

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

Изучение концентрационных колебаний в реакции Белоусова – Жаботинского

выполнили студенты группы Б04-202

Александров Максим

Кузнецов Роман

Тналиев Тимур

Долгопрудный, 2024 г.

Цель работы: Ознакомление с колебаниями в гомогенных химических системах и расчёт кинетических параметров упрощённой схемы механизма реакции, описывающей колебания.

В работе используются:

- химический стакан на 25 мл – 3 шт
- спектрофотометр – 1 шт
- кварцевая кювета толщиной 1 см – 2 шт
- компьютер
- 0,3 М раствор серной кислоты (H_2SO_4)
- 1,5 М раствор серной кислоты
- кристаллический бромат калия ($KBrO_3$) (или натрия ($NaBrO_3$))
- кристаллическая малоновая кислота ($CH_2(COOH)_2$)
- 0,005 М раствор сульфата церия ($Ce(SO_4)_2$) в 1,5 М серной кислоте
- 0,25 М раствор фероина ($Fe(Phen)_3SO_4$) в 0,3 М серной кислоте

1 Теоретическая часть

В настоящее время разработано несколько моделей описания механизма реакции Белоусова – Жаботинского. Рассмотрим каждый из них.

1.1 Модель Филда – Кереша – Нойеса

Предложенный Филдом, Керешем и Нойесом (ФКН) механизм реакции Белоусова – Жаботинского описывает катализируемое ионами церия окисление малоновой кислоты. Также модель показала хорошее описание реакций окисления других карбоновых кислот в присутствии ионов и комплексов других металлов, например, фероина ($Fe(Phen)_3SO_4$ – комплекса железа (II) с фенантролином). Механизм реакции представляет собой совокупность трёх процессов (А, В и С) (Рис.1). Ключевой отличительной чертой является конкуренция между ионами Br^- и BrO_3^- за взаимодействие с ключевым промежуточным соединением – бромистой кислотой $HBrO_2$ (реакции R2 и R5 соответственно). Процесс В, с одной стороны, имеет автокаталитическую стадию с $HBrO_2$ (R5, R6), с другой стороны, он может ингибироваться ионами Br^- , которые запускают реакции, конкурирующие с реакциями R5 и R6, в результате ионы Br^- – определяют преимущественный в конкурентный момент времени процесс (А или В). Наиболее наглядно указанную особенность реализует схема, представленная на рис.2. Голубым прямоугольником в левой части рисунка обозначена бромистая кислота ($HBrO_2$), которая может расходоваться или в направлении, обозначенном красной стрелкой, или в направлении, обозначенном синей стрелкой, так или иначе приводя к образованию броммалоновой кислоты ($Br-MA$). В зависимости от количества ионов Br^- реакция с $HBrO_2$ будет протекать по направлениям, обозначенным или красной стрелкой (много ионов Br^- , идёт реакция R2 – процесс А) или синей стрелкой (мало ионов Br^- , идёт реакции R4 – R6 – процесс В).

	Реакция	Номер реакции
Процесс А	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	R3
	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOBr}$	R2
	$(\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}) \cdot 3$	R1
	$(\text{Br}_2 + \text{MA} \rightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+) \cdot 3$	R8
	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 3\text{H}^+ + 3\text{MA} \rightarrow 3\text{BrMA} + 3\text{H}_2\text{O}$	A=R3+R2+R1+R8
Процесс В	$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	R5
	$2\text{M}^{n+} + 2\text{BrO}_2^\bullet + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{M}^{(n+1)+} + 2\text{HBrO}_2$	R6
	$2\text{M}^{n+} + \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{M}^{(n+1)+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HBrO}_2$	G = R5 + R6
	$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	R4
	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	R1
Процесс С	$\text{Br}_2 + \text{MA} \rightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	R8
	$\text{BrO}_3^- + 4\text{M}^{n+} + \text{MA} + 5\text{H}^+ \rightarrow 4\text{M}^{(n+1)+} + \text{BrMA} + 3\text{H}_2\text{O}$	B=2G+R4+R1+R8
<p>Примечание: Mn^+, $\text{M}^{(n+1)+}$ – катионы катализатора в разных степенях окисления, например, Ce^{3+} и Ce^{4+}; MA – малоновая кислота; BrMA –бромированное производное малоновой кислоты; f– стехиометрический фактор. Оценки констант скорости стадий: $k_{(R3)} = 2,1 \text{ M}^{-3}\text{c}^{-1}$; $k_{(R2)} = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2}\text{c}^{-1}$; $k_{(R5)} = 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{c}^{-1}$; $k_{(R4)} = 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$.</p>		

Рис. 1: Механизм Филда – Кереша – Нойеса реакции Белоусова – Жаботинского

При расходовании HBrO_2 по процессу В в результате автокаталитического процесса G (R5+R6) её концентрация возрастает, а окисление Ce^{3+} до Ce^{4+} идёт с увеличивающейся скоростью (реакция R6). В результате в системе накапливается Ce^{4+} и Br^\simMA , что способствует запуску процесса С (обозначен рыжей стрелкой), который ведёт к накоплению ионов Br^\sim и восстановлению Ce^{4+} до Ce^{3+} – цикл замыкается. Математическое описание изложенной выше модели представляет собой достаточно громоздкую систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, которую для решения практических задач можно существенно упростить без потери информативности. Первой из предложенных упрощённых моделей реакции Белоусова – Жаботинского, базирующихся на механизме ФКН, является модель «Орегонатор» (предложена Филдом и Нойесом из Орегонского университета, дословно Орегон и осциллятор, название взято по аналогии с Брюсселятором Ильи Пригожина, чья группа работала в Брюсселе и предложила одну из первых моделей для количественного описания химических колебаний в изотермических системах) (рис.3). Данная модель удобна для аналитического исследования и успешно моделирует реакцию Белоусова – Жаботинского.



Рис. 3: Упрощенная модель Орегонатор для механизма ФКН реакции Белоусова – Жаботинского

Для наглядности обсуждения процесса, проводящего к незатухающим колебаниям концентрации реагентов X и Y , можно использовать схему, описывающую взаимоотношения между популяциями «хищники» (рыси или волки) и «жертвы» (зайцы или кролики). Процесс включает три стадии: 1) $A + X \rightarrow 2X$ – кролики X размножаются, количество корма A не меняется; 2) $X + Y \rightarrow 2Y$ – волки Y размножаются, поедая кроликов; 3) $Y \rightarrow P$ – волки гибнут. Этому процессу соответствует система кинетических уравнений

Приравнивая к нулю указанные производные можно найти стационарное решение для этой системы:

Для нахождения решения системы уравнений, при котором возможно изменение концентраций X и Y со временем, удобно рассматривать для малых отклонений от стационарного состояния: $X = \tilde{X} + x$, $Y = \tilde{Y} + y$. Отсюда можем получить

3

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \tilde{Y} x,$$

или, выражая \tilde{X} и \tilde{Y} через константы

$$\frac{dy}{dx} = -k_3 \cdot y, \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dx} = k_1 \cdot x. \quad (2)$$

Дифференцируя (2) по времени, получим

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -k_1 \cdot k_3 \cdot y,$$

то есть имеем дифференциальное уравнение гармонических колебаний. Таким образом, можно констатировать что процесс представляет собой незатухающие гармонические колебания во времени вокруг некоего состояния, описываемого найденным выше стационарным решением.

2 Экспериментальная часть

2.1 Наблюдение различных режимов колебаний

Реагент	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
[Ce(SO ₄) ₂], М	0,001	0,001	0,001
(BrO ₃ ⁻), М	0,06	0,06	0,06
CH ₂ (COOH) ₂ , М	0,03	0,3	1,2
H ₂ SO ₄ , М	1,5	1,5	1,5
$\alpha = [\text{BrO}_3^-] / [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$	2	0,2	0,05
Режим колебаний	релаксационный	переходный	квазигармонический

Рис. 4: Концентрации реагентов в рабочих растворах 1 серии экспериментов

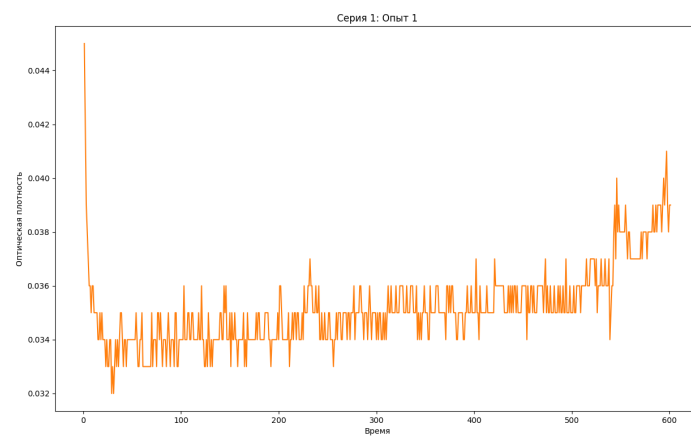


Рис. 5:

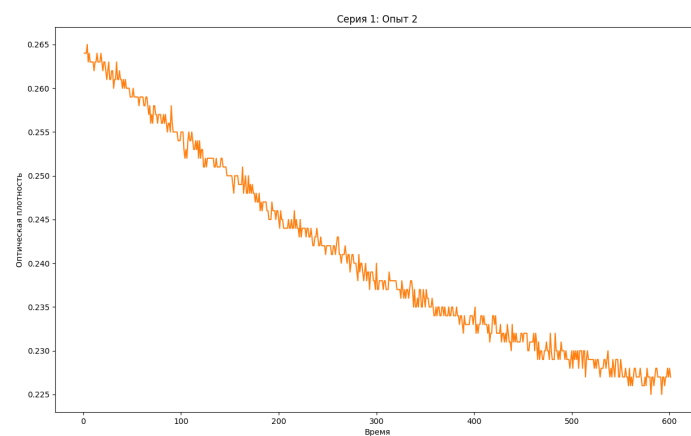


Рис. 6:

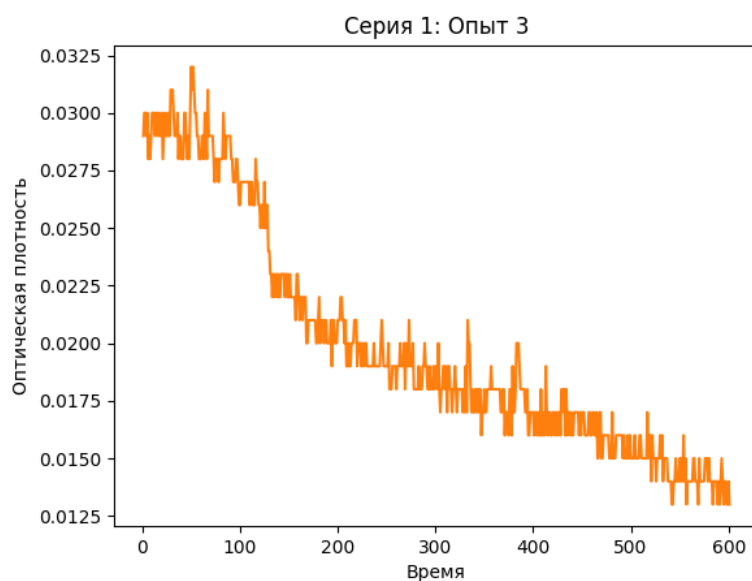


Рис. 7:

2.2 Исследование зависимости периода и амплитуды колебаний от концентраций реагентов

Реагент	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6	Опыт 7	Опыт 8 <i>Совпадает с опытом 3 (серии 1)</i>
$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, М	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
(BrO_3^-) , М	0,06	0,06	0,1	0,01	0,06
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, М	0,8	1,5	1,2	1,2	1,2
H_2SO_4 , М	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Рис. 8: Исследование зависимости периода и амплитуды колебаний от концентраций реагентов

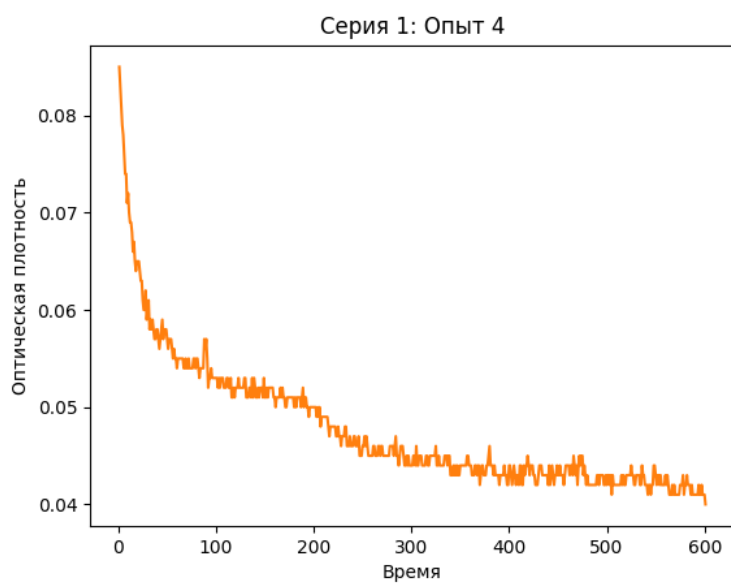


Рис. 9:

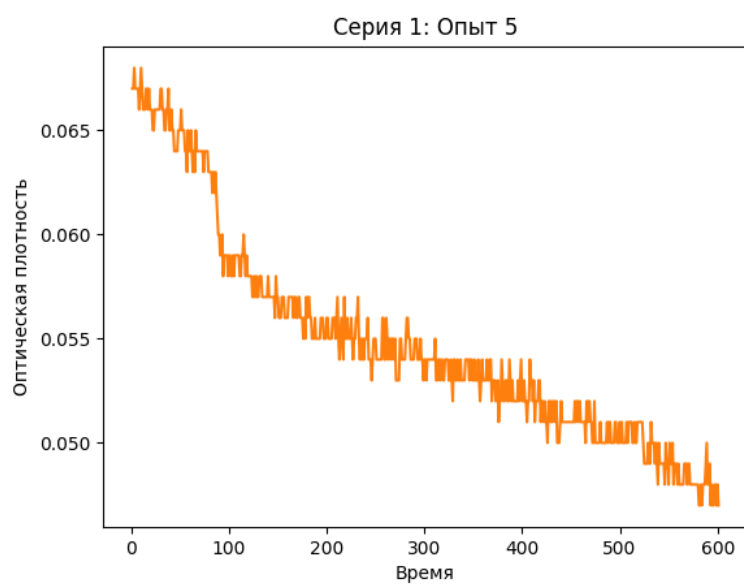


Рис. 10:

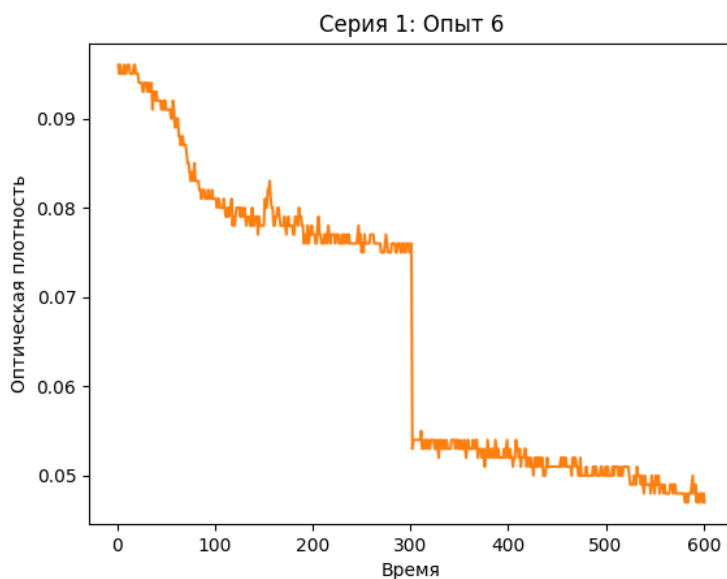


Рис. 11:

2.3 Исследование колебаний в реакциях, катализируемых ионами железа

Для проведения эксперимента подготовить навески $KBrO_3$ и малоновой кислоты, необходимых для приготовления двух растворов объёмом 3 мл каждый: – 0,32 М $KBrO_3$ в 0,3 М H_2SO_4 ; – 1,2 М малоновая кислота в 0,3 М H_2SO_4 . При проведении эксперимента используют готовый 0,25 М раствор фероина ($Fe(Phen)_3SO_4$) в 0,3 М растворе серной кислоты (H_2SO_4). Для приготовления рабочего раствора смешивают 3 мл $KBrO_3$ и 3 мл малоновой кислоты. Затем добавляют 0,05 мл раствора 0,25 М $Fe(Phen)_3SO_4$ и перемешивают. Колебательный режим в системе начинает наблюдаться не менее чем через 3 мин после смешения реагентов. Через 2,5 минуты после начала реакции раствором заполняют кювету ($l = 1$ см) и включают регистрацию кинетики (см. порядок работы со спектрофотометром).

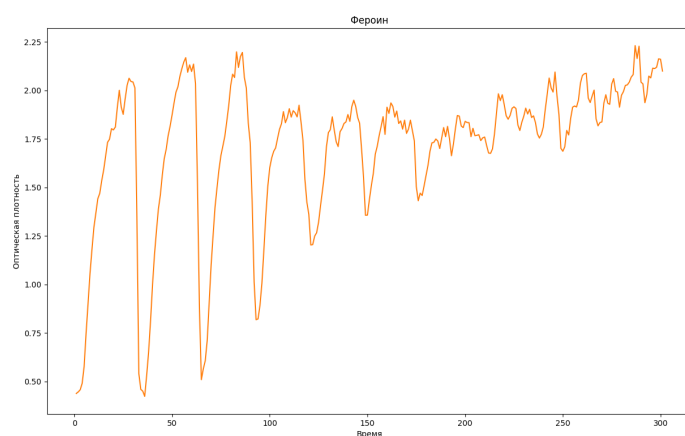


Рис. 12: Кинетическая кривая для ферроина

3 Вывод

В ходе работы были исследованы колебательные реакции Белоусова-Жаботинского. Полученные кинетические кривые носят явно гармонический характер лишь для ферроина в качестве катализатора. Отсутствие явных гармонических колебаний для остальных растворов объясняется тем, что мы разбавляли реагенты в воде, а не в серной кислоте, как требовалось. Тем не менее, колебательный характер реакций всё равно виден и наблюдается периодическое изменение периода и амплитуды при изменении концентрации малоновой кислоты и катализатора.