

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені В. Н. Каразіна

Кафедра фізичної хімії

УДК 544.4 + 544.7

До захисту допускаю

 Завідувач кафедри

«___»_____ 2023р. д.х.н., проф. М.О. Мchedlov-Петросян

КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ ЙОДНОГО ГОДИННИКА МІЖ ЙОДАТ ТА СУЛЬФІТ
ІОНАМИ В КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Магістерська робота

студентки II курсу

хімічного факультету

ШАФОРСТ ІРИНИ
ГРИГОРІВНИ



Науковий керівник к.х.н.,

доцент С.В. Єльцов



ХАРКІВ 2023

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить: 37 ст., 14 рис., 4 табл., 46 використаних джерел.

Мета роботи: вивчення кінетики реакції йодного годинника між йодат та сульфит іонами в кислому середовищі. Визначити порядок реакції по кожному з реагентів, константу швидкості реакції, вплив температури й каталізатору на швидкість реакції. Визначити схему механізму реакції.

Об'єкт дослідження: реакція йодного годинника між йодат та сульфит іонами в кислому середовищі.

Предмет дослідження: кінетика реакції.

Методи дослідження: теоретичні: вивчення наукової літератури, аналіз, узагальнення.

Результати та їх новизна: новизна результатів дослідження полягає в тому, що вони дозволяють краще зрозуміти хімічну природу реакції йодного годинника та її застосування в різних областях науки і техніки.

Ключові слова: КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ, ЙОДНИЙ ГОДИННИК, ЙОДАТ ТА СУЛЬФІТ ІОНАМИ.

ABSTRACT

The qualification work contains: 37 articles, 14 figures, 4 tables, 46 used sources.

Purpose of the work: study of the kinetics of the iodine clock reaction between iodate and sulfite ions in an acidic environment. Determine the reaction order for each of the reagents, the reaction rate constant, the effect of temperature and catalyst on the reaction rate. Determine the scheme of the reaction mechanism.

Object of study: iodine clock reaction between iodate and sulfite ions in an acidic environment.

Subject of study: reaction kinetics.

Research methods: theoretical: study of scientific literature, analysis, generalization.

Results and novelty: the novelty of the research results is that they allow a better understanding of the chemical nature of the iodine clock reaction and its application in various fields of science and technology.

Key words: KINETICS OF REACTIONS, IODINE CLOCK, IODATE AND SULFITE IONS.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

МВ – метиленовий синій;

мкл – мікролітри;

с – секунди;

К – кельвіни.

ЗМІСТ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Годинникові реакції.....	7
1.2. Характеристика реакцій	10
1.2.1 Швидкість реакції	10
1.2.2 Закон швидкості хімічної реакції	11
1.2.3 Вплив температури на швидкість реакції	11
1.2.4 Прямолінійна форма рівняння Арреніуса	13
1.2.5 Двоточкова форма рівняння Арреніуса	13
1.2.6 Каталізатори.....	14
1.3. Приклади реакцій йодного годинника.....	14
1.3.1. Реакція Ландольта	14
1.3.2 Реакція між йодом та тіосульфат аніоном.....	17
1.3.3. Реакція Бріггса–Раушера.....	18
1.4. Аналіз даних	21
1.4.1.Визначення швидкості реакції та концентрації в реагуючій суміші	21
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
2.1 Методика та обладнання	23
2.2 Результати та обговорення	25
ВИСНОВКИ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	39

ВСТУП

Реакція йодного годинника є класичною реакцією другого порядку, що дозволяє вивчати основні закономірності хімічної кінетики, такі як залежність швидкості реакції від концентрації реагентів, температури, каталізатора та інших факторів.

Реакція йодного годинника є дуже чутливою до концентрації реагентів, тому її можна використовувати для визначення дуже малих концентрацій речовин. Це робить її цінним інструментом для аналізу хімічних систем.

Також реакція йодного годинника є досить швидкою, тому її можна використовувати для дослідження хімічних реакцій в реальному часі. Це важливо для розуміння механізму хімічних реакцій.

Об'єкт: реакція йодного годинника між йодат та сульфід іонами в кислому середовищі.

Предмет: кінетика реакції.

Мета роботи: вивчення кінетики реакції йодного годинника між йодат та сульфід іонами в кислому середовищі.

Задачі роботи:

- провести літературний огляд доступних джерел за заданою темою;
- проаналізувати кінетику реакції йодного годинника між йодат та сульфід іонами в кислому середовищі;
- виконати аналіз впливу іонної сили на кінетику реакції між йодат та сульфід іонами в кислому середовищі в рамках рівняння Бренстеда–Б'єррума.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Годинникові реакції

Годинникова реакція – це особливий клас хімічних реакцій, який зазвичай використовується для демонстрації залежності швидкості реакції від концентрації реагентів [1,2]. Вона базується на окислювально-відновній реакції, де нелінійна кінетика пов'язана з нелінійними ефектами кінетики реакції, коливальною поведінкою та відповідає принципам хімічного титрування [3,4]. Хоча реакції годинника частково подібні до класичних коливальних реакцій (зміна послідовності кольорів), точна природа, поведінка та механізм залежать від субстрату та умов реакції. Швидкість годинникових реакцій можна змінити шляхом введення в реакційну систему каталізатора, який також може виконувати функцію автокаталізатора [1].

Класична реакція годинника з органічним барвником – це «експеримент із синьою пляшкою», який є популярною реакцією як для академічних презентацій, так і для лабораторних практичних занять, де прозора рідина стає синьою під час струшування та зникає до безбарвної, коли її залишають стояти. Цю реакцію проводять з глюкозою, KOH/NaOH і метиленовим синім (MB) у воді; хімічні речовини не потребують точного зважування або наявності точних пропорцій [5-7].

Окислення глюкози в присутності гідроксиду калію включає початкову кислотно-лужну реакцію з утворенням глюкозид-аніону з подальшим $2e^-$ окисненням до глюконолактону [8].

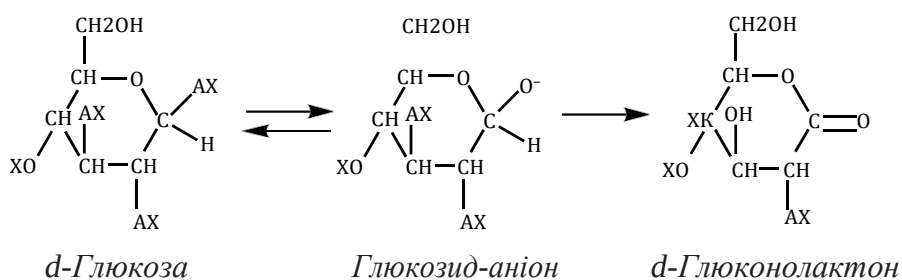


Рисунок 1.1 Окислення глюкози $2e^-$ поєднується з відновленням метиленового
СИНЬОГО

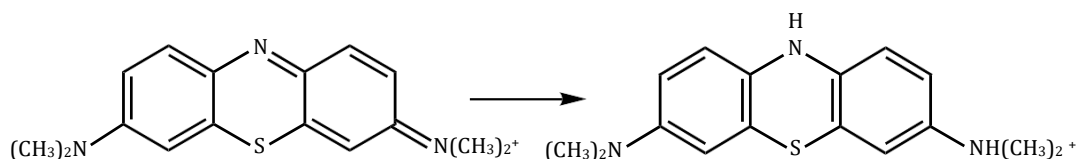


Рисунок 1.2 Окислена форма метиленового синього (синій) → Метиленовий синій у
відновленій формі (безбарвний) [8]

Кемпбелл [5] у 1963 році вперше представив експеримент із синьою пляшкою, хоча Даттон повідомив про подібний експеримент раніше в 1960 році [9]. У 1954 році в Університеті Вісконсіна [5-9], також було припущення, що експеримент був ініційований в Каліфорнійському технологічному інституті [5]. Незважаючи на ці твердження, про реакцію МВ (синтезованого Каро в 1876 році [10]) і відновлюючого цукру повідомлялося задовго до експерименту з блакитною пляшкою [11-13]. Крім того, Міхаеліс повідомив про подібну реакцію з різними барвниками в 1946 році [14,15].

Також були задокументовані реакції годинника на основі неорганічних матеріалів. Реакція йодного годинника Ландольта між сульфідом і надлишком йодату є найпопулярнішим прикладом [16,17]. Белоусова–Жаботинського (окислення маленової кислоти) [18], Брея–Лібхафського (йод-йодат з H_2O_2) [19] та Бріггса–Раушера (йодний годинник) [20] також повідомили про інші годинникові реакції. Ці неорганічні годинникові реакції були добре задокументовані в попередніх оглядах на основі хемотронетричних і осцилюючих реакційних систем [21,22].

Оригінальне відкриття Ландольта показало, що йод утворювався під час реакції сульфід/йодат після чітко визначеної затримки часу (час Ландольта) лише за умови дотримання певних стехіометричних обмежень щодо початкової концентрації реагентів. Пізніше було показано, що час Ландольта залежить не

тільки від вихідної концентрації реагентів, а й від іонів йодиду та водню. Крім того, доведено, що іони водню діють у системі, як автокаталізатор. Була виведена загальна формула для точної залежності часу Ландольта від концентрації в буферних середовищах [23]. Ця особливість призвела до того, що термін «годинникова реакція» вперше було присвоєно реакції сульфід/йодат, оскільки в принципі її можна використовувати для калібрування секундомірів, звичайно, це твердження є трохи перебільшенням.

Як наслідок, годинникова реакція зазвичай визначається як реакція, яка демонструє уповільнене, відтворюване, але різке утворення продукту внаслідок певних стехіометричних обмежень. Однак останнім часом була зроблена значна спроба узагальнити це визначення, виключивши необхідність стехіометричних обмежень, а також виключивши різку зміну продуктів. Отже, була спроба визначити реакцію годинника як систему, що представляє період індукції (чітко визначений часовий ланцюг), за яким слідує різка зміна концентрації деяких речовин [24]. Ця зміна у визначенні вважається відповіддю на точку зору Лента [25].

Він перерахував чотири прості приклади (автокаталіз, механізми послідовних реакцій, розгалужені ланцюгові реакції та теплові вибухи), які не слід розглядати як реакції годинника, навіть якщо поява продукту затримується до того, як він раптово утворюється. Результатом цієї суперечки є те, що згідно з розширеним визначенням чотири прості приклади, перераховані Лентом, тепер можна класифікувати як реакції годинника, тоді як перше визначення розглядає їх як реакції без годинника через відсутність стехіометричних обмежень.

Основна думка Фарія [26] про те, що автокаталіз слід класифікувати як годинникову реакцію, якщо він має чітко визначений період індукції та наступну різку зміну концентрації, також можна прийняти як розумний аргумент. Однак критична проблема з цим твердженням полягає в тому, що, наскільки нам відомо, існує кілька різних реальних хімічних прикладів, у яких доведено, що реакція є автокаталітичною, але відтворюваність індукційного періоду є досить поганою.

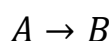
З цього факту випливає, що слідові кількості домішок автокаталізатора завжди присутні в цих системах, і їх точну концентрацію іноді важко контролювати, що впливає на відтворюваність. Отже, ці системи не можна ідентифікувати як реакції годинника. тим не менш, існує багато публікацій [27], в яких терміни «годинникова реакція» та «автокаталіз» використовуються як синоніми, незважаючи на наявність суттєво різних механічних деталей [28].

1.2. Характеристика реакцій

1.2.1 Швидкість реакції

Швидкість реакції – це фізична величина, яка визначається кількістю речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного простору, тобто в одиниці об'єму для гомогенних реакцій чи на одиниці площі реакційної поверхні – для гетерогенних [29].

Швидкість реакції пов'язана зі зміною концентрації (в термінах молярності) реагенту/продукту, присутнього за одиницю часу. Тобто за реакцією



швидкість реакції визначається як

$$V = -\frac{dc(A)}{\Delta t} = \frac{dc(B)}{\Delta t}$$

Однак, треба зауважити, що коли ми маємо справу зі зміною концентрації реагенту, попереду ставиться мінус. Це гарантує, що швидкість реакції завжди позитивна. Крім того, щоб гарантувати, що швидкість реакції має однакове числове значення незалежно від досліджуваного реагенту/продукту, швидкість зміни концентрації виду ділиться на його коефіцієнт у виразі для швидкості реакції [30].

1.2.2 Закон швидкості хімічної реакції

Концентраційна залежність швидкості хімічної реакції узагальнюється наступним рівнянням [30]:

$$V = k[A]^m[B]^n \dots$$

Де

- k , константа швидкості, є функцією температури реакційної суміші.
- $[A]$, $[B]$, ..., відносяться до рівноважної концентрації реагентів або каталізаторів.
- m , n є порядком компоненту реакції.

Порядок може бути цілими або простими дробами (додатніми або від'ємними).

1.2.3 Вплив температури на швидкість реакції

Згідно з теорією зіткнень, є дві причини, чому реакції відбуваються швидше при вищих температурах [30]:

1. молекули рухаються з більшою швидкістю, і тому буде більше зіткнень за одиницю часу,
2. більша частка молекул має достатню енергію для реакції під час зіткнення

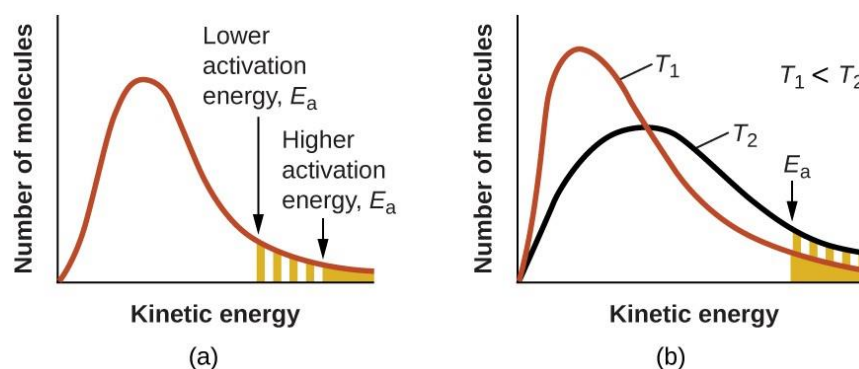


Рисунок 1.1 Розподіл кінетичної молекулярної енергії з (а) різними енергіями активації та (б) різними температурами [31]

Розподіл енергій між молекулами, що утворюють зразок речовини при будь-якій заданій температурі, описується графіком, показаним на малюнку 1.1(а). Дві заштриховані області під кривою представляють собою кількість молекул, що володіють достатньою енергією (RT) для подолання бар'єрів активації (E_a). Нижча енергія активації призводить до більшої частки адекватно енергізованих молекул і швидшої реакції.

Вища температура відповідає більшій відповідно частці молекул, які володіють достатньою енергією (RT), щоб подолати бар'єр активації (E_a), як показано на малюнку 1.1(б). Це дає більше значення для константи швидкості та відповідно більшу швидкість реакції.

Насправді другий ефект є більш важливим. Звідси (або емпірично) можна показати, що в результаті температурна залежність константи швидкості може бути задана рівнянням Арреніуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

де A — коефіцієнт частоти, E_a — енергія активації (в Дж/моль) (мінімальна кількість енергії, необхідна для того, щоб зіткнення призвело до реакції), $R=8,314$ Дж/моль·К — газова константа, а T — температура в кельвінах. Енергія активації зазвичай становить 20-250 кДж/моль.

Виходячи з вищесказаного, існує дві форми рівняння Арреніуса, які більш корисні для розрахунків.

1.2.4 Прямолінійна форма рівняння Арреніуса

Прямолінійна форма рівняння Арреніуса має наступний вигляд [30]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln(A)$$

Або для використання лінійної регресії:

$$y = a * x + b$$

Для прикладу, графічна залежність має наступний вид:

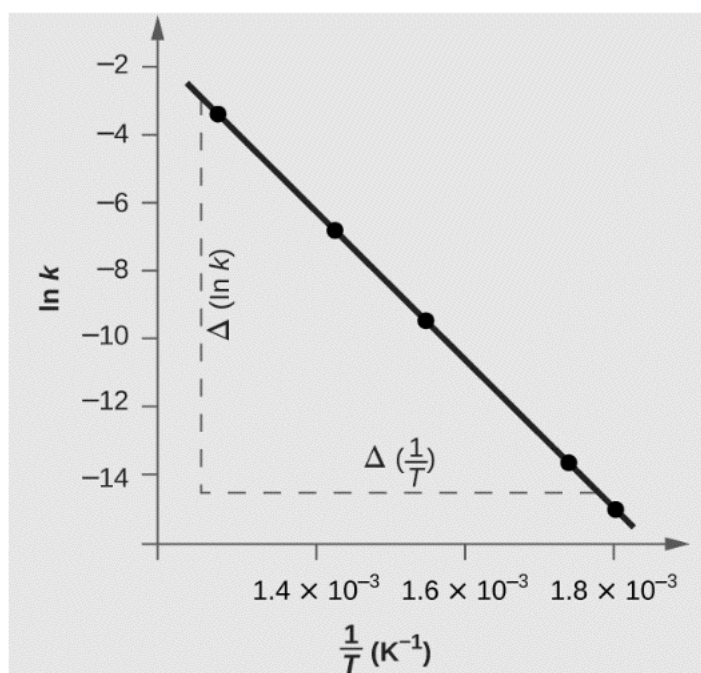


Рисунок 1.2 Графічна залежність згідно рівнянню Арреніуса [31]

Згідно з рисунку 1.2, нахил графіка, для такої залежності, буде дорівнювати відношенню $-E_a/R$

1.2.5 Двоточкова форма рівняння Арреніуса

Якщо у нас є тільки константа швидкості при двох різних температурах T_1 і T_2 , при яких константи швидкості k_1 і k_2 відповідно, ми можемо показати, що

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

за допомогою якого можна знайти енергію активації реакції [30].

1.2.6 Каталізатори

Каталізатори використовуються для прискорення реакції шляхом забезпечення альтернативного механізму реакції з нижчою енергією активації для здійснення реакції. Коли енергія активації зменшується, частка молекул з достатньою енергією для реакції буде збільшуватися, таким чином збільшуючи швидкість реакції.

1.3. Приклади реакцій йодного годинника

Йодна годинникова реакція в різних модифікаціях вже давно широко використовується у вигляді лабораторних експериментів при вивченні хімічної кінетики [32,33].

1.3.1. Реакція Ландольта

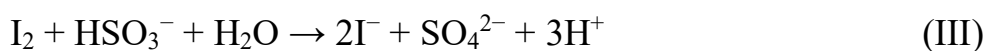
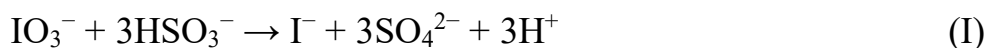
Для прикладу однієї з таких реакцій була обрана реакція йодного годинника між йодат-іоном і сульфід-іоном у підкисленому розчині (реакція Ландольта). Додавання інертної солі змінює іонну силу розчину і, отже, активність реагуючих іонів. Зміна активності реагентів змінює час завершення реакції, коли безбарвний розчин стає темно-синім.



Рисунок 1.3 Реакція Ландольта

Згідно з літературних даних, було проведено загальне дослідження кінетики реакції йодного годинника між йодат-іоном і гідрогенсульфіт-іоном у розчині та запропоновано її механізм [34,35].

Механізм реакції Ландольта включає три етапи:



Колір розчину змінюється на блакитний, коли сульфітний іон витрачається, і в розчині з'являється вільний йод, який разом із крохмалем забарвлюється в синій колір. Перший крок механізму є найповільнішим і має бути швидкість визначальним. Третій крок найшвидший. Друга стадія процесу має окрему назву - реакція Душмана, та може бути дослідженим окремо.

Вплив додавання сильних електролітів на швидкість реакції в розчині відомий як «сольовий ефект». Найпростішим і найпоширенішим поясненням впливу солі на швидкість реакцій, що перебігають між двома іонами А і В, зазвичай є рівняння Бренстеда-Б'єррума.

$$k = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{AB^\ddagger}}, \quad (1)$$

де k - константа швидкості, k_0 - константа швидкості в стандартному стані в цьому розчиннику при даній температурі; f_A , f_B і $f_{AB^\ddagger}$ – коефіцієнти активності реагентів і активованого комплексу.

Використання граничного закону Дебая та Гюккеля для коефіцієнтів активності сильних електролітів дає:

$$\lg k = \lg k_0 + 2A_D z_A z_B \sqrt{I} \quad (2)$$

де A_D – константа теорії Дебая-Гюккеля, z_A , z_B – заряди іонів, I – іонна сила розчину. При більш високих концентраціях електроліту розширене рівняння Дебая-Хюккеля дає:

$$\lg k = \lg k_0 + 2A_D z_A z_B \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (3)$$

Рівняння Бренстеда-Б'єррума у формі рівнянь (2) і (3) передбачає прискорення реакцій між іонами однакового заряду зі збільшенням іонної сили (позитивний сольовий ефект) і уповільнення реакцій протилежно заряджених іонів (негативний сольовий ефект).

Вплив доданої солі на швидкість реакції Ландольта експериментально досліджено в роботі [36]. Встановлено збільшення часу реакції при додаванні сульфатів літію, натрію та калію, тоді як для сульфату магнію ця залежність містить максимум. Автор [36] також згадав ранню роботу Дж. Еггерта, де спостерігалось уповільнення реакції Ландольта при додаванні нітрату калію. Враховуючи, що стадія (I) реакції Ландольта протікає між негативно зарядженими іонами, а стадія (II) включає взаємодію протилежно заряджених іонів, автор роботи [36] припустив можливість наявності максимуму на залежності часу реакції від концентрації для кожного електроліту, якщо розчинність солі дозволяє її досягти.

Лабораторна демонстрація впливу солі на кінетику реакції Ландольта була запропонована Амісом [37]. Тут же зазначалося, що додавання NaCl в реагуючий

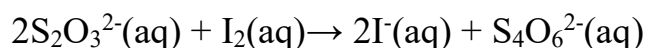
розчин значно скорочує час появи синього забарвлення розчину, тобто прискорює реакцію. Це спостереження узгоджується з рівнянням Бренстеда-Б'єррума, якщо ми вважаємо, що етап (I) є швидкість визначальним для реакції Ландольта, але воно суперечить результатам, отриманим у [36].

Реакція Душмана є другою стадією реакції Ландольта і може бути досліджена незалежно. У статті [38] для реакції Душмана зазначено, що іонна сила впливає на швидкість через значне зменшення заряду при формуванні перехідного стану. Коли $I < 0,1$ моль/л, швидкість зменшувалася зі збільшенням I , як передбачалося з теорії кінетичних сольових ефектів. Але збільшення I від 1,00 до 1,10 моль/л викликає збільшення швидкості приблизно на 20%. Ці спостереження були пояснені тим, що більшість коефіцієнтів іонної активності проходять через мінімум і починають зростати, коли концентрація досягає 1 моль/л. У роботі [39] зазначено, що хлорид-іони мають каталітичний ефект і прискорюють реакцію Душмана. Додавання KCl в розчин для підвищення іонної сили призводить до збільшення швидкості. Але додавання перхлоратів у тому ж діапазоні іонної сили дає зниження швидкості.

Огляд літератури, наведений вище, показує, що реакція Ландольта є досить складною, і пояснення ефектів солі, які тут спостерігаються, не так просте.

1.3.2 Реакція між йодом та тіосульфат аніоном

Інший приклад реакції йодного годинника це реакція між йодом та тіосульфат аніоном, яка має наступний вигляд:



Оскільки ця реакція відбувається дуже швидко, поки присутні іони тіосульфату, будь-який йод, що утворюється в реакції, негайно витрачається, і вільного йоду не виявляється.

У зв'язку з чим, у експериментальному плані кількість молей $S_2O_3^{2-}$ дуже мала порівняно з вихідними реагентами. Це обумовлено тим, що коли всі молі $S_2O_3^{2-}$ витрачені, реакція йодного годинника, яка призводить до утворення йоду, припиниться. Таким чином, I_2 більше не буде перетворюватися назад в I^- . А розчин крохмалю в реакційній суміші стане темно-фіолетовим, в присутності I_2 .

Інтервал часу між часом змішування та моментом, коли спостерігається фіолетове забарвлення крохмалю, є часом, необхідним для використання всього аніону. Звідси, як правило, знаходиться середня швидкість реакції за наявності аніону, яка приблизно оцінюється як початкова швидкість реакції.

Для цієї реакції іони купруму (II) можна використовувати як каталізатор [3].

1.3.3. Реакція Бріггса–Раушера

Ще одним прикладом реакції йодного годинника, може бути осцилююча реакція Бріггса–Раушера. Ця реакція є однією з небагатьох відомих коливальних хімічних реакцій. Вона особливо добре підходить для демонстраційних цілей через її візуально вражаючі зміни кольору: свіжоприготований безбарвний розчин повільно набуває бурштинового кольору, якій потім раптово змінюється на інтенсивний темно-синій. Він повільно зникає до безбарвного, і процес повторюється приблизно десять разів, перш ніж закінчиться темно-синьою рідиною з сильним запахом йоду. Ця реакція має загальний вид:



Детальний механізм цієї реакції досить складний. Однак вже відомі її суттєві характеристики [40].

Суттєві характеристики цієї реакції залежать від двох ключових процесів (кожен із цих процесів включає багато реакцій, що працюють разом):

Процес А («нерадикальний процес»): повільне споживання вільного йоду субстратом малонової кислоти в присутності йодату. Цей процес включає проміжне утворення йодид-іона.

Процес Б («радикальний процес»): швидкий автокаталітичний процес за участю марганцю та проміжних радикали (гідроксидні / пероксидні), які перетворюють перекис водню та йодат на вільний йод і кисень. Цей процес також може споживати йодид з обмеженою швидкістю.

Але процес Б може працювати лише при низьких концентраціях йодиду, створюючи зворотний зв'язок таким чином:

спочатку йоду мало, і процес Б генерує вільний йод, який поступово накопичується. Тим часом процес А повільно генерує проміжний йодид-іон із вільного йоду зі зростаючою швидкістю, пропорційною його (тобто I_2) концентрації. У певний момент це переполює процес Б, припиняючи виробництво більшої кількості вільного йоду, який все ще споживається процесом А. Таким чином, зрештою концентрація вільного йоду (і, отже, йодиду) падає достатньо низько, щоб процес Б почався знову і цикл повторюється до тих пір, поки зберігаються вихідні реагенти.

Загальний результат обох процесів приблизно має вигляд:[60]



Зміни кольору, які спостерігаються під час реакції, відповідають діям двох процесів: бурштиновий колір, який повільно зростає, зумовлений утворенням вільного йоду в процесі Б. Коли процес Б зупиняється, результуюче збільшення йодид-іонів уможливорює раптове синє забарвлення крохмалю. Але оскільки процес А все ще діє, це повільно згасає.

Петля негативного зворотного зв'язку, яка включає затримку (опосередковану тут процесом А), є загальним механізмом для створення

коливань у багатьох фізичних системах, але дуже рідко зустрічається в небіологічних однорідних хімічних системах.

Ця реакція була запропонована як процедура аналізу антиоксидантів у харчових продуктах [41].

Дана реакція має декілька варіацій:

1. Зміна початкових концентрацій

Реакція буде коливатися в досить широкому діапазоні початкових концентрацій реагентів. Для осцилометричних демонстрацій у розбавлених розчинах виходить більше циклів, які викликають слабкіші зміни кольору.

2. Зміна органічного субстрату

Малонову кислоту можна замінити іншими відповідними органічними сполуками [42], такими як ацетон (CH_3COCH_3) або ацетилацетон ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, пентан-2,4-діон). Також, можуть використовуватись більш екзотичні субстрати [43,44].

3. Реактори безперервного потоку

Реакцію можна змусити нескінченно коливатися, використовуючи резервуарний реактор безперервного потоку з перемішуванням, в який безперервно вводять вихідні реагенти, а надлишок рідини витягується.[45]

4. Двовимірні графіки фазового простору

Виключивши крохмаль і відстежуючи концентрацію I_2 фотометрично, одночасно відстежуючи концентрацію йодид-іонів за допомогою йодид-селективного електрода, що дозволяє отримати спотворену спіральну XY-діаграму. У безперервному реакторі це стає замкнутим циклом (граничний цикл).

5. Флуоресцентна демонстрація

Замінивши крохмаль флуоресцентним барвником, Weinberg і Muyskens (2007) зробили демонстрацію, видиму в темряві під ультрафіолетовим освітленням [46].

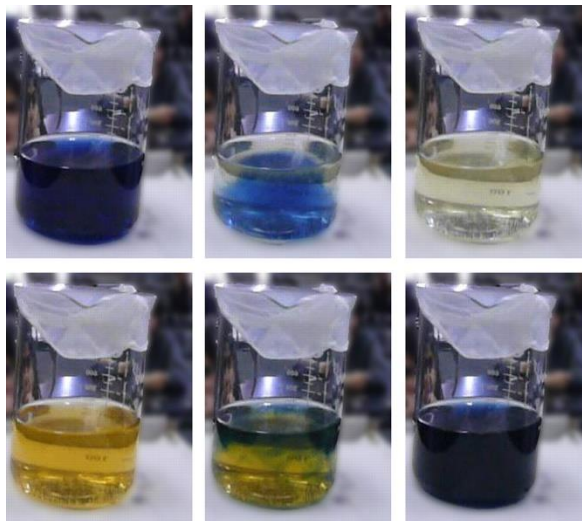
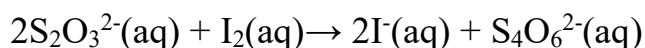


Рисунок 1.4 Реакція Бріггса-Раушера (хімічний годинник)

При взаємодії пероксиду водню, йодної кислоти, сульфату марганцю (II), сірчаної та маленової кислот та крохмалю виникає коливальна реакція з переходами безбарвний – золотий – синій (рис.1.4). Причиною є те, що під час першої реакції виробляються певні речовини, які у свою чергу провокують другу реакцію, і процес повторюється до нескінченності.

1.4. Аналіз даних

В даному розділі представлений приклад аналізу даних, приведений для реакції між йодом та тіосульфат аніоном зазначеної в п. 1.3.2:



1.4.1. Визначення швидкості реакції та концентрації в реагуючій суміші

Виходячи з загального розуміння того, як стехіометрія пов'язана з визначенням швидкості реакції, швидкість цієї реакції визначається як:

$$V = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

У цьому випадку інтервал часу — це час, що минув між моментом змішування реагентів і появою йоду (фіолетового кольору). За цей час весь $S_2O_3^{2-}$ буде витрачено. Отже, зі стехіометрії реакції між $S_2O_3^{2-}$ та I_2 :

$$\Delta[I_2] = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}]_{init}$$

і тому швидкість реакції йодного годинника становить:

$$V = \frac{1}{2} \frac{[S_2O_3^{2-}]_{init}}{\Delta t}$$

Початкова концентрація $S_2O_3^{2-}$ може бути розрахована шляхом виконання розрахунку розведення за допомогою рівняння:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

де кінцевий об'єм (V_2) - це загальний об'єм усього в реакційній суміші. Зазвичай ми можемо знехтувати об'ємом доданого крохмалю та розчинів Cu^{2+} , оскільки вони малі порівняно із загальним об'ємом у пробірці.

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі розглянуто експериментальні результати, що були опубліковані у статті: Ізотермічний сольовий ефект у реакції йодного годинника Л. Х.

КЛЕММ, Університет Індіани ... [36]

У дослідженнях йодного годинника або реакції Ландольта, Скрабал помітив, що додавання сульфату натрію до суміші спричиняє від'ємний температурний коефіцієнт у часі реакції T .

Інші дослідники виявили, що на T за постійної температури також впливає присутність доданих галогенідів і відновників – речовин, що беруть участь у реальних хімічних реакціях. У літературі знайдено лише один випадок ізотермічного впливу на T , імовірно хімічно інертної солі, нітрату калію. Для цього випадку було виявлено, що T загалом зростає (зі спадаючою швидкістю) зі збільшенням молярності суміші в доданій солі. Однак в одній короткій серії експериментів (мабуть, пропущеній авторами) в даних для T як функції молярності доданої солі спостерігався певний максимум. У цій статті повідомляється про розширення досліджень ізотермічного сольового ефекту на використання сульфатів літію, натрію, калію і магнію.

2.1 Експеримент

Готували такі стандартні водні розчини: $2,336 \cdot 10^{-2}$ М надлишку йодату калію, розчинного крохмалю (10 г/л), 5 моль/л сірчаної кислоти та $3,1733 \cdot 10^{-2}$ М надлишку безводного сульфату натрію (4,0000 г/л). Розчин сульфату, який готували свіжим безпосередньо перед використанням, ніколи не зберігали більше трьох годин. Суспензію крохмалю готували через певні проміжки часу, тоді як розчин йодату, як і розчин кислоти, готували однією великою партією, достатнім для використання в усіх циклах.

Готували вихідні розчини сульфатів літію, натрію, калію і магнію бажаних концентрацій.

Для кожного вихідного розчину сульфату було проведено серію аналізів.

Для цієї серії готували стандартний вихідний розчин окисника шляхом змішування 100 мл кислоти, 250 мл йодату, 150 мл суспензії крохмалю і достатньої кількості води та/або сульфатного вихідного розчину (виміряного об'єму), щоб отримати загальний об'єм один літр. Окремі зразки окисника в серії готували заздалегідь:

50 мл стандартного вихідного розчину окисника,

x мл (виміряного) вихідного розчину сульфату,

(150 - x) мл води і зберігали в закритих колбах.

Для конкретного циклу пробу окисника переносили в літрову склянку і доводили її температуру до $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Потім окремо готували пробу відновника, змішуючи:

25 мл розчину сульфїту,

y мл (виміряного) того ж самого вихідного розчину сульфату,

(170 - y) мл води

і (після регулювання температури, як і раніше) 5 мл кислоти.

Зразок відновника інтенсивно перемішували протягом двох-трьох секунд і швидко виливали в окисник. Суміш перемішували протягом п'яти-семи секунд, а потім залишали стояти до появи темно-синього забарвлення. При T менше тридцяти секунд розвиток кольору був візуально миттєвим у всьому розчині, а відтворюваність становила $\pm 0,3$ секунди. При T більше тридцяти секунд поява тонкого синього шару в розчині передувала однорідній зміні кольору на кілька секунд, а основне забарвлення відбувалося з візуально відчутною швидкістю. Для цих більших значень T відтворюваність становила $\pm 0,6$ секунди.

Усі використані розчини виявилися прозорими, за винятком тих, що містили вищі концентрації сульфату магнію. Температура суміші (перевірена після забарвлення) становила $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ у кожному випадку. Зазвичай проводили повторні досліди.

2.2 Результати та обговорення

Порівняльні дані щодо впливу чотирьох використовуваних сульфатів металів (у концентраціях до 0,47 М) наведені в таблиці 2.1.

Оскільки три сульфати лужних металів були еквівалентні за своєю дією (в межах експериментальної похибки), дані про більш високі концентрації солей були отримані тільки для сульфатів натрію і магнію.

З повних даних для цих двох солей (рис. 1) можна побачити, що принаймні до концентрацій 0,8 М час реакції, T , збільшується, але із зменшенням швидкості, із збільшенням концентрації доданої солі, тобто із збільшенням іонної сили (μ) розчину.

Таблиця 2.1

Вплив концентрації доданого сульфату на час реакції, T .

V, Мл. 0,062 М (моль/л) сульфату, використаного у зразку	T (секунди) Li_2SO_4	T (секунди) для Na_2SO_4	T (секунди) для K_2SO_4	T (секунди) MgSO_4
0	14,8	15,0	15,2	15,2
50	26,2	25,8	25,2	23,6
150	42,8	43,4	41,8	34,6
200	48,8	49,2	47,2	38,4
300	55,8	57,0	56,4	42,2

Таблиця 2.2

Вплив концентрації доданого сульфату на час реакції Т для Na_2SO_4

М	Т (секунди) для Na_2SO_4	$I(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$\sqrt{I}$	$\lg \frac{1}{T}$	$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$
0	15	0	0,00	-1,18	0,00
0,02	19,5	0,06	0,03	-1,29	0,03
0,06	22,5	0,18	0,09	-1,35	0,08
0,08	25,8	0,24	0,12	-1,41	0,11
0,12	31	0,36	0,18	-1,49	0,15
0,16	35,5	0,48	0,24	-1,55	0,19
0,23	43,4	0,69	0,35	-1,64	0,26
0,31	49,2	0,93	0,47	-1,69	0,32
0,46	56,5	1,38	0,69	-1,75	0,41
0,52	57	1,56	0,78	-1,76	0,44
0,58	60,5	1,74	0,87	-1,78	0,47
0,64	62,5	1,92	0,96	-1,80	0,49
0,69	65	2,07	1,04	-1,81	0,51
0,8	66	2,4	1,20	-1,82	0,55

Таблиця 2.3

Вплив концентрації доданого сульфату на час реакції Т для MgSO_4

М	Т (секунди) для MgSO_4	$I(\text{MgSO}_4)$	$\sqrt{I}$	$\lg \frac{1}{T}$	$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$
0	15,2	0	0,00	-1,18	0,00
0,01	15,4	0,4	0,20	-1,19	0,17
0,03	19	0,12	0,06	-1,28	0,06
0,05	21	0,2	0,10	-1,32	0,09

0,07	23,6	0,28	0,14	-1,37	0,12
0,11	27,5	0,44	0,22	-1,44	0,18
0,15	30	0,6	0,30	-1,48	0,23
0,23	34,5	0,92	0,46	-1,54	0,32
0,3	39,0	1,2	0,60	-1,59	0,38
0,33	38,5	1,32	0,66	-1,59	0,40
0,46	42,7	1,84	0,92	-1,63	0,48
0,48	42,5	1,92	0,96	-1,63	0,49
0,55	44,0	2,2	1,10	-1,64	0,52
0,62	44,5	2,48	1,24	-1,65	0,55
0,76	45,0	3,04	1,52	-1,65	0,60
0,86	45,2	3,44	1,72	-1,66	0,63
0,96	45,5	3,84	1,92	-1,66	0,66
1,01	45,3	4,04	2,02	-1,66	0,67
1,15	43,7	4,6	2,30	-1,64	0,70
1,45	42,5	5,8	2,90	-1,63	0,74
1,59	38	6,36	3,18	-1,58	0,76
1,74	35,5	6,96	3,48	-1,55	0,78
1,98	32,5	7,92	3,96	-1,51	0,80

Однак іон магнію є менш ефективним, ніж два іони натрію, щодо подовження Т. Цю різницю не можна пояснити просто з точки зору іонної сили, оскільки лише на цій основі іон магнію має бути більш ефективним. Оскільки Еггерт виявив, що Т змінюється обернено пропорційно приблизному квадрату концентрації гідроксиду, цілком можливо, що загальний ефект солі, який спостерігається тут, є результатом двох протилежних факторів, а саме:

(а) іонної сили або первинного сольового ефекту, що має тенденцію спричинити збільшення Т із збільшенням молярності в усіх випадках та

(б) гідроліз солі (вторинний сольовий ефект), що спричиняє збільшення концентрації іону водню та має тенденцію до зменшення T із збільшенням молярності. Гідроліз має бути оперативним лише у випадку солі магнію, де він може бути достатньо інтенсивним, щоб надмірно компенсувати очікуваний більший (порівняно з ефектом солі натрію) ефект первинної солі.

Як можна побачити на рис. 1 або, що ще більш вражаюче, на рис. 2, на кривій для сульфату магнію присутній певний максимум. На жаль, нижча молярна розчинність сульфату натрію завадила подальшому розширенню даних для пошуку такого максимуму на іншій кривій.

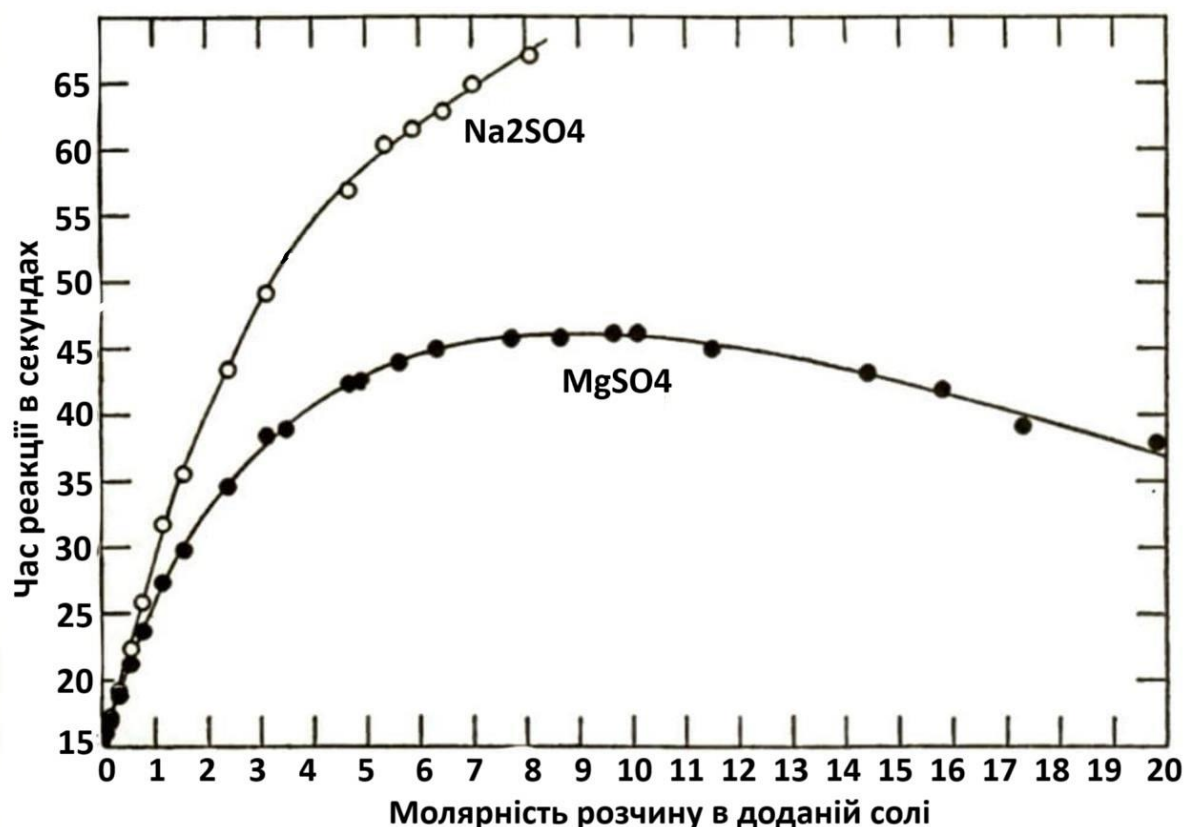


Рисунок 2.1 Графік молярності розчину в доданій солі в залежності від часу

Наявна інформація для нітрату калію вказує на те, що цей максимум не є особливістю, пов'язаною з іоном магнію, а, отже, може бути первинним сольовим ефектом. Це припущення набуває правдоподібності, якщо розглянути ситуацію дещо кількісно.

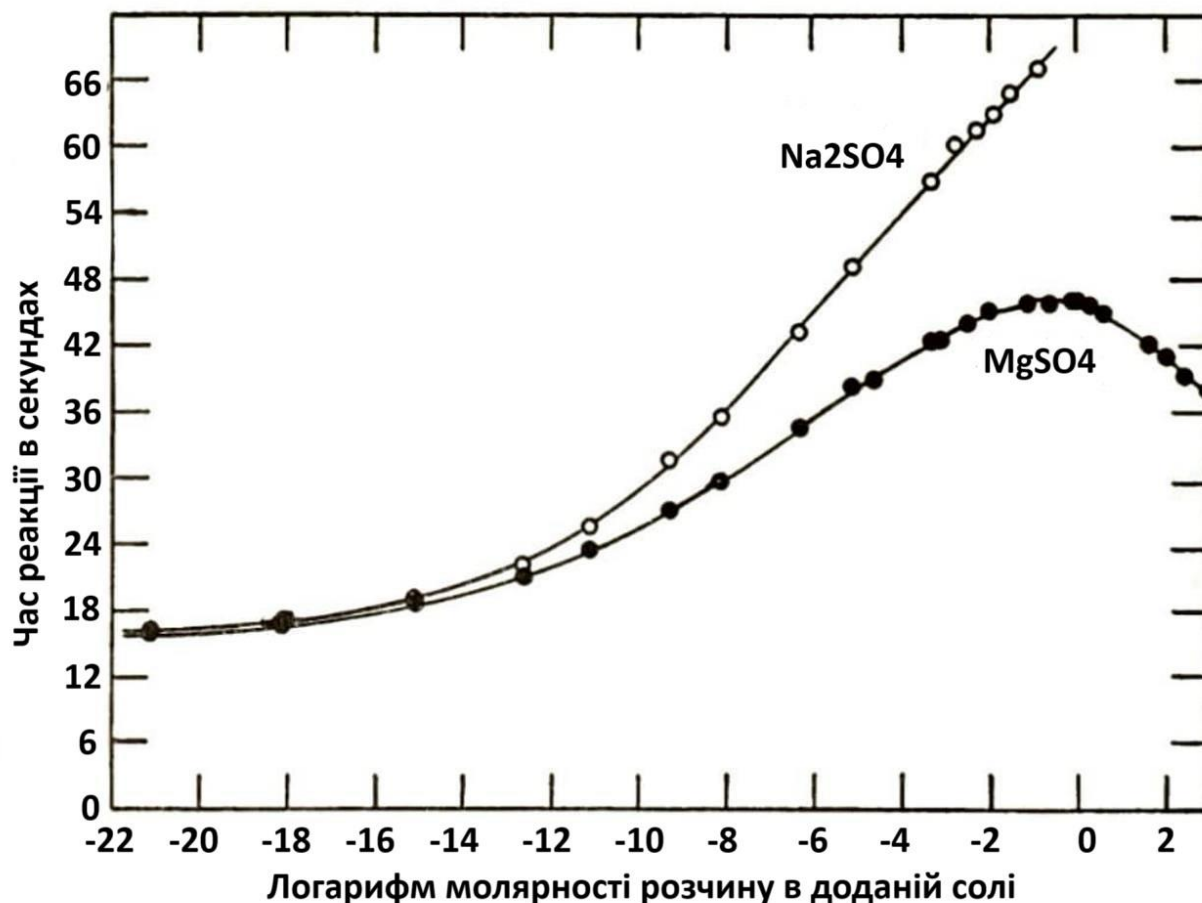


Рисунок 2.2 Логарифм молярності розчину в доданій солі, нанесений на графік у залежності від часу

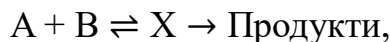
В результаті деяких експериментальних і теоретичних спроб різних авторів, Еггерт запропонував три основні стадії перебігу реакції Ландольта. Це



де k - константи швидкості для відповідних стадій, $k_3 \gg k_2 > k_1$. Крім того, він виявив, що T було задовільно задано напівемпіричним рівнянням,

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (2.1).$$

Вплив на k змінного μ можна оцінити за допомогою рівняння Бренстеда–Б'єррума. Таким чином, для реакції:



де A і B – вихідні речовини, що визначають швидкість реакції,

а X – утворений активований комплекс, k визначається виразом:

$$K = m \frac{f_A f_B}{f_X}, \quad (2.2)$$

де m — позитивна постійна, а f — відповідні коефіцієнти активності. Взяття натуральних логарифмів обох сторін рівняння 2.2 дає:

$$\ln k = \ln m + \ln \frac{f_A f_B}{f_X}, \quad (2.3)$$

Останній член рівняння 2.3 можна обчислити з виразу для повної теорії Дебая-Хюккеля:

$$\ln f = a \mu - \frac{b z^2 \mu^{1/2}}{1 + c \mu^{1/2}}, \quad (2.4)$$

де a , b і c — позитивні константи, а z — електричний заряд об'єкта, що розглядається (A , B або X). Підставивши $\mu^{1/2} = v$ у рівнянні 2.4 і використовуючи співвідношення $z_X z_A + z_B$, отримуємо:

$$\ln \frac{f_A f_B}{f_X} = a v^2 + \frac{2 b z_A z_B v}{1 + c v}. \quad (2.5)$$

Припускаючи, що z_A і z_B обидва негативні для кроку 1, але протилежні за знаком для кроку 2, можна знайти (з рівнянь 2.3 і 2.5):

$$\ln k_1 = \lg m_1 + a v^2 + \frac{b_1 v}{1 + c v}, \quad (\text{рівняння 2.6})$$

$$\ln k_2 = \lg m_2 + a v^2 + \frac{b_2 v}{1 + c v}, \quad (\text{рівняння 2.7})$$

де m_1 , b_1 , m_2 і b_2 — додатні константи. Підставляючи k_1 і k_2 з рівнянь 2.6 і 2.7 у рівняння 2.1, отримуємо:

$$T = \frac{\ln \frac{m_2 - \frac{(b_1 + b_2)v}{1 + cv}}{m_1}}{\exp av^2 \{m_2 \exp(-\frac{b_2 v}{1 + cv}) - m_1 \exp(-\frac{b_1 v}{1 + cv})\}}. \quad (2.8)$$

Оцінка обмежень для рівняння 2.8 показує, що $\frac{\lim_{v \rightarrow 0} T}{\lim_{\mu \rightarrow 0} T} = \text{константі}$ (яка спостерігається) і $\frac{\lim_{v \rightarrow 0} T}{\lim_{\mu \rightarrow 0} T} = 0$.

Для малих значень v (тобто для розбавленого розчину) рівняння 2.6 і 2.7 зводяться до більш простих виразів:

$$\ln k_1 = \ln m_1 + b_1 v \text{ і } \ln k_2 = \ln m_2 - b_2 v \quad (2.9).$$

Отже, для цієї ситуації k_1 зростає зі збільшенням μ , тоді як k_2 одночасно зменшується. Ці комбіновані варіації повинні призводити до збільшення T із збільшенням μ (у розведеному розчині), оскільки збільшення коефіцієнту $(\frac{1}{k_2 - k_1})$ для рівняння 2.1 перевищать вплив коефіцієнту $(\frac{k_2}{k_1})$.

Це міркування, у поєднанні з попередньо оціненими межами T для нескінченно розбавлених і нескінченно концентрованих розчинів і припущенням, що T є безперервною функцією μ в цьому діапазоні, вимагає (теоретично) наявності принаймні одного максимуму у кожній кривій для T від концентрації доданої хімічно інертної солі.

У статті [57] показано, що час появи синього кольору в процесі реакції пов'язаний з константами окремих стадій реакції Ландольта, повернемося до рівняння 2.1:

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.1)$$

Чим вище швидкість реакції, тим менше буде значення часу T . Можна вважати, що ефективна константа швидкості цієї реакції обернена до величини T :

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{T} = \frac{k_2 - k_1}{\ln(\frac{k_2}{k_1})}. \quad (2.10)$$

Тоді рівняння Бренстеда-Б'єррума буде записано саме для ефективної константи швидкості:

$$\lg k_{\text{eff}} = \lg \frac{1}{T} = \lg k_{\text{eff},0} + 2A z_A z_B \sqrt{I}, \quad (2.11)$$

Для більш високих значень іонної сили:

$$\lg k_{\text{eff}} = \lg \frac{1}{T} = \lg k_{\text{eff},0} + 2A z_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (2.12)$$

Виходячи з рівнянь 2.11 та 2.12 можемо побудувати графіки залежності в координатах $\lg \frac{1}{T} - \sqrt{I}$ та $\lg \frac{1}{T} - \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ для сульфатів та зробити висновок щодо ефективної константи швидкості.

Дані для Na_2SO_4 беремо з таблиці 2.2, для MgSO_4 – таблиця 2.3. Дані для Li_2SO_4 та K_2SO_4 приведені нижче:

Таблиця 2.4

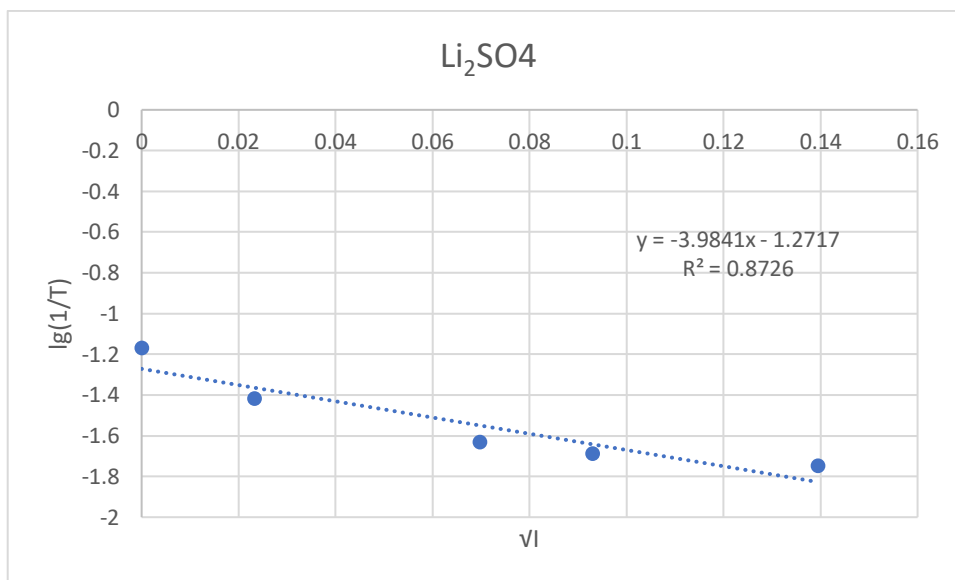
Вплив концентрації доданого сульфату на час реакції T для Li_2SO_4

V, Мл. 0,062 М (моль/л) сульфату, використаного у зразку	T (секунди) Li_2SO_4	M	I(Li_2SO_4)	$\sqrt{I}$	$\lg \frac{1}{T}$	$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$
0	14,8	0	0	0	-1,17	0
50	26,2	0,02	0,05	0,02	-1,42	0,02
150	42,8	0,05	0,14	0,07	-1,63	0,07
200	48,8	0,06	0,19	0,09	-1,69	0,09
300	55,8	0,09	0,28	0,14	-1,75	0,12

Таблиця 2.5

Вплив концентрації доданого сульфату на час реакції T для K_2SO_4

V, Мл. 0,062 М (моль/л) сульфату, використаного у зразку	T (секунди) K_2SO_4	М	I(K_2SO_4)	$\sqrt{I}$	$\lg \frac{1}{T}$	$\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$
0	15,20	0	0	0	-1,18	0
50	25,20	0,02	0,05	0,02	-1,40	0,02
150	41,80	0,05	0,14	0,07	-1,62	0,07
200	47,20	0,06	0,19	0,09	-1,67	0,09
300	56,40	0,09	0,28	0,14	-1,75	0,12

Рисунок 2.3 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \sqrt{I}$ для Li_2SO_4

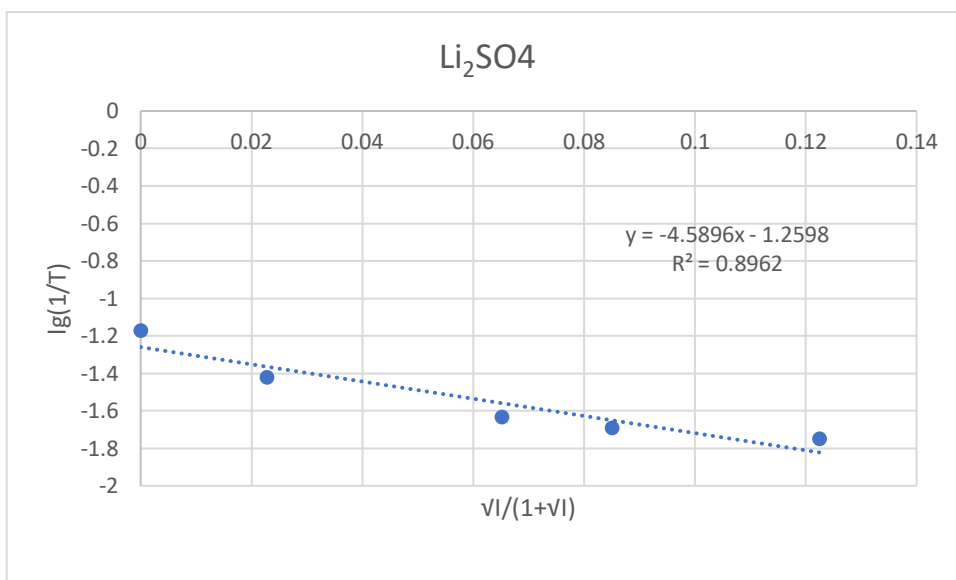


Рисунок 2.4 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ для Li_2SO_4

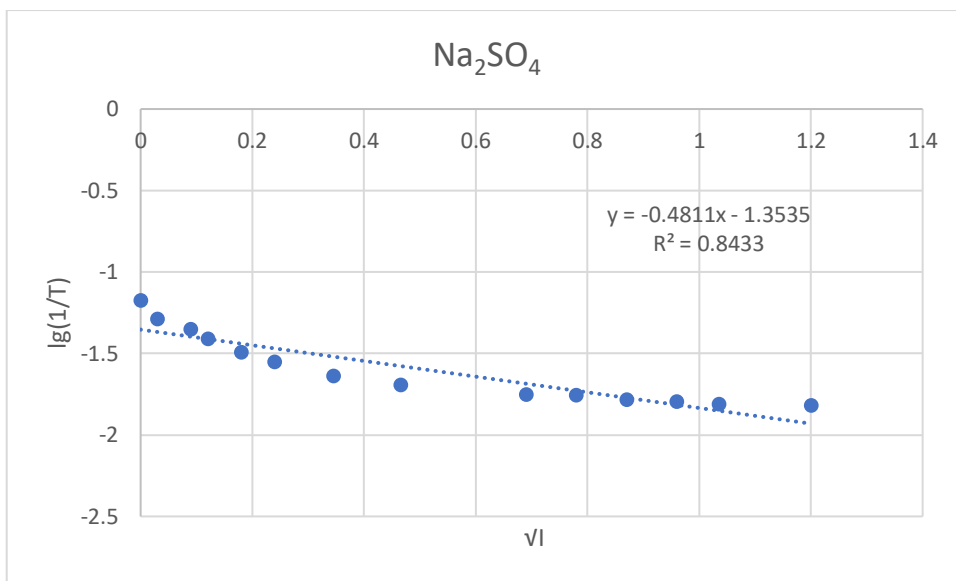


Рисунок 2.5 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \sqrt{I}$ для Na_2SO_4

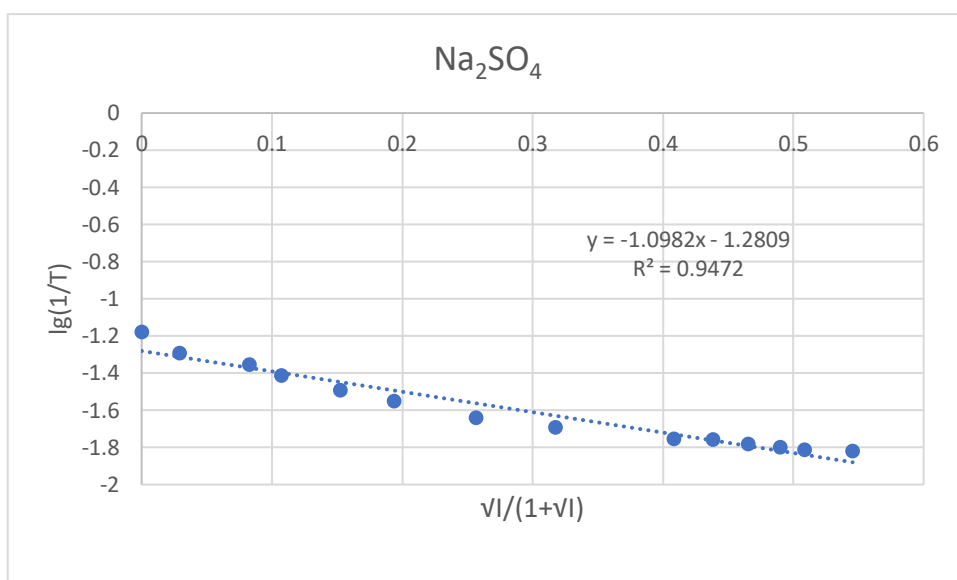


Рисунок 2.6 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ для Na_2SO_4

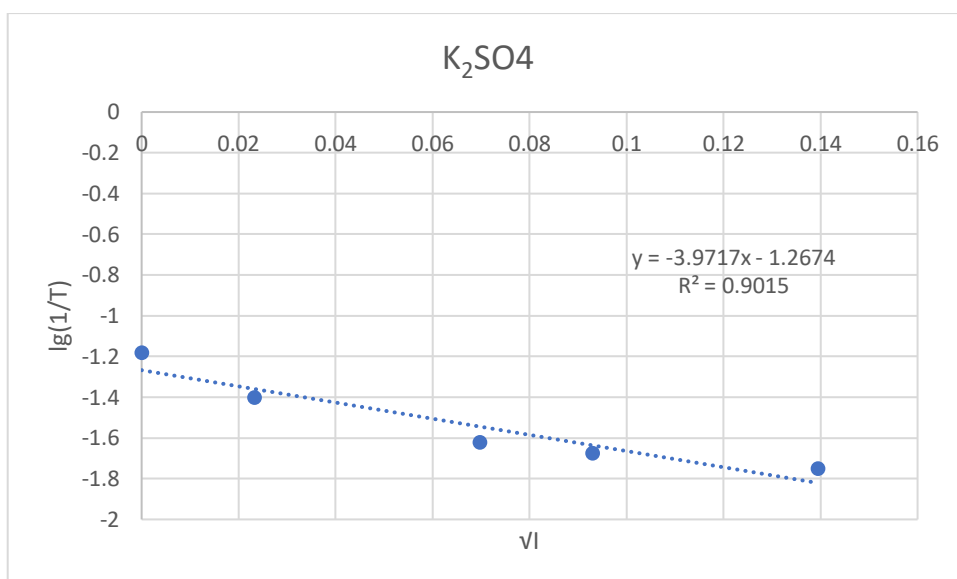


Рисунок 2.7 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \sqrt{I}$ для K_2SO_4

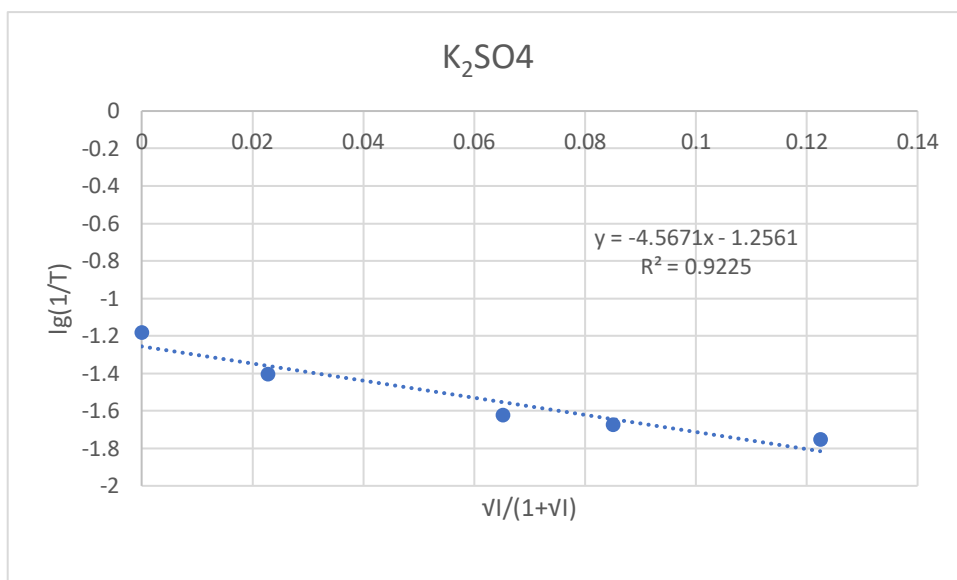


Рисунок 2.8 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ для K_2SO_4

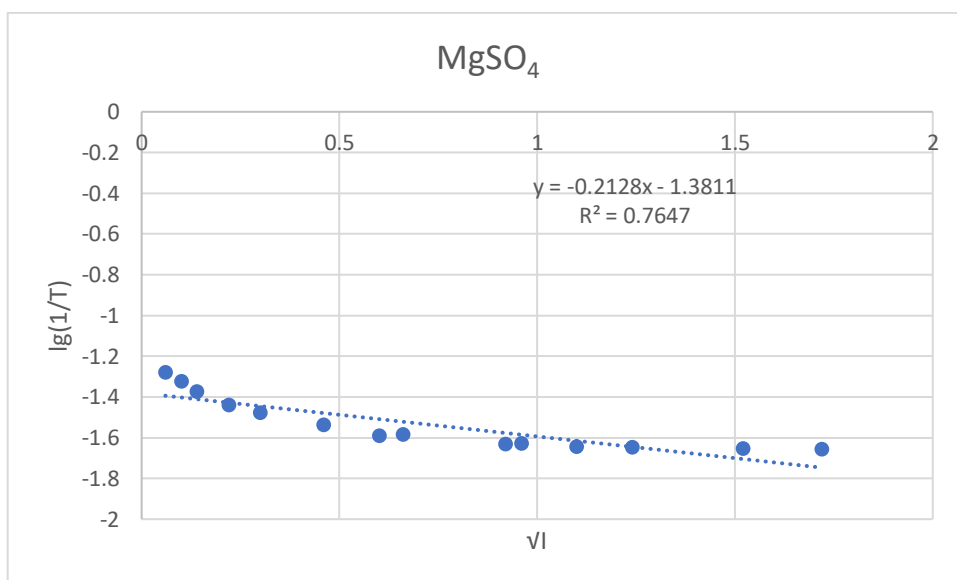


Рисунок 2.9 Графік залежності $\lg \frac{1}{T} - \sqrt{I}$ для $MgSO_4$

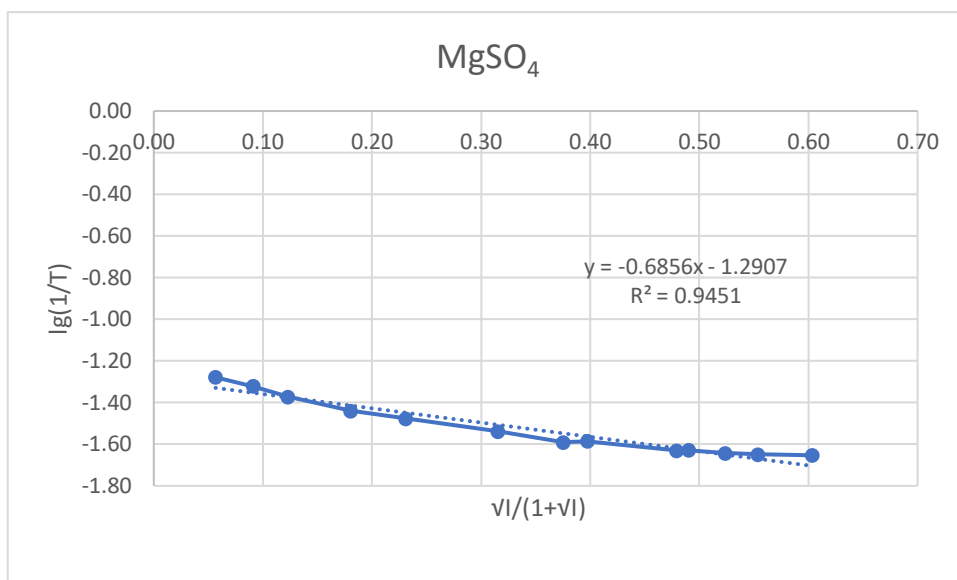


Рисунок 2.10 Графік залежності $\lg \frac{1}{I} - \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ для MgSO_4

Підведемо підсумок експерименту:

Було виявлено, що сульфати літію, натрію, калію та магнію збільшують час реакції йодного годинника при постійній температурі при додаванні в концентраціях щонайменше до 0,47 М., три лужні сульфати були однаково ефективними. Крива залежності часу від концентрації для менш ефективного сульфату магнію показала максимум. Представлено інтерпретацію результатів з точки зору первинного та вторинного впливу солі.

Було оцінено вплив доданої солі на швидкість реакції Ландольта за допомогою рівняння Бренстеда-Б'єррума. Розширене рівняння краще описує залежність константи швидкості від іонної сили створеної додаванням електроліту, бо ми можемо спостерігати кращий коефіцієнт кореляції. Тенденція описується правильно, але залежність не є ідеальною. У MgSO_4 , був спостережений максимум, точки взяті до цього максимуму погано описують дану залежність, це можливо пов'язано із частковим перебігом гідролізу катіону магнію.

ВИСНОВКИ

Реакція йодного годинника є класичною реакцією другого порядку, тому її вивчення дозволяє краще зрозуміти основні закономірності хімічної кінетики, такі як залежність швидкості реакції від концентрації реагентів, температури, каталізатора та інших факторів.

Дана реакція може бути використана для дослідження різних аспектів хімічної кінетики. Наприклад, її можна використовувати для дослідження впливу температури на швидкість реакції, впливу каталізатора на швидкість реакції та порядку реакції по кожному з реагентів.

Реакція йодного годинника також може бути використана для розробки нових методів визначення концентрації речовин. Наприклад, її можна використовувати для визначення концентрації йоду в харчових продуктах, концентрації сульфітонів у воді та концентрації інших речовин.

Таким чином, дана реакція є потужним інструментом для вивчення хімічної кінетики та її застосування в різних галузях науки і техніки.



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kuroda K. et al. Mild synthesis of single-nanosized plasmonic copper nanoparticles and their catalytic reduction of methylene blue. *Colloid Interf Sci Commun.* **2020**, 10 (9), 1689-1696.
2. Molla et al. Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: theoretical and experimental analysis *Appl Surf Sci.* **2019**, 464, 170-177.
3. Molla et al. Anion-controlled sulfidation for decoration of graphene oxide with iron cobalt sulfide for rapid sonochemical dyes removal in the absence of light *Appl Catal Gen.* **2018**, 561, 49-58.
4. Molla et al. Facile synthesis and structural analysis of graphene oxide decorated with iron-cerium carbonate for visible-light driven rapid degradation of organic dyes. *J Environ Chem Eng.* **2018**, 6 (2), 2616-2626.
5. Wang W. et al. Photocatalytic colour switching of redox dyes for ink-free light-printable rewritable paper. *Nature Communications.* **2014**, 5, 1-8.
6. Zhao Q. et al. Paired photoelectrocatalytic reactions of glucose driven by a photoelectrochemical fuel cell with assistance of methylene blue. *Electrochim Acta.* **2016**, 210, 38-44.
7. Mollarasouli F. et al. Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on graphene quantum dots-chitosan/methylene blue hybrid nanostructures *Electrochim Acta.* **2017**, 246, 303-314.
8. Wang L. et al. Oxygen-facilitated dynamic active-site generation on strained MoS₂ during photo-catalytic hydrogen evolution. *Chem Eng J.* **2021**, 127028.
9. Lente G. et al. What is and what isn't a clock reaction. *New J Chem.* **2007**, 31, 1707-1707.
10. Horváth A. K. et al. Classification of clock reactions *ChemPhysChem.* **2015**, 16 (3), 88-94.
11. Kimmerle et al. Oscillatory behaviour of catalytic properties, structure and temperature during the catalytic partial oxidation of methane on Pd/Al₂O₃ *Phys Chem Chem Phys.* **2010**, 12, 2288-2291.

12. Niedl R. et al. How imperfect mixing and differential diffusion accelerate the rate of nonlinear reactions in microfluidic channels *Phys Chem Chem Phys.* **2016**, *18*, 6451-6457.
13. Campbell J.A. Kinetics—early and often *J Chem Educ.* **1963**, *40*, 578-580.
14. Engerer S.C. et al. The blue bottle reaction as a general chemistry experiment on reaction mechanisms *J Chem Educ.* **1999**, *75* (9), 1067-1071.
15. Limpanuparb, T.; Hsu, S. The Colorful Chemical Bottle Experiment Kit: From School Laboratory to Public Demonstration. *Chemical Society of Thailand: Bangkok Thailand.* **2015**, 470–473
16. Dutton Methylene F.B. blue - reduction and oxidation *J Chem Educ.* **1960**, *37* (12), 799.
17. Anderson L. et al. What is happening when the blue bottle bleaches: an investigation of the methylene blue-catalyzed air oxidation of glucose *Journal of Chemical Education*, **2012**, *11*, 1425-1431.
18. Caro H. 1878. Improvement in the production of dye-stuffs from methylaniline. Patent No. 204, 796. Mannheim: US Patent Office.
19. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry.* **1956**, *28*, 350-356.
20. Anne Marie Helmenstine, Ph.D. The Blue Bottle Chemistry Demonstration, **2019**.
21. Oliveira A. P. et al. The Chlorate–Iodine clock reaction *J Am Chem Soc.* **2005**, *129* (27), 8668.
22. Chemical clock reactions with organic dyes: Perspective, progress, and applications. **2022**, *202*(10), 110237.
23. Horvth A. K., I. Nagyp, G. Cseko", *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 7868.
24. Sant'Anna R. T, Monteiro E. V., Pereira J. R., Faria R. B., *Plos One* **2013**, *8*, 18022-18023.
25. Lente G., Bazsa G., Fbin I., *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1707.

26. Oliveira A. P., Faria R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18022.
27. Williams B. W., Alternate solutions for two particular third order kinetic rate laws *J. Math. Chem.* **2011**, 49, 328-334.
28. Horváth, A. K., & Nagypál, I. Classification of Clock Reactions. *ChemPhysChem*. **2014**, 16 (3), 588–594.
29. Хімічна кінетика [Електронний ресурс] <https://ukrayinska.libretexts.org> (дата звернення 01.10.2023)
30. KINETICS OF THE IODINE CLOCK REACTION [Електронний ресурс] <https://iu.pressbooks.pub/iuegenchemlabs/chapter/kinetics-of-the-iodine-clock-reaction/> (дата звернення 01.10.2023)
31. Chemistry: Atoms First 2e. Collision Theory [Електронний ресурс] <https://openstax.org/books/chemistry-atoms-first-2e/pages/17-5-collision-theory> (дата звернення 01.10.2023)
32. Sattsangi P. D. A microscale approach to chemical kinetics in the general chemistry laboratory: the potassium iodide hydrogen peroxide iodine-clock reaction. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 2, 184-188.
33. Barrera L. A., Escobosa A.C., Alsaihati L.S., Noveron J.C. Conducting a low-waste iodine clock experiment on filter paper to discern the rate law. *J. Chem. Educ.* **2019**, 96, 1, 165-168.
34. Cseko G., Varga D., Horvath A.K., Nagypal I. Simultaneous investigation of the Landolt and Dushman reactions. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 5954-5959.
35. Klemm L. H. The isothermal salt effect in the iodine clock reaction. *Proceedings of the Indiana Academy of Science*, **1951**, 129-134.
36. Barton A. F. M., Wright G. A. Kinetics of the iodate-iodide reaction: catalysis by carboxylate and phosphate ions *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2096-2103.
37. Amis E.S. Coulomb's law and the qualitative interpretation of reaction rates. *J. Chem. Educ.* **1951**, 28, 12, 635-639.
38. Schmitz G. Kinetics and mechanism of the iodate-iodide reaction and other related reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 1909-1914.

39. Furrow, S. D. in Field, R. J. and M. Burger. *Oscillating Chemical Reactions: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. Wiley-Interscience, New York, **1985**, 615-626.
40. Noyes R. M., Furrow S. D. "The oscillatory Briggs–Rauscher reaction. 3. A skeleton mechanism for oscillations". *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 45–48.
41. R. Cervellati; K. Höner; Stanley D. Furrow; C. Neddens; S. Costa "The Briggs–Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants". *Helvetica Chimica Acta.* **2001**, 84 (12), 3533–3547.
42. Furrow S. D. "Comparison of Several Substrates in the Briggs–Rauscher Oscillating System". *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (28), 11131–11140.
43. Furrow, Stanley D.; Cervellati, Rinaldo; Amadori, Giovanna. "New Substrates for the Oscillating Briggs–Rauscher Reaction". *J. Phys. Chem.* **2002**, 106 (24), 5841–5850.
44. Szalai, Istvan; Szalai, Istvan. "Briggs–Rauscher Reaction with 1,4-Cyclohexanedione Substrate". *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220 (8), 1071–1082.
45. Merino, J. M. (1992). "A simple, continuous-flow stirred-tank reactor for the demonstration and investigation of oscillating reactions". *J. Chem. Educ.* **1992**, 69 (9), 754-756.
46. Weinberg, Richard B.; Mark Muyskens "An Iodine Fluorescence Quenching Clock Reaction". *J. Chem. Educ.* **2007**, 84 (5), 797-800.