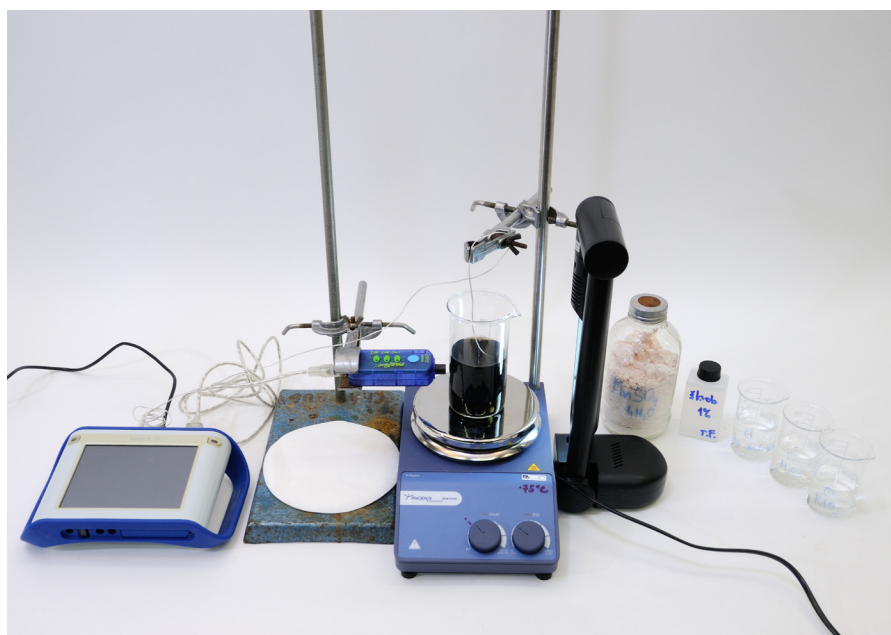
Příprava úlohy

K provedení tohoto experimentu je třeba zajistit kyselinu malonovou, která většinou není na školách běžně dostupná. Dále je potřeba koncentrovaný peroxid vodíku, který ředíme na požadovanou koncentraci 10% až bezprostředně před provedením experimentu (např. o přestávce před hodinou). Peroxid vodíku by měl být nestabilizovaný.

Pokud budou experiment provádět žáci, je počítáno s tříčlennými skupinami, kde každý student připraví jeden z výchozích roztoků A, B, C. Student, který připravuje roztok A (pouze naředí roztok peroxidu vodíku), pak následně sestaví měřicí aparaturu. Dále pak pokračují všichni společně.

Postup práce

- 1) Tři kádinky o objemu 150 ml si označte jako **A, B, C**.
- 2) Připravte si asi 135 ml 10% roztoku peroxidu vodíku (z koncentrovaného nestabilizovaného H_2O_2) a přelijte ho do kádinky **A**.
- 3) Do kádinky **B** navažte 1 g kyseliny malonové a 1,5 g síranu manganatého. Přidejte 50 ml vody a 10 ml 1% roztoku škrobu. Po rozpuštění převedte vzniklý roztok do 100 ml odměrné baňky a doplňte roztok na 100 ml. Roztok přelijte zpět do kádinky **B**.
- 4) Do kádinky **C** navažte 1,6 g jodičnanu draselného, přidejte 50 ml vody a 10 ml 1 M kyseliny sírové. Po rozpuštění převedte vzniklý roztok do 100 ml odměrné baňky a doplňte roztok na 100 ml. Roztok přelijte zpět do kádinky **C**.
- 5) Tím máte připraveny všechny potřebné roztoky pro náš experiment. Můžete přejít k sestavení měřicí aparatury (viz Nastavení HW a SW, Příprava měření).



Obr. 2: Foto zapojení měřicí aparatury

Nastavení HW a SW

- K vašemu počítači propojte pomocí USB kabelu datalogger PASCO SPARK.
- Do vstupu na dataloggeru SPARK připojte prodlužovací kabel světelného senzoru a na konce připojte vlastní senzor.

Příprava měření

- Senzor upněte do držáku na stojan a přisuňte ho co nejbližší k magnetické míchačce.
- Na míchačku umístěte 400 ml kádinku a z druhé strany než je senzor umístěte lampičku (světelný zdroj) a lampičku rozsviňte, viz obrázek 3.
- Do kádinky vložte magnetické míchadlo. Tím máte měřicí sestavu připravenou.
- Na počítači spusťte aplikaci PASCO *Capstone*.
- Otevřete soubor **ch04-chemicke_hodiny-sablona.cap** (soubor je dostupný na portálu www.expoz.cz).
- Na senzoru nastavte střední rozsah (stiskněte prostřední zelené tlačítko na těle senzoru označené symbolem žárovky). Spusťte měření a vyzkoušejte, jaká je odezva senzoru při odkrytém senzoru a při zakrytí senzoru rukou. Pokud není změna dostatečná, zkuste přepnout senzor na jiný rozsah (symbol svíčky nebo sluníčka).

Vlastní měření a záznam dat

- 1) Do kádinky připravené na magnetické míchačce nalijte postupně obsah kádinek **C** a **B**. Spusťte míchání.
- 2) V levém dolním rohu SW *Capstone* klikněte na tlačítko *Record*.
- 3) Nyní přidejte obsah kádinky **A**.
- 4) Sledujte změny na záznamu v grafu.
- 5) Pokud nevyhovuje nastavení měřitek os **y**, můžete použít *ikonku automatického nastavení měřítka* v levém horním rohu grafu.
 - V případě, že výše uvedený postup nevyhovuje, použijte k manuální úpravě os myš. Najedte *na osu*, chytněte ji a táhnutím (nahoru nebo dolů) ji posuňte na požadovanou pozici hodnot **y**. Měřítka upravíte obdobně chycením a táhnutím za *číselné hodnoty na ose*.
- 6) Po pěti minutách ukončete záznam dat stiskem tlačítka *Stop* v levé dolní části.

Analýza naměřených dat

K analýze naměřených dat použijte přímo otevřený soubor se záznamem. Na druhé stránce (horní záložka *Strana 2 – analýza perioda*) je k dispozici analýza délky periody přímo v podobě odpovídajícího grafu. Na třetí stránce (horní záložka *Strana 3 – analýza frekvence*) se pak dostanete na frekvenční analýzu.

Hodnocení práce žáků

- Nastudovali si žáci teorii předem?
- Sestavili a použili žáci měřicí aparaturu správně?
- Postupovali žáci korektně podle pracovního návodu?
- Porozuměli žáci uvedené problematice?
- Vypracovali žáci správně své pracovní listy?

Žákům postačí datalogger

Pokud je úloha prováděna v laboratoři žáky, nebudete pravděpodobně používat počítač, ale vystačíte si s prací se samotným dataloggerem.

Nastavení světelného senzoru

Pokud použijete běžnou stolní lampičku, je vhodné nastavit rozsah na „žárovku“. Pokud byste používali slabší světelný zdroj (kapesní baterku, diodové světlo), bude možná potřeba přepnout senzor na „svíčku“. V případě, že chcete sledovat současně redoxní potenciál pomocí ORP elektrody, stáhněte si soubor **ch04-chemicke_hodiny-sablona-ORP.cap**, ve kterém je nastaven záznam dat z obou senzorů.



Obr. 3: Umístění kádinky, senzoru a světelného zdroje

Hodnocení výsledků

Vyhodnocením experimentu bude perioda „tikání“ vašich chemických hodin. Můžete také zjistit, zda se perioda postupně nemění (v takovém případě je dobré provádět experiment delší dobu).

Syntéza a závěr

Na závěr je vhodné žákům shrnout:

- Čím se zabývá reakční kinetika.
- Jak vyjadřujeme reakční rychlost.
- Kde se můžeme setkat s oscilačními reakcemi.
- Jak funguje námi studovaný oscilační systém.
- Co je to perioda a co frekvence.

- Získali žáci předpokládané výsledky?
- Interpretovali žáci výsledky správně?
- Shrnuli žáci nové poznatky v závěru?

Informační zdroje

- KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Vyd. 1. Praha: SNTL-nakladatelství technické literatury, 1985, 591 s.
- <http://nelterm.kof.zcu.cz/chemie/oscilace/oscilace.htm>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Briggs%E2%80%93Rauscher_reaction
- http://cs.wikipedia.org/wiki/Perioda_%28fyzika%29
- <http://cs.wikipedia.org/wiki/Frekvence>