

Изучение концентрационных колебаний в реакции Белоусова-Жаботинского

Беляев Юрий
Борисов Павел
Фейзрахманов Эмир
Группа Б04-202

**МФТИ
2024**

Теоретическая часть

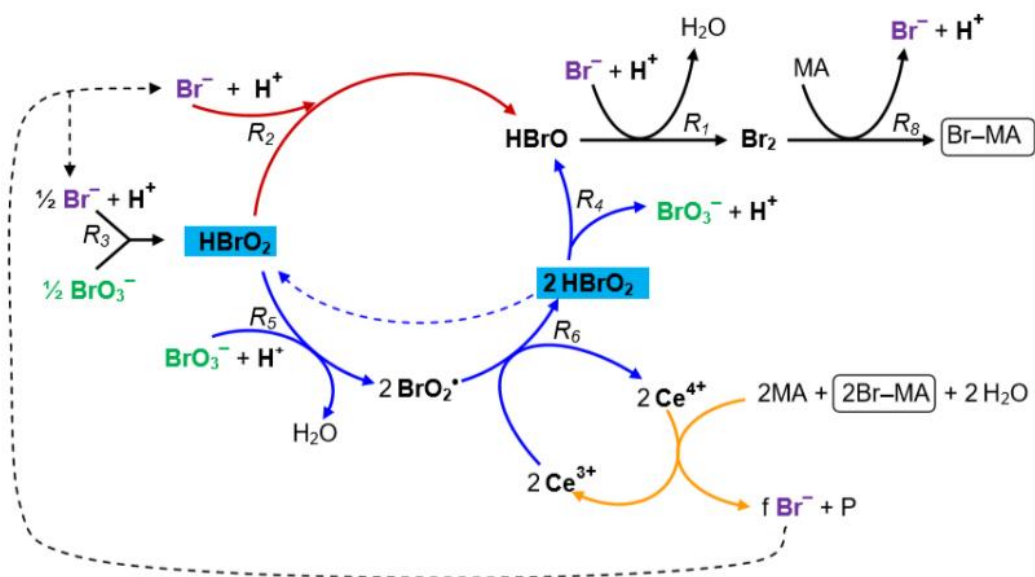
I. Модель Филда – Кереша – Нойеса

Предложенный механизм реакции Белоусова – Жаботинского описывает катализируемое ионами церия окисление малоновой кислоты.

Механизм реакции представляет собой совокупность трёх процессов (А, В и С) (табл. 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 следующая схема



	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
	$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$ $\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Br}_2 + \text{MA} \rightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	R4 R1 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
Процесс С	$\text{M}^{(n+1)+} + \text{MA} + \text{BrMA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}^{n+} + f\text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{другие продукты}$	С
<p><u>Примечание:</u> Mn^+, $\text{M}^{(n+1)+}$ – катионы катализатора в разных степенях окисления, например, Ce^{3+} и Ce^{4+}; МА – 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>		

Таблица 1. Реакция Белоусова – Жаботинского по модели Филда – Кереша – Нойеса

На схеме 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 A) или синей стрелкой (мало ионов Br^- , идёт реакции R4 – R6 – процесс B).

При расходовании HBrO_2 по процессу B 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-MA , что способствует запуску процесса C (обозначен рыжей стрелкой), который ведёт к накоплению ионов Br^- и восстановлению Ce^{4+} до Ce^{3+} – цикл замыкается.

Первой из предложенных упрощённых моделей реакции Белоусова – Жаботинского, базирующихся на механизме ФКН, является модель «Орегонатор» (табл. 2).

Реакция	Номер реакции (ФКН)	Реакция	Номер реакции (Орегонатор)
$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{HBrO}_2$	R3	$A + Y \rightarrow X$	O1
$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- \rightarrow \text{P}$	R2	$X + Y \rightarrow \text{P}$	O2
$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 \rightarrow 2 \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$	R5+R6	$A + X \rightarrow 2X + Z$	O3
$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{Q}$	R4	$X + X \rightarrow \text{Q}$	O4
$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + f \text{Br}^-$	C	$Z \rightarrow f Y$	O5
<u>Примечание:</u> A – это BrO_3^- , X – HBrO_2 , Y – Br^- , Z – Ce^{4+} , P, Q – продукты реакции			

Таблица 2. Реакция Белоусова – Жаботинского по модели «Орегонатор»

Кинетические уравнения, описывающие изменение концентрации автокатализатора ($[\text{X}] = [\text{HBrO}_2]$), бромид-иона ($[\text{Y}] = [\text{Br}^-]$) и катализатора ($[\text{Z}] = [\text{Ce}^{4+}]$), имеют следующий вид

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 * [A] * [Y] - k_2 * [X] * [Y] + k_3 * [A] * [X] - 2k_4 * [X]^2$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_1 * [A] * [Y] - k_2 * [X] * [Y] + f * k_5 * [Z]$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_3 * [A] * [X] - k_5 * [Z]$$

При расчётах можно использовать следующие оценки констант скорости:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,34 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1} \\ k_2 &= 1,6 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1} \\ k_3 &= 8 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1} \\ k_4 &= 4 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1} \\ k_5 &= 1 \text{ с}^{-1} \end{aligned}$$

Обычно при записи этих уравнений используют безразмерные переменные α , η , ρ , τ , s , w , q , которые связаны с концентрациями соединений X, Y, Z, A и константами скоростей $k_1 - k_5$ следующим образом

$$\begin{aligned} [X] &= \frac{k_1[A]}{k_2} * \alpha \\ [Y] &= \eta \\ [Z] &= \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 k_5} * \rho \\ t &= \frac{\tau}{\sqrt{k_1 k_3 [A]}} \\ s &= \sqrt{\frac{k_3}{k_1}} \\ w &= \frac{k_5}{\sqrt{k_1 k_3 [A]}} \\ q &= \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3} \end{aligned}$$

Тогда первые три уравнения переписутся в виде

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = s * (\eta - \eta * \alpha + \alpha - q * \alpha^2)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = s^{-1} * (-\eta - \eta * \alpha + f * \rho)$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = w * (\alpha - \rho)$$

Анализ этих уравнений по η оказал, что при любом $f > 0$ имеется единственное стационарное решение:

$$\alpha_0 = \frac{1 - f - q + [(1 - f - q)^2 + 4q * (f + 1)]^{\frac{1}{2}}}{2q}$$

$$\eta_0 = \frac{f * \alpha_0}{1 + \alpha_0}$$

$$\rho_0 = \alpha_0$$

Для нахождения колебательных решений нужно определить собственные числа матрицы:

$$\begin{array}{ccc} s * (1 - 2q * X_0 - Y_0) & s * (1 - X_0) & 0 \\ -\frac{Y_0}{s} & -\frac{(1 + X_0)}{s} & \frac{f}{s} \\ w & 0 & -w \end{array}$$

Если все три собственных числа данной матрицы имеют отрицательные действительные части, то малое возмущение стационарного состояния будет затухать, и система вернётся в состояние покоя. Однако, если хотя бы одно из собственных чисел будет иметь положительную действительную часть, малые возмущения начнут нарастать, при этом возможно появление колебаний.

II. Модель Лотка-Вольтерра

Для наглядности обсуждения процесса, приводящего 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 следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 * X - k_2 * X * Y$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 * X * Y - k_3 * Y$$

Величина A включена для удобства в константу скорости k_1 . Приравнивая производные к нулю, получаем стационарные концентрации:

$$\bar{X} = \frac{k_3}{k_2}, \quad \bar{Y} = \frac{k_1}{k_2}$$

Для нахождения решения системы уравнений, при котором возможно изменение концентраций X и Y со временем, удобно рассматривать для малых отклонений от стационарного состояния:

$$X = \bar{X} + x, \quad Y = \bar{Y} + y$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 * (\bar{X} + x) - k_2 * (\bar{X} + x) * (\bar{Y} + y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 * (\bar{X} + x) * (\bar{Y} + y) - k_3 * (\bar{Y} + y)$$

Пренебрегая членами второго порядка малости:

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 \bar{X} y$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 \bar{Y} x$$

Заменяя \bar{X} и \bar{Y} на их выражение через константы скорости, получаем:

$$\frac{dx}{dt} = -k_3 y$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x$$

Дифференцируем по времени второе уравнение:

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

Частным решением этого уравнения является, например:

$$y = y_0 * \sin \omega t, \quad \text{где } \omega = \sqrt{k_1 k_3}$$

Таким образом, можно констатировать что процесс представляет собой незатухающие гармонические колебания во времени вокруг некоего состояния, описываемого найденным выше стационарным решением.

Практическая часть

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

Оборудование: химический стакан на 25 мл – 3 шт.,

спектрофотометр UV-VIS PB 2201 Solar – 1 шт.,

кварцевая кювета толщиной 1 см – 2 шт.,

компьютер.

Реактивы: 1,5 М раствор серной кислоты (H_2SO_4),

кристаллический бромат калия (KBrO_3),

кристаллическая малоновая кислота ($\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$),

0,0005 М раствор сульфата церия ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) в 1,5 М серной кислоте,

0,25 М раствор фериона ($\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$) в 0,3 М серной кислоте.

Выполнение работы

Исследование колебаний в реакциях, катализируемых ионами церия

Серия 1

Исследуем протекание реакции Белоусова-Жаботинского в трёх рабочих растворах с различной концентрацией малоновой кислоты, объём растворов – 10 мл, концентрации реагентов приведены в таблице 3. Для каждого из опытов готовим навески бромата калия KBrO_3 и малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл. Каждую навеску помещаем в отдельный химический стакан и приливают в каждый по 4 мл 1,5 М серной кислоты H_2SO_4 .

Реагент	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, М	0,001	0,001	0,001
(BrO_3^-) , М	0,06	0,06	0,06
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, М	0,03	0,3	1,2
H_2SO_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

Таблица 3. Концентрации реагентов в рабочих растворах 1-ой серии экспериментов.

Перед началом каждого опыта в химический стакан с приготовленным раствором бромата калия KBrO_3 (4 мл) приливаем соответствующий раствор малоновой кислоты (4 мл) и раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (2 мл) согласно таблице 3 и интенсивно перемешиваем 1 минуту.

Заполняем кювету этим раствором на $2/3$ и на спектрофотометре включаем регистрацию кинетики на длине волны 380 нм. Значения оптической плотности записываем каждую секунду. Нулём является 1,5 М раствор серной кислоты.

Результаты в приложении – рисунки 1–3. На рисунке 1 можно увидеть, что оптическая плотность слишком большая (за пределами измерения спектрофотометра). Это случилось из-за того, что было добавлено слишком много сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, так что опыт 1 можно считать неудачным. Графики на рисунках 2, 3 объясняются тем, что при больших концентрациях малоновой кислоты реакция восстановления (и окисления) ионов церия происходит быстрее, то есть частота колебаний в опыте 3 больше, чем в опыте 2. Разница в амплитудах колебаний объясняется тем, что в опыте 3 ионов церия в целом осталось меньше, чем в опыте 2.

Серия 2

Исследуем зависимость периода и амплитуды колебаний от концентрации малоновой кислоты и бромата калия. Изучим протекание реакции в четырёх рабочих растворах, концентрации реагентов в растворах приведены в таблице 4.

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

Таблица 4. Концентрации реагентов в рабочих растворах 2-ой серии экспериментов

Для каждого из опытов готовим навески KBrO_3 малоновой кислоты, рассчитанные на общий объём рабочего раствора 10 мл (табл. 4). Каждую навеску помещают в отдельный химический стакан и приливают в каждый по 4 мл 1,5 М серной кислоты H_2SO_4 .

Аналогично опытам 1–3 перед началом каждого опыта в химический стакан с приготовленным раствором бромата калия KBrO_3 (4 мл) приливают соответствующий раствор малоновой кислоты (4 мл) и раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (2 мл) согласно таблице 4 и интенсивно перемешиваем 1 минуту.

Заполняем кювету этим раствором на $2/3$ и на спектрофотометре включаем регистрацию кинетики на длине волны 380 нм. Значения оптической плотности записываем каждую секунду. Нулём является 1,5 М раствор серной кислоты.

Результаты в приложении – рисунки 4–8. По этим графикам можно сказать, что при увеличении количества малоновой кислоты увеличивается частота колебаний концентраций. При увеличении концентрации бромат-ионов BrO_3^- увеличивается амплитуда колебаний.

Исследование колебаний в реакциях, катализируемых ионами железа

Исследуем колебания концентраций, когда катализатором является фериин $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$.

Для проведения эксперимента подготовим 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 используем готовый 0,25 М раствор фериона $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$ в 0,3 М растворе серной кислоты H_2SO_4 .

Для приготовления рабочего раствора смешиваем 3 мл KBrO_3 и 3 мл малоновой кислоты. Затем добавляем 0,05 мл раствора 0,25 М $\text{Fe}(\text{Phen})_3\text{SO}_4$ и перемешиваем. Через 3 минуты заполняем кювету и включаем регистрацию кинетики на длине волны 500 нм. Нулём является 0,3 М раствора серной кислоты H_2SO_4 .

Результат в приложении – рисунок 9. Колебания в системе отчётливо видны.

Вывод

Были изучены колебания в гомогенных химических системах. А также качественная зависимость частот и амплитуд этих колебаний от концентраций веществ, участвующих в реакциях.

Приложение

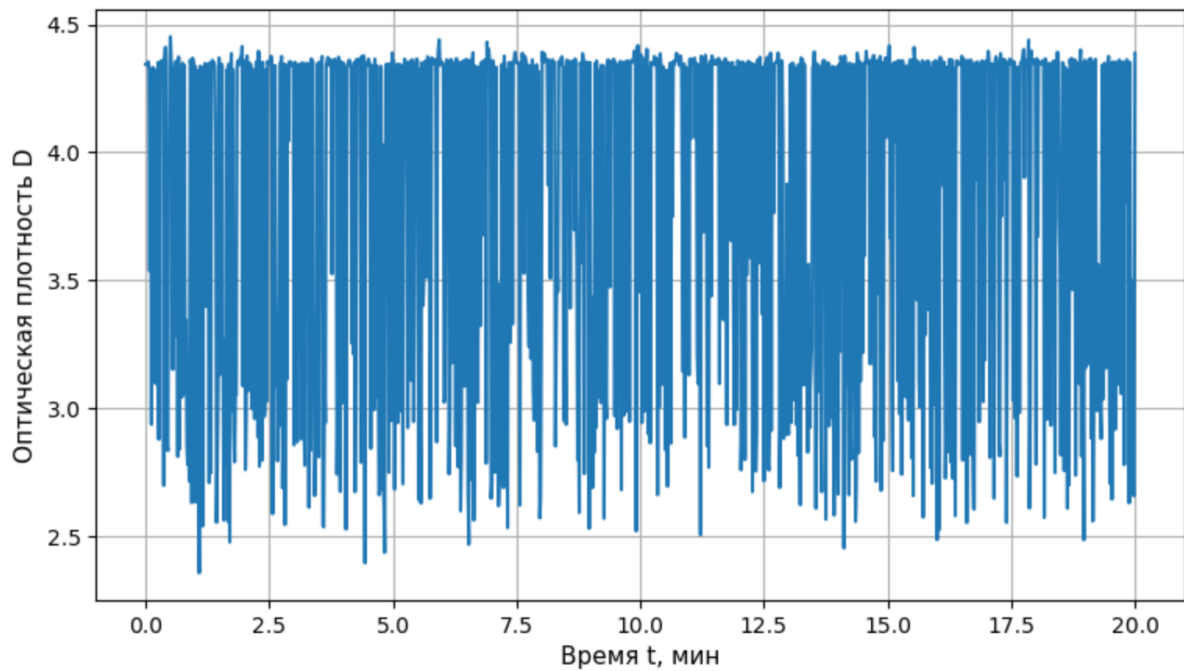


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 1

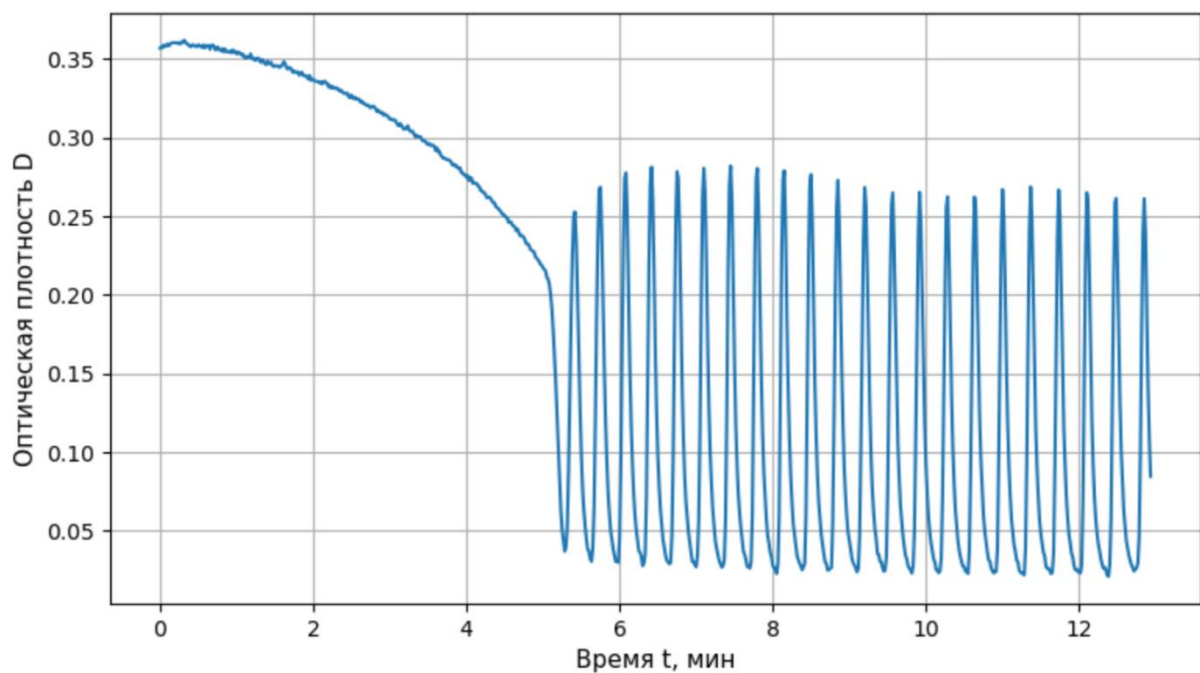


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 2

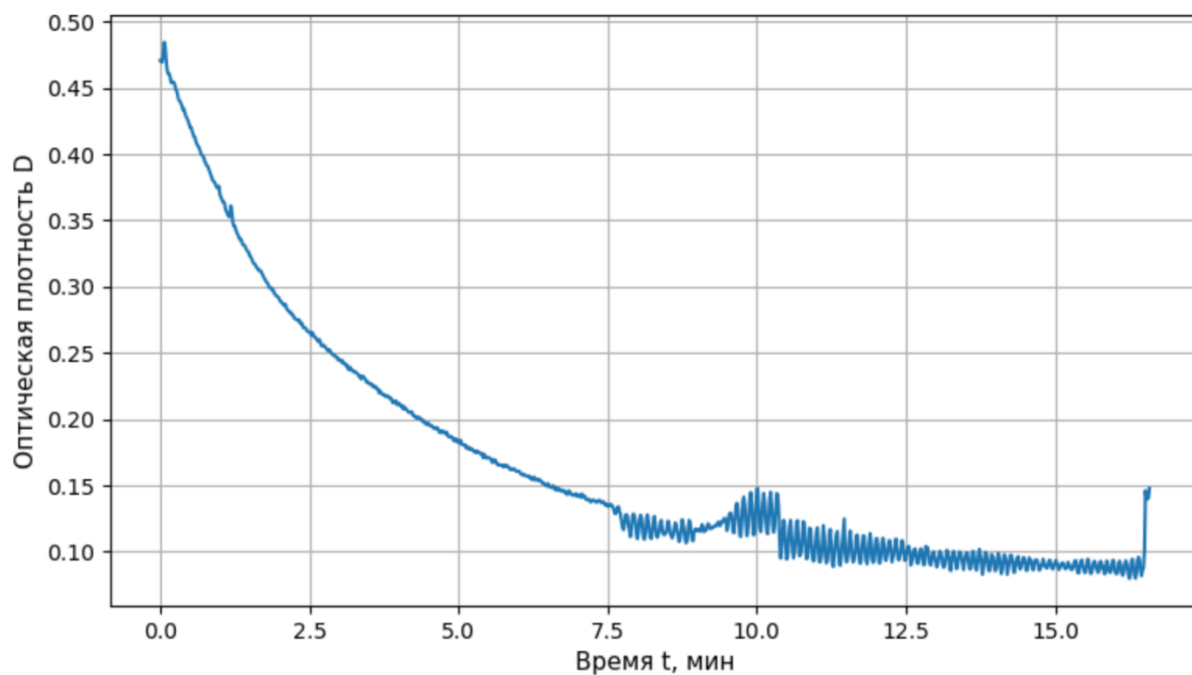


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 3

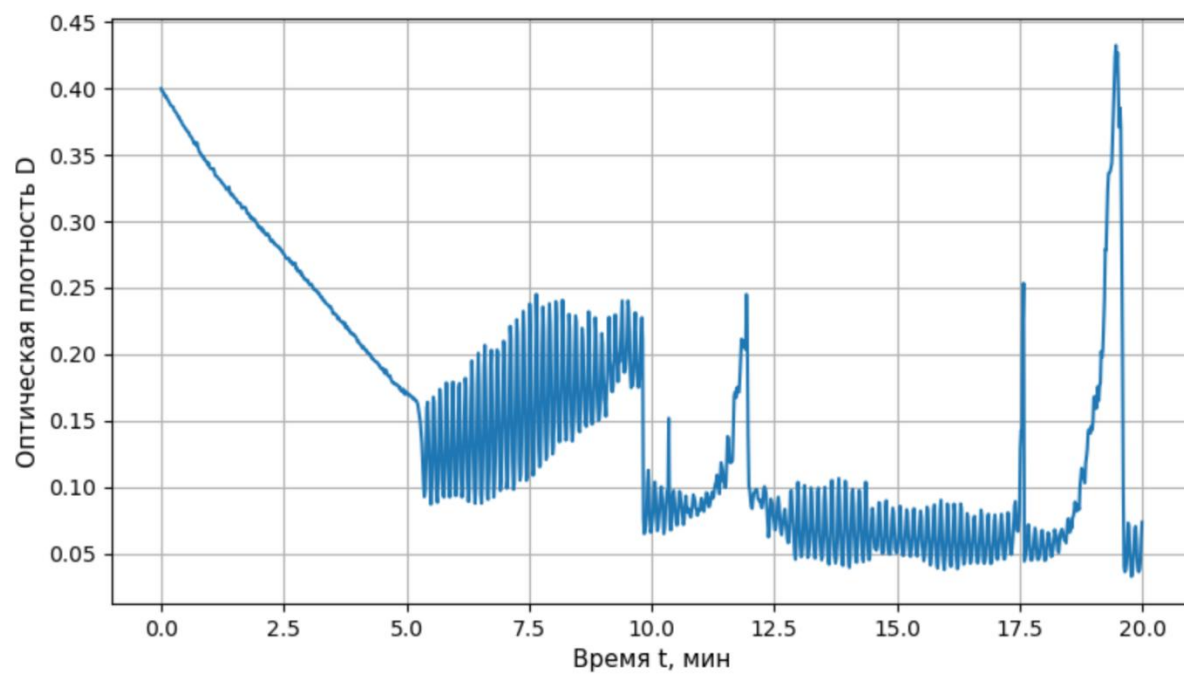


Рисунок 4. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 4

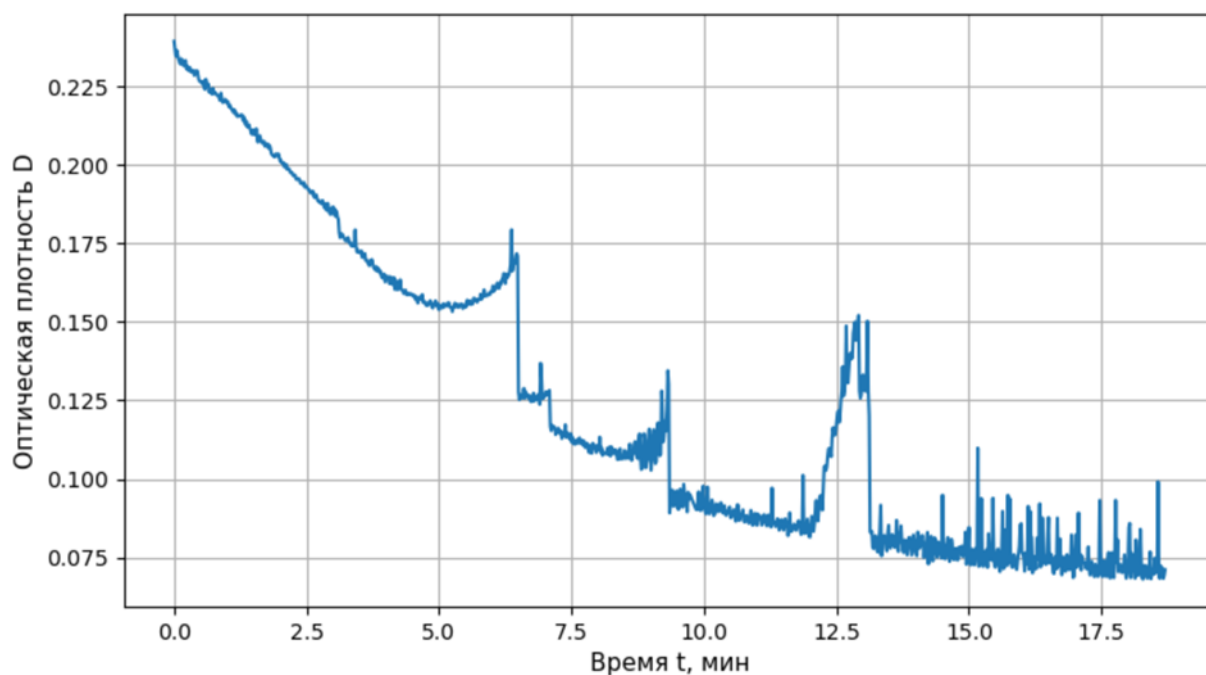


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 5

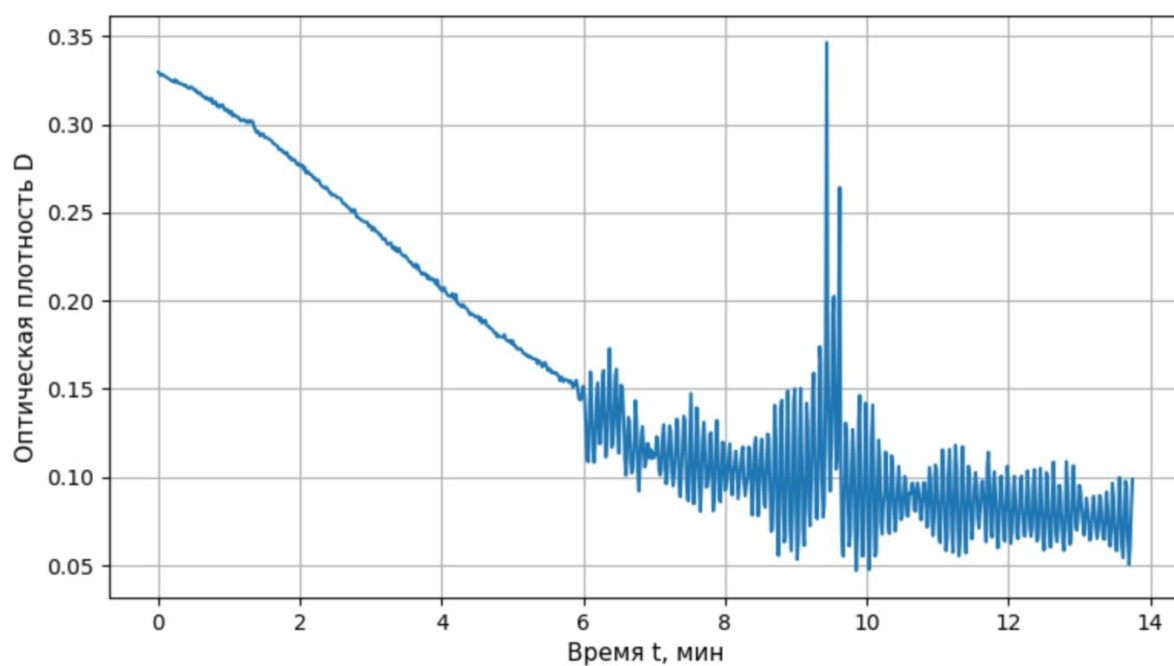


Рисунок 6. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 6

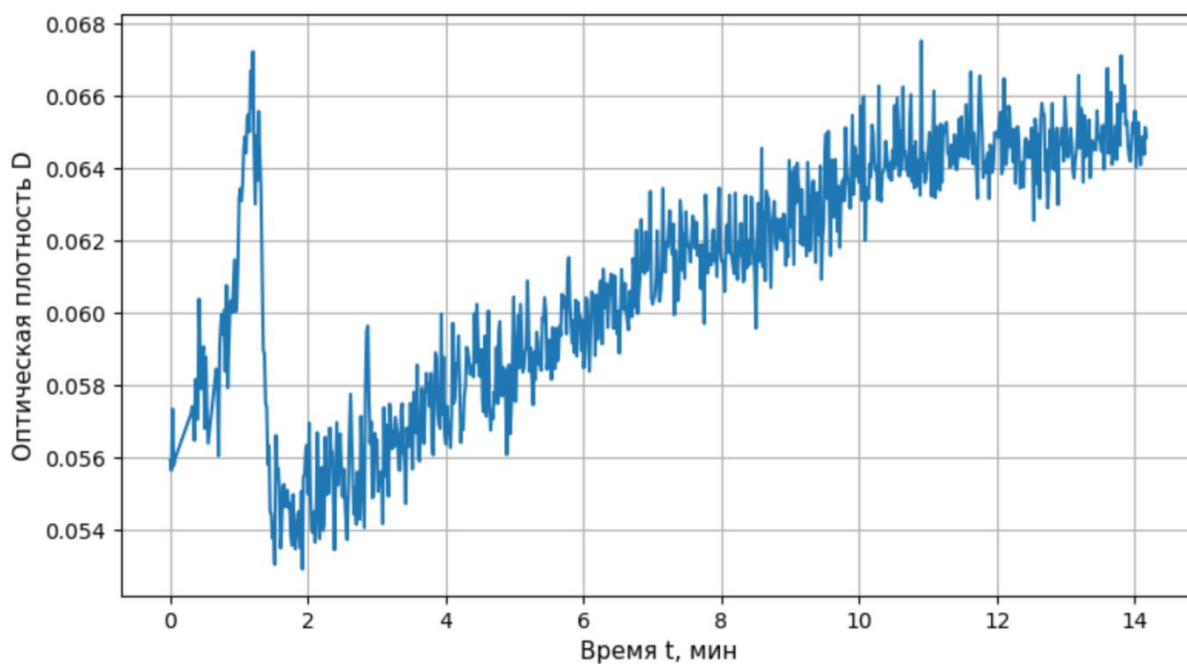


Рисунок 7. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 7

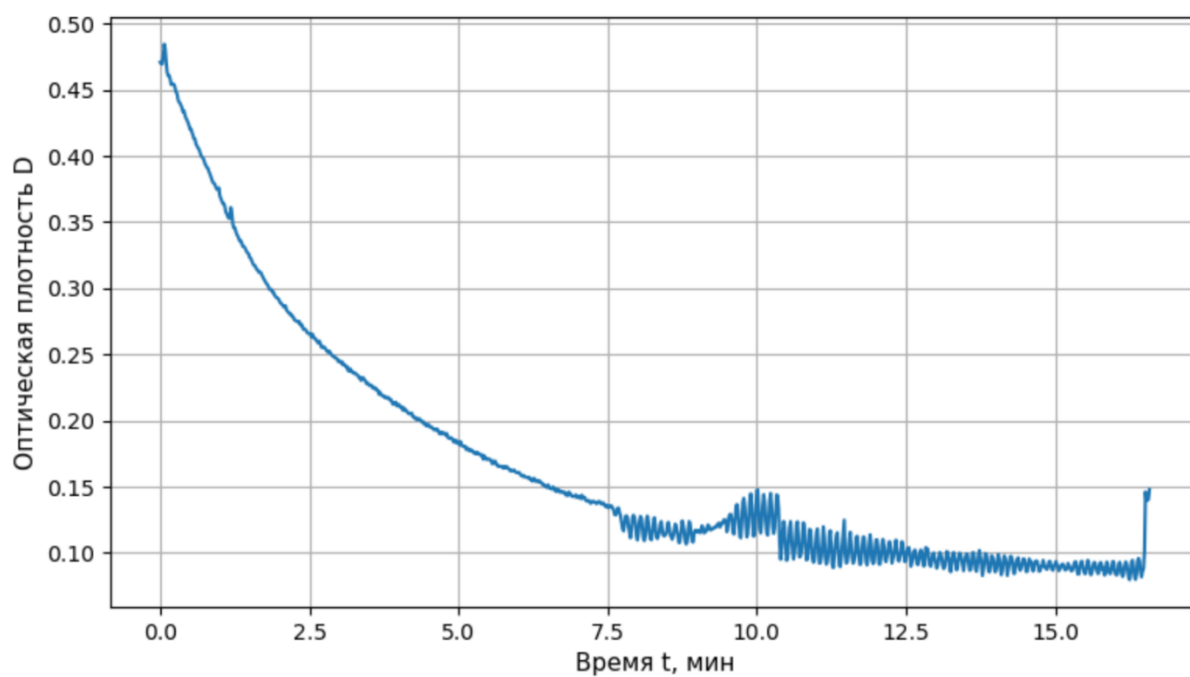


Рисунок 8. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 8

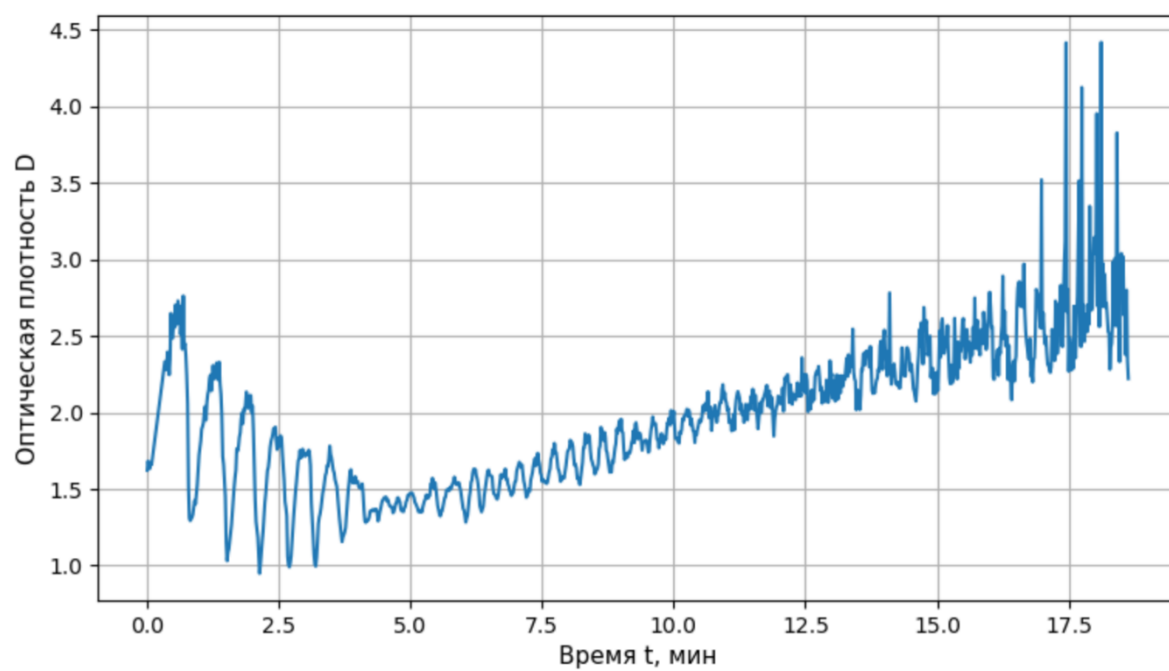


Рисунок 9. Зависимость оптической плотности от времени в опыте 9