

Oscilláló kémiai reakció vizsgálata

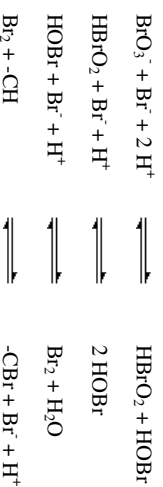
1. Bevezetés

Az oszcilláló vagy periodikus reakcióknál egy kémiai reakció sorban a keletkező köztiemlékek koncentrációja szélső értékek között időben (periodikusan) változik. Az oszcilláció feltétele az autokatalitikus és visszacsatolási reakciók kedvező egymástrahatása.

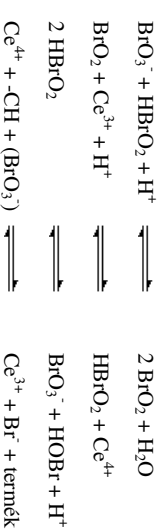
Oscilláló kémiai reakciókkal Beluszov foglalkozott először az 50-es években, majd a kutatások Zsabogyinszkij munkássága alatt gyorsultak fel.

A tanulmányozandó Beluszov-Zsabogyinszkij (BZ) féle bromátoszcillátor egy szerves szubsztrátumot tartalmaz, mely bromozható és oxidálható. A szubsztrátumot egy katalizátor jelenlétében bromát ionokkal oxidáljuk megfelelő H^+ ion aktiválás mellett. Az oldatban lévő szabad bromidion mennyiség függvényében a rendszer két kinetikai állapot között oszcillál. Jelöljük a két kinetikai állapotot I és II-vel. Bizonyos bromidion koncentráció fölött a bromát-bromid ionok közötti reakció dominál, a rendszer I állapotban van. Ha a Br^- koncentráció egy kritikus érték alá csökken, a rendszer II állapotba kerül. Az átmenet során a katalizátor oxidálódik, majd egy további lépésben a rendszerben lévő szerves vegyületet oxidálja. A mechanizmust - lefrójk után - Field-Körös-Noyes (FKN) mechanizmusnak nevezzük. Az alábbi egyenletek a mintegy 80 lépéses mechanizmus bruttó reakcióit mutatják:

I. kinetikai állapot:



II. kinetikai állapot:



Az FKN mechanizmus egyszerűsítésével nyerhető ún. Oregonátor modell, mely az oszcilláló reakció kinetikai egyenleteit írja le:

$$\begin{aligned} \frac{d[HBRO_2]}{dt} &= k_1 ([Br^-] + [HBrO_2]) (1 - k_2 [HBrO_2] - [Br^-]) \\ \frac{d[Br^-]}{dt} &= ([Ce^{4+}] - (1 + [HBrO_2]) [Br^-]) / k_1 \\ \frac{d[Ce^{4+}]}{dt} &= k_3 ([HBrO_2] - [Ce^{4+}]) \end{aligned}$$

A három sebességi állandó megfelelő értékei ($k_1=77.27$, $k_2=8.375 \cdot 10^{-6}$, $k_3=0.161$), valamint az önkényesen normált kiindulási koncentrációk ($[HBrO_2]=4$, $[Br^-]=1.3314$, $[Ce^{4+}]=2.85235$) mellett a megoldás periodikus. A $t=302.9$ (dimenziómentes idő) hosszúságú ciklus végén a koncentrációk visszatérnek kezdeti értékeikre.

2. A gyakorlat leírása

A bevezetőben vázolt mechanizmus alapján látható, hogy a bromátoszcillátor legjellemzőbb paramétere az időbeni periodicitás. Ennek mérésére több lehetőség közül kettőt választottunk ki:

- a) rendszerben lévő katalizátor (pl. $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) ill. $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ rendszer által definiált redoxipotenciál mérése, vagy
- b) a periódikusan oxidált ill. redukált állapotú katalizátor színváltozásának követése

A vizuális megfigyeléskor stopperórát, a redoxi potenciál mérésekor regisztrálóval ellátott mV mérőhöz csatlakozó Pt/kalomel elektródpárt használunk.

A bromátoszellátor vizsgálatához olyan oldatsorozatot állítunk össze, melyben egyszerre csak egy komponens koncentrációját változtatjuk. A gyakorlat elején a gyakorlatvezető jelöli ki a vizsgálandó reakcióelegy összetételét. A komponenseket az alábbi sorrendben **kell** összemérni (a sorrenden nem szabad változtatni):

bídeszllált víz, malonsav (vagy más szerves szubsztán), KBrO_3 , kénsav, katalizátor (MnSO_4 vagy $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$).

A.

komponens	koncentráció (mol dm ⁻³)	1	2	3	4	5
malonsav	1	12	12	12	12	12
KBrO_3	0,2	9	9	9	9	9
kénsav	5	3	5	7	9	11
MnSO_4	0,125	6	6	6	6	6
bídeszl víz	-	9	7	5	3	1

(a táblázatban szereplő értékek a komponensek cm⁻³-ben megadott térfogatát jelentik)

B.

komponens	koncentráció (mol dm ⁻³)	1	2	3	4	5
malonsav	1	12	12	12	12	12
KBrO_3	0,2	9	9	9	9	9
kénsav	5	6	6	6	6	6
MnSO_4	0,125	10	8	6	4	2
bídeszl víz	-	2	4	6	8	10

(a táblázatban szereplő értékek a komponensek cm⁻³-ben megadott térfogatát jelentik)

Készítsük el az A vagy B táblázat szerinti első oldatot egy alaposan kitisztított 100 cm³-es főzőpohárban. Egyenletes keverés mellett vizuálisan vagy regisztráló mV-mérő segítségével határozza meg a periódusidőt a következő módon:

a stoppert (ill. a regisztrálót) akkor indítsa meg, mikor a rendszer először megváltoztatja színét. Ettől kezdve 9-11 perióduson keresztül jegyezze fel a periódusidőket. Az edény gondos kitisztítása után mérje össze a következő rendszert.

Tekintettel arra, hogy a katalizátor hozzáadásakor az oszcilláció beindul, a különböző oldatokat egymás után, a mérőrendszer beállítása után célszerűt összeállítani.

3. A mérési eredmények kiértékelése:

Táblázatban foglalja össze a különböző oldatösszetételekhez tartozó periódusidőket, ill. a 7-11 mérésből számított átlagot, valamint ezek szórását. Célszerűt grafikusan meggyőződni arról, hogy a megfigyelés időtartama alatt az oszcillátor periódusidője időben nem változik. Ehhez ábrázolja a periódusidőt a periódus sorszámának függvényében. Amennyiben a periódusidők az x-tengellyel párhuzamos egyenes mentén vannak, a mérés elfogadható. Ha tendenciózan hosszabbodnak, feltehetően szennyezés került a rendszerbe (vagy az edényzet nem volt megfelelően előkészítve), így célszerűt az adott rendszert még egyszer összeállítani és megmérni.

Regisztráló használata esetén csatolja a jegyzőkönyvhöz a regisztrátumokat, valamint adja meg a mV-ban mért csúcsmagasságok periódusonkénti megváltozását bemutatót grafikon is.

Az egyes rendszerekre számított átlagos periódusidőket ábrázolja a változtatott komponens koncentrációjának függvényében