

Matematisk og kemisk analyse af BZ-reaktionen

Christian Peifer

Introduktion

Oscillerende reaktioner er et relativt nyt og ukendt fænomen inden for kemien. Belousov-Zhabotinsky reaktionen blev opdaget i slutningen af 1950'erne, og har siden været grundlaget for studiet af oscillerende reaktioner. Den komplicerede reaktionsmekanisme og den matematiske modellering med differentiaalligninger er blevet undersøgt af kemikere såvel som matematikere. Dette projekt undersøger FKN-mekanismen, som er en model for reaktionen, både kemisk og matematisk.

Mål

I skolens laboratorium laves eksperimenter med den oscillerende Belousov-Zhabotinsky reaktion. Der undersøges, hvilken effekt temperaturen har på den oscillerende reaktion. Desuden undersøges, om de tre processer A, B og C, foreslået af FKN-mekanismen, kan iagttages med målinger af reaktionens elektrodepotentiale. Den oscillerende reaktion analyseres matematisk med et differentiaalligningssystem. Herunder skal systemets faseplan og fikspunkt undersøges, med henblik på at forklare oscillationerne og vurdere egnede startkoncentrationer til reaktionen. Relevante matematiske sætninger udledes også.

Baggrund

Både den kemiske forklaring og den matematiske beskrivelse af den oscillerende BZ-reaktion er forankret FKN-mekanismen, der blev foreslået af Field, Korös og Noyes i 1972. Den består af 9 delreaktioner, der deles op i processer A, B og C:

Tabel 1: FKN-mekanismen

	Reaktion	Hastighedskonstant
(R1)	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{R1} = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(R2)	$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{HOBr}$	$k_{R2} = 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(R3)	$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	$k_{R3} = 2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
(R4)	$2\text{HBrO}_2 \longrightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	$k_{R4} = 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(R5)	$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{R5} = 10 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(R6)	$\text{BrO}_2^\cdot + \text{Ce(III)} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Ce(IV)}$	$k_{R6} = 6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(C1)	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons (\text{HO})_2\text{C}=\text{CHCOOH}$ (alkenol)	
(C2)	$(\text{HO})_2\text{C}=\text{CHCOOH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	
(C3)	$2\text{Ce(IV)} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 \longrightarrow f\text{Br}^- + \text{produkter}$	

Overordnet er det enten proces A (R1-R3) eller B (R4-R6) der dominerer og proces C der forårsager skiftet mellem de to. For en udtømmende beskrivelse af FKN-mekanismen samt en redegørelse af de andre emner refereres til rapporten.

Hypotese

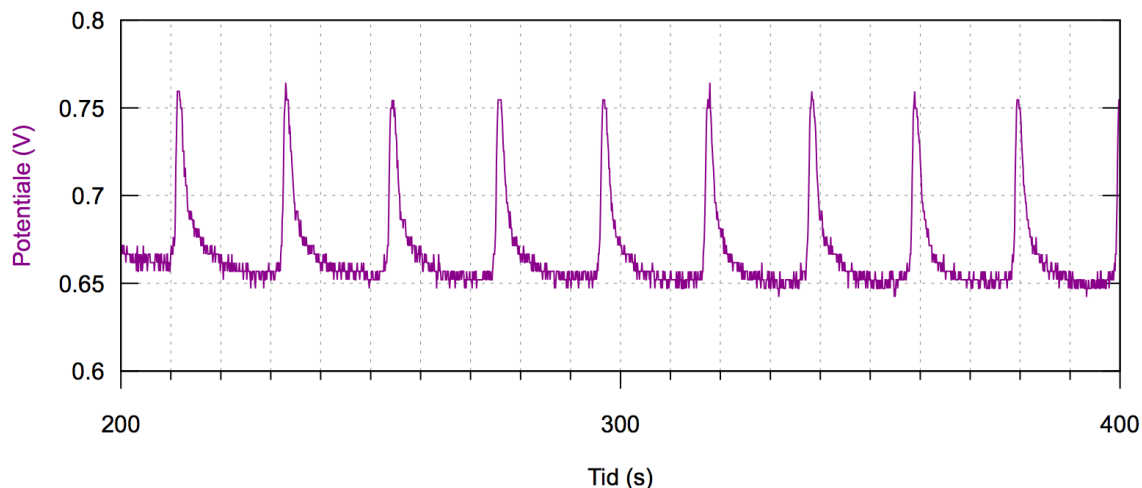
Den første hypotese er, at en øget temperatur også vil øge frekvensen af oscillationerne, da reaktionshastigheden stiger med temperaturen. Om processerne fra FKN-mekanismen kan identificeres vides ikke, men især den autokatalytiske proces B burde give et markant udslag, da koncentrationerne ændrer sig eksplosivt.

Materialer og metoder

For at analysere oscillationerne måles reaktionens elektrodepotentiale. Dette gøres med en platin- og en bromidfølsom elektrode. Den bromidfølsomme elektrode fremstilles med bromvand, en sølvelektrode og et batteri. Data opsamles med programmet Logger Pro. Til den matematiske modellering anvendes et koblet differentiaalligningssystem, baseret på Oregonator modellen for reaktionen. Dennes faseplan analyseres, og fikspunktet karakteriseres. For at finde ud af, under hvilke startkoncentrationer dette fikspunkt opstår, lineariseres systemet med Taylors sætning, som også udledes. Forholdet mellem startkoncentrationerne findes så med systemets Jakobi-matrice.

Resultater

Som resultater vises kun elektrodepotentiale for forsøget ved 18,7 °C i tidsrummet fra 200s-400s. For grafen ved højre temperatur og de matematiske resultater refereres til rapporten.



Konklusion

Et forsøg, hvor elektrodepotentiale af BZ-reaktionen blev målt ved 2 forskellige temperaturer, er blevet gennemført og vurderet. Det karakteristiske udslag i elektrodepotentiale var i fuld overensstemmelse med reaktionens farveskift. FKN-mekanismens 2 primære processer blev tildelt de forskellige faser af elektrodepotentiale oscillationer. Den største forskel mellem forsøgene ved forskellige temperaturer var oscillationernes frekvens: ved 18,7 °C voksede oscillationsfrekvensen fra 2,7 til 4,3 oscillationer per minut, mens frekvensen ved 36 °C voksede fra 10,9 til 14,7 oscillationer per minut. Forskellen i frekvenser stemmer fint overens med Arrhenius' ligning, der beskriver sammenhængen mellem temperatur og reaktionshastighed. FKN-mekanismens tre processer A, B og C kan også observeres i måledataen. Især den autokatalytiske proces B er fremtrædende.

Den reducerede Oregonator er blevet undersøgt analytisk, både med faseplanet og ved linearisering omkring systemets fikspunkt. Til dette formål er Taylors sætning blevet bevist. Med fikspunktsanalysen kunne værdier, der inducerer oscillationer, bestemmes for 2 af systemets 3 parametre.