

Колебательная реакция

Задача для студентов II курса ФОПФ МФТИ, 2015

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 и малоновая кислота. В качестве медиатора Ox/Red выступает $Mn(III/II)$, который вводится в раствор в форме сульфата марганца (II). 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 $BrCH(COOH)_2$ 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 побочной реакцией разложения малоновой кислоты.

Задача коллективного исследования

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

Подготовка к практикуму

Рассчитать молярные массы используемых реагентов: $NaBrO_3$, малоновой кислоты, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.

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

(1) 0.6 М NaBrO₃

(2) 0.6 М CH₂(COOH)₂

(3) 0.06 М MnSO₄

(3') 0.6 М CH₂(COOH)₂ + 0.06 М MnSO₄

Используются также готовые растворы (выдаются преподавателем)

(4) 1 М H₂SO₄

(5) 2 М H₂SO₄

Все исходные растворы готовятся путем добавления навесок к одному из растворов H₂SO₄.

Общий план работы

Каждая из групп I - VIII (по 4 участника) получает зависимость от концентрации одного из реагентов. Сводные данные

График работы групп

День / варьируемый компонент	H ₂ SO ₄	CH ₂ (COOH) ₂	NaBrO ₃
20.04	I (к.308)		II (к.311, весы в к.312)
27.04	III (к.308)	IV (к.316)	V (к.311, весы в к.312)
4.05 или 11.05	VI (к.308)	VII (к.316)	VIII (к.311, весы в к.312)
Используемые растворы	1,3',4,5	1,2,3,4	1,3',4

Группы, независимо получавшие одну и ту же зависимость, составляют к семинару общие отчеты.

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 колебания – повторные эксперименты с добавлением индикатора ферроина (у преподавателя)
5. Измерение температуры растворов и окружающей среды, а также pH растворов по окончании регистрации.

Стартовая смесь (50 мл) готовится из растворов указанных в таблице растворов так, чтобы концентрации компонентов составляли 0.18 М NaBrO₃ + 0.18 М CH₂(COOH)₂ + 0.018 М MnSO₄ + 1 М H₂SO₄. 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 мешальником 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 указанного в таблице. Концентрация одного из этих компонентов варьируется изменением вносимого объема соответствующего раствора. 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, M)	Номер осцилляции	Время по результатам каждого участника	Средний период осцилляций, погрешность	Комментарий об особенностях поведения смеси, pH, температура
	1			
	2			
			

Результаты, относящиеся к экспериментам с ферроином, отмечаются *

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

Группы, выполнявшие одну и ту же серию экспериментов, представляют на семинаре общие графики зависимостей индукционного периода и периода осцилляций от концентрации бромата, малоновой кислоты или серной кислоты, а также все возникшие гипотезы о причинах наблюдаемых тенденций. На каждый график наносятся точками разной формы или цвета результаты каждой из групп, с обозначением погрешностей как для времени, так и для концентрации.

Литература

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