

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ

Наблюдение осцилляций при окислении малоновой кислоты бромат-анионами



Лабораторная работа для студентов кафедры

ФТН ФОПФ МФТИ - версия для 1 курса

Краткие сведения о модифицированной реакции Белоусова-Жаботинского

Термин "колебательные реакции" используется для сложных химических процессов, в которых накопление какого-либо продукта или нескольких продуктов происходит немонотонно. Это оказывается возможным при сопряжения двух или более реакций по какому-либо веществу (в одних реакциях оно образуется, в других расходуется), и только в том случае, если зависящая от времени концентрация такого вещества влияет на скорости параллельно протекающих реакций. При наличии у вещества с переменной концентрацией окраски (или при введении в систему цветного индикатора на это вещество) появляется возможность визуализации колебаний и прямого наблюдения за их периодичностью. При слабых изменениях окраски колебания наблюдают по оптическому поглощению растворов в УФ-видимой областях или по потенциалу ион-селективного электрода.

С историей открытия колебательных реакций и возможными вариантами их реализации можно ознакомиться по многочисленным популярным и научным источникам, в том числе доступным в сети. Для работы в практикуме выбрана реакция, исходными реагентами в которой являются бромат-анион BrO_3^- и малоновая кислота $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$. В качестве медиатора Ox/Red выступают ионы $\text{Mn}(3+/2+)$, которые вводятся в раствор в форме сульфата марганца MnSO_4 . Колебательные режимы реализуются в кислой среде, создаваемой добавлением серной кислоты. Превращения реагентов сопряжены по бромид-иону. Из десятков элементарных стадий, протекающих в такой системе, можно выделить несколько ключевых стадий:

- восстановление бромата медиатором Ox, с образованием HOBr , Br_2 и Br^- ,
- образование броммалоновой кислоты $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ при взаимодействии HOBr с малоновой кислотой,
- окисление малоновой и броммалоновой кислот медиатором Red.

Зависимости скоростей каждой из реакций от концентраций компонентов раствора и интермедиатов можно записать в рамках формальной кинетики, введя для каждой из реакций феноменологические константы скорости. Для окислительно-восстановительных реакций величины этих констант зависят не только от температуры, но и от разности равновесных потенциалов участвующих редокс-систем. Последние, в свою очередь, зависят от активностей компонентов раствора.

Затухание осцилляций связано с убылью концентрации основных реагентов, причем в первую очередь - малоновой кислоты, которая параллельно разлагается в побочной реакции.

Задача коллективного исследования

Установить зависимости периода колебаний от концентраций серной кислоты, бромат-аниона и малоновой кислоты для модифицированной реакции Белоусова-Жаботинского с медиатором $\text{Mn}(III/II)$. Дать на качественном уровне интерпретацию этих зависимостей.

Подготовка к практикуму

Рассчитать молярные массы используемых реагентов: NaBrO_3 , малоновой кислоты, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитать массы каждого из реагентов, необходимые для приготовления исходных растворов в мерных колбах объемом 250 мл:

(1) 0.6 М NaBrO_3

(2) 0.6 М $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ + 0.06 М MnSO_4

Используются также готовые растворы (выдаются преподавателем)

(3) 1 М H_2SO_4

(4) 2 М H_2SO_4

Все исходные растворы готовятся путем добавления навесок к одному из растворов H_2SO_4 .

Общий план работы

Каждая из двух групп получает зависимость от концентрации одного из компонентов смеси - серной кислоты или бромата натрия.

План работы группы

1. Приготовление навесок реагентов.
2. Приготовление растворов реагентов.
3. Приготовление смесей с разной концентрацией одного из компонентов, регистрация каждым из участников интервалов времени между последовательными появлениями темной окраски.
4. Для смесей, в которых удавалось наблюдать устойчивые колебания – регистрация изменений потенциала бром-селективного электрода (мембранный электрод, потенциал которого определяется концентрацией бромид-ионов в растворе).
5. Для эстетических впечатлений - возможны повторные эксперименты с добавлением индикатора ферроина (у преподавателя).
6. Измерение температуры растворов и окружающей среды, а также pH растворов по окончании регистрации.

Стартовая смесь (50 мл) готовится из указанных выше растворов так, чтобы концентрации компонентов составляли 0.18 М NaBrO_3 + 0.18 М $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ + 0.018 М MnSO_4 + 1 М H_2SO_4 . В стеклянный стакан вносятся необходимые объемы исходных растворов, а также добавляется (до суммарного объема 50 мл) необходимое количество «фонового» раствора серной кислоты и/или воды. Для внесения нужных объемов используются стеклянные цилиндры. Последним (перед "запуском" реакции броматом) вносится раствор (1). Перед

внесением раствора (1) нужно установить стакан с мешалником на включенную магнитную мешалку и отрегулировать скорость вращения. В момент внесения раствора (1) нужно начать отсчет времени осцилляций.

Серии экспериментов с варьированием концентрации.

В составе смесей сохраняются постоянными концентрации всех компонентов кроме одного, влияние которого исследует данная группа участников - серной кислоты или бромата натрия. Концентрация этого компонента варьируется путем изменения вносимого объема соответствующего раствора (серной кислоты или бромата натрия). Если нужно внести малый объем, то для повышения точности сначала нужно разбавить исходный раствор в несколько раз, а затем внести увеличенный во столько же раз объем этого разбавленного раствора.

На первом шаге регистрируются колебания окраски для стартовой смеси.

Рекомендуется на втором и третьем шагах изменить содержание варьируемого компонента в 1.5 раза по сравнению с содержанием в стартовой смеси, а затем выбрать промежуточные концентрации в том интервале, в котором не происходит быстрого затухания осцилляций.

Форма представления результатов в отчете

Каждая группа приводит в отчете следующие сведения и соображения.

1. О приготовлении растворов и смесей: навески, объемы колб (с оценкой неточности, если ошиблись при доведении до метки), объемы растворов в смесях.
2. О проведенных экспериментах в следующем формате:

Раствор (состав, М)	Номер осцилляции	Время по результатам каждого участника	Средний период осцилляций, погрешность	Комментарий об особенностях поведения смеси, рН, температура
	1			
	2			
			

Результаты, относящиеся к экспериментам с бромселективным электродом, отмечаются * (зависимости потенциала этого электрода от времени включаются в отчет в форме графиков); результаты, относящиеся к экспериментам с ферроином, отмечаются **

3. О возможных причинах наблюдаемой в эксперименте тенденции (замедление или ускорение осцилляций с ростом концентрации реагента).

Литература

1. Д.Гарел, О.Гарел. Колебательные химические реакции. М., "Мир", 1986, 148 с.