

Колебательные реакции

Презентация
подготовлена студентом
группы Эн2-53 ФЭН НГТУ
Аверьяновым Романом

Введение

В 2001 г. исполнилось 50 лет открытию Б. П. Белоусовым автоколебательной химической реакции, благодаря которой появилась возможность наблюдать периодические изменения концентрации реагентов и распространение автоволн в гомогенной химической системе.

Вы смотрите на стакан с красно-лиловой жидкостью, а он вдруг становится ярко-синим. А потом снова красно-лиловым. И снова синим. И вы невольно начинаете дышать в такт колебаниям. А когда жидкость налита тонким слоем, в ней распространяются волны изменения окраски. Образуются сложные узоры, круги, спирали, вихри, или все приобретает совершенно хаотический вид.



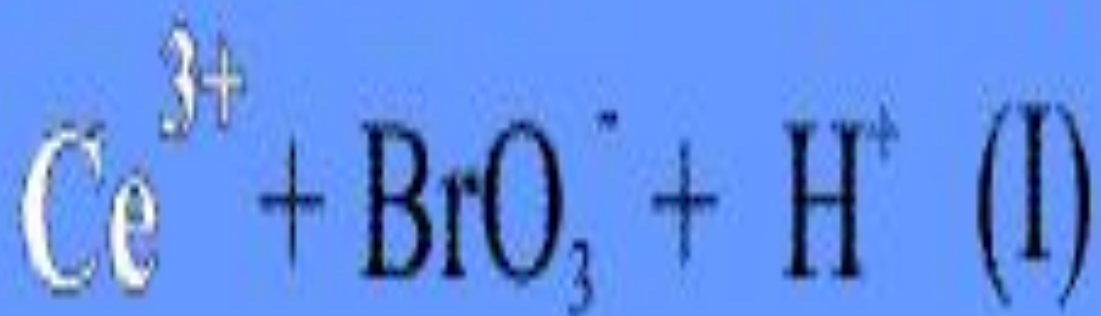
Эта реакция известна уже более 40 лет. Ее открыл в 1951 году Борис Павлович Белоусов. Анатолию Марковичу Жаботинскому принадлежит решающий вклад в изучение этой реакции, в то, что это замечательное явление стало общенаучным достоянием. Реакция именуется особо почетным образом двумя инициалами : VZ-reaction.

Б.П.Белоусов - конец 30-х годов

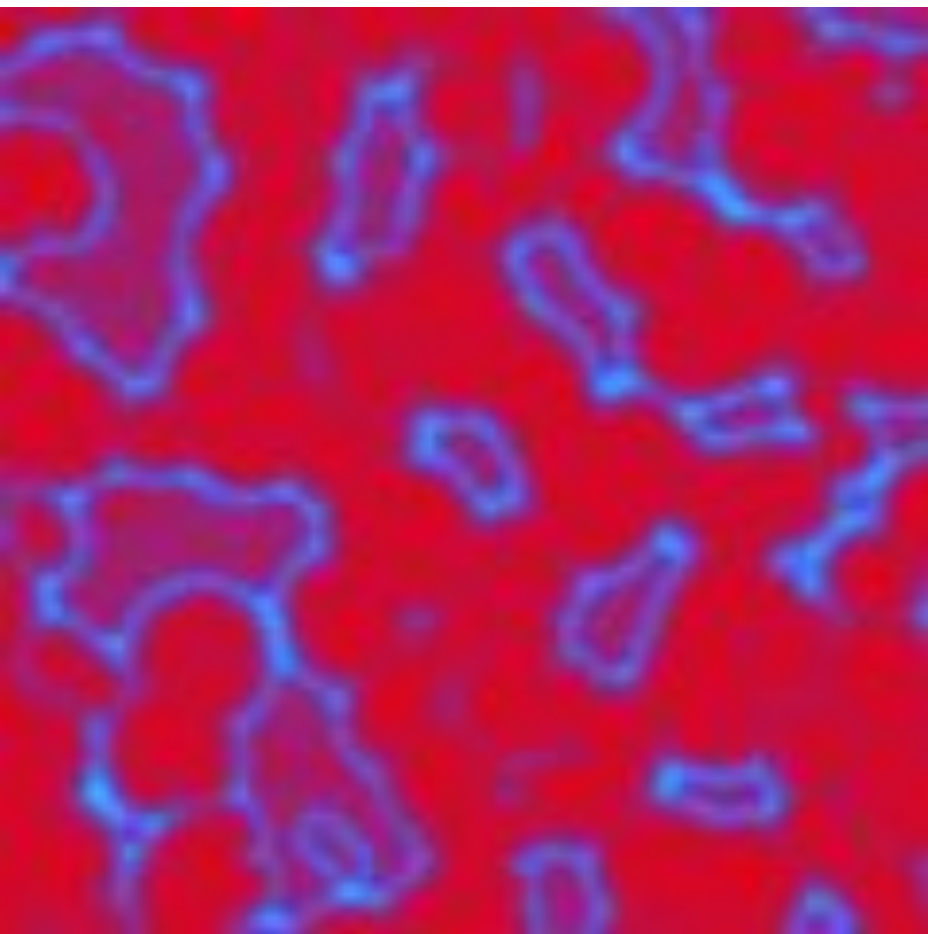


КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ – класс окислительно-восстановительных периодических реакций. Механизм реакции напоминает работу устройства со сдерживающей защелкой.

Борис Павлович Белоусов открыл колебания концентраций окисленной и восстановленной форм церия в реакции взаимодействия лимонной кислоты с броматом калия, катализируемой ионами церия. Раствор регулярно менял свою окраску от бесцветной к желтой, обусловленной наличием церия(IV), затем снова к бесцветной из-за церия(III) и т. д. Белоусов провел достаточно подробное исследование этой реакции и, в частности, выяснил, что период колебаний существенно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры.



Значительно позже, в 1974 году, профессором химии и биологии Аризонского университета (США) Артуром Т. Уинфри были открыты пространственно-временные структуры в неперемешиваемой системе Белоусова-Жаботинского, возникающие и существующие в виде различных дву- и трехмерных пространственных рисунков (например, концентрических колец, спиралей, волновых фронтов и т.п.). С тех пор интерес к системам без перемешивания постоянно растет и в последнее время в большой мере не остается только академическим, но и указывает на перспективность исследований в данном направлении.



Влияние физических и химических факторов на систему БЖ также занимает важное место в ее исследовании. Сюда следует прежде всего отнести влияние перемешивания, влияние излучения и влияние молекулярного кислорода. Собственно, эти три фактора, наряду с влиянием шума, и определяют спектр современных практических и в большинстве своем теоретических исследований осцилляторов Белоусова-Жаботинского.

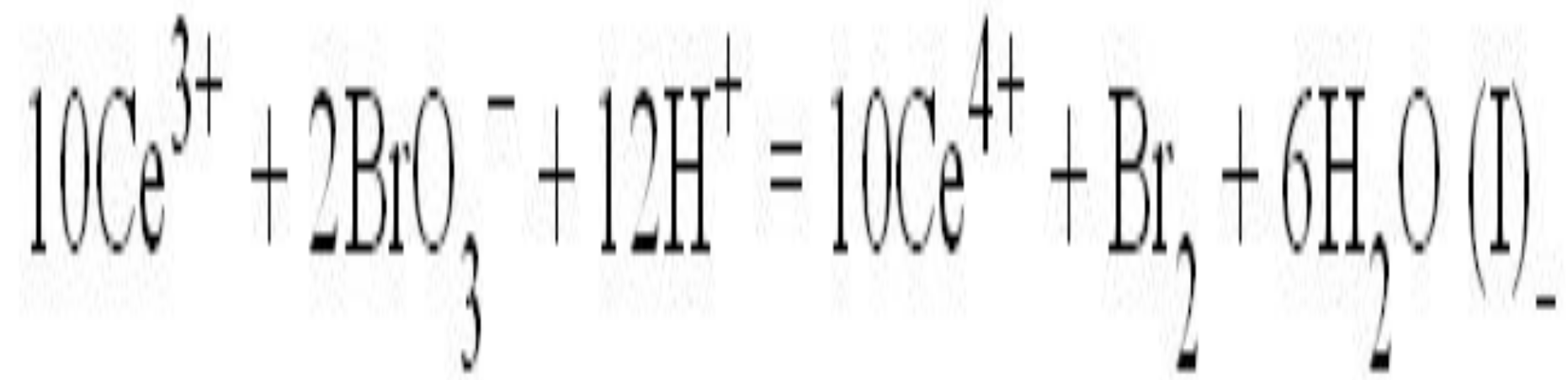
Реакция Белоусова

Необходимые условия, обеспечивающие возможность протекания таких реакций:

- Скорость первой стадии должна заметно превышать скорость второй стадии;
- На второй стадии должно возникать соединение, тормозящее протекание первой стадии (его называют ингибитором).

Подобную реакцию можно наблюдать при смешении водных растворов соли церия (III) (например, сульфат церия), бромата калия KBrO_3 и броммалоновой кислоты $\text{HO}(\text{O})\text{C} - \text{CH}(\text{Br}) - \text{C}(\text{O})\text{OH}$. Реакционную массу подкисляют серной кислотой.

На первой стадии ион трехвалентного церия (возникший при диссоциации соли церия) восстанавливается бромат-анионом (его поставляет бромат калия). При этом ион Ce(III) окисляется до Ce(IV) , что внешне заметно по изменению окраски реакционного раствора – ионы Ce(III) в водном растворе бесцветны, а Ce(IV) имеют желтую окраску.

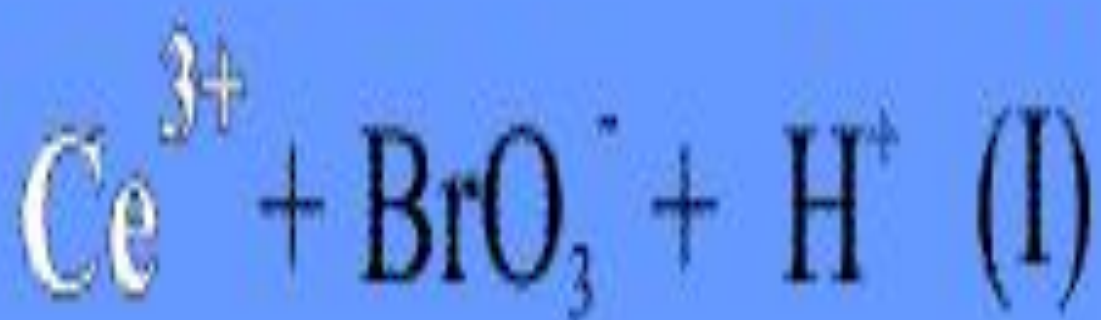


На следующей стадии образовавшийся ион Ce(IV) реагирует с броммалоновой кислотой, окисляя ее:



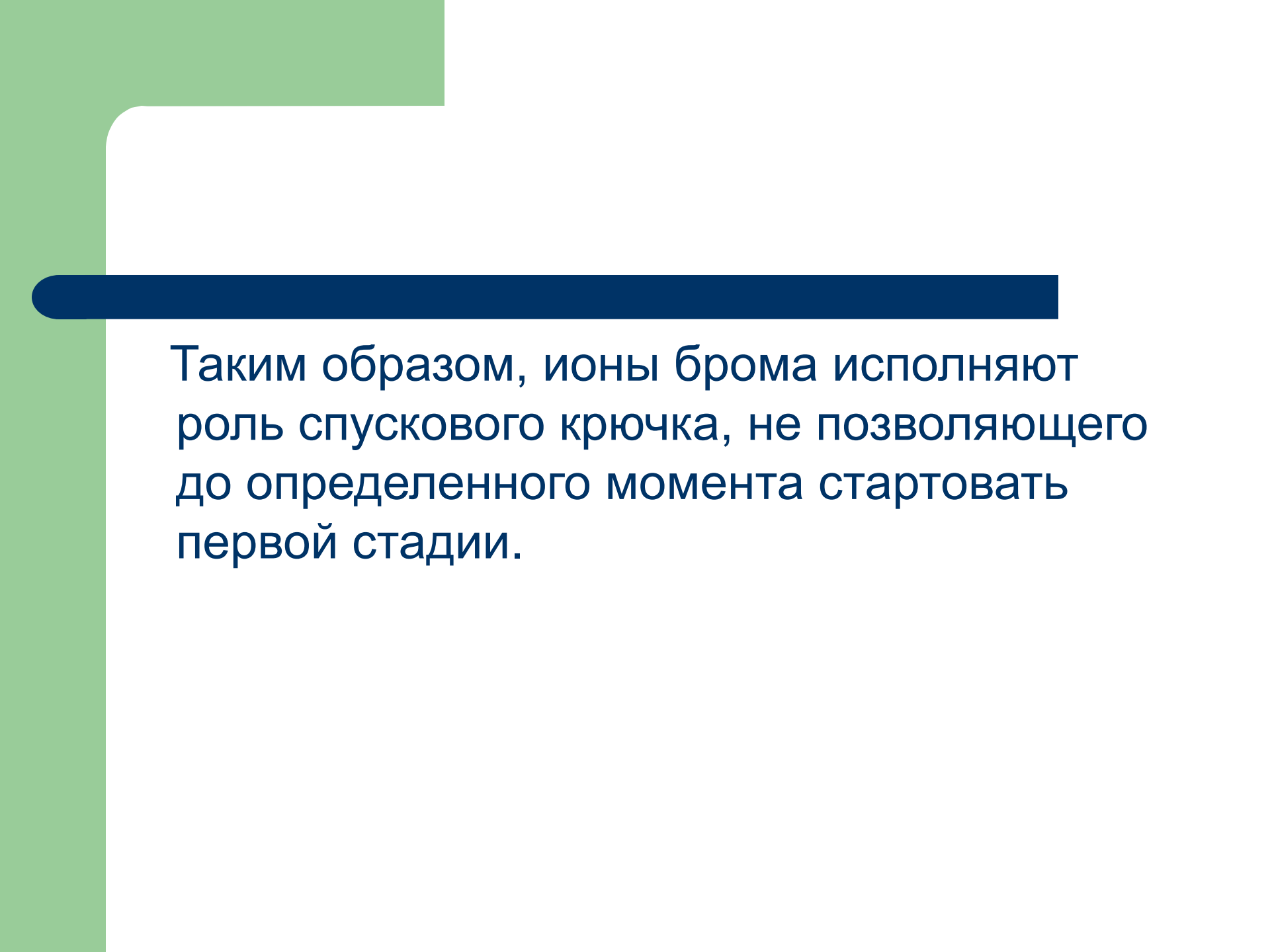
При этом церий вновь становится ионом Ce(III) и может вновь участвовать в реакции I. В данном случае он играет роль типичного катализатора, участвует в реакции, но при этом не расходуется, тем не менее, без него реакция не пойдет.

Расходятся в процессе реакции бромат калия и броммалоновая кислота, церий лишь передает электроны от одного реагента к другому (исходные реагенты отмечены черным цветом, а продукты реакции – красным):



Своеобразие этой реакции состоит в том, что на стадии II в качестве побочного продукта возникает бром-анион Br^- . Он ингибирует, то есть тормозит стадию I, а на стадию II влияния не оказывает. В результате в реакционной системе накапливаются продукты стадии II, прежде всего, ионы Ce^{3+} .

В определенный момент, когда этих ионов накапливается очень много, ионы брома уже не могут далее тормозить стадию I, и она проходит с высокой скоростью. В системе вновь появляются ионы Ce(IV) , которые далее участвуют в медленной стадии II.



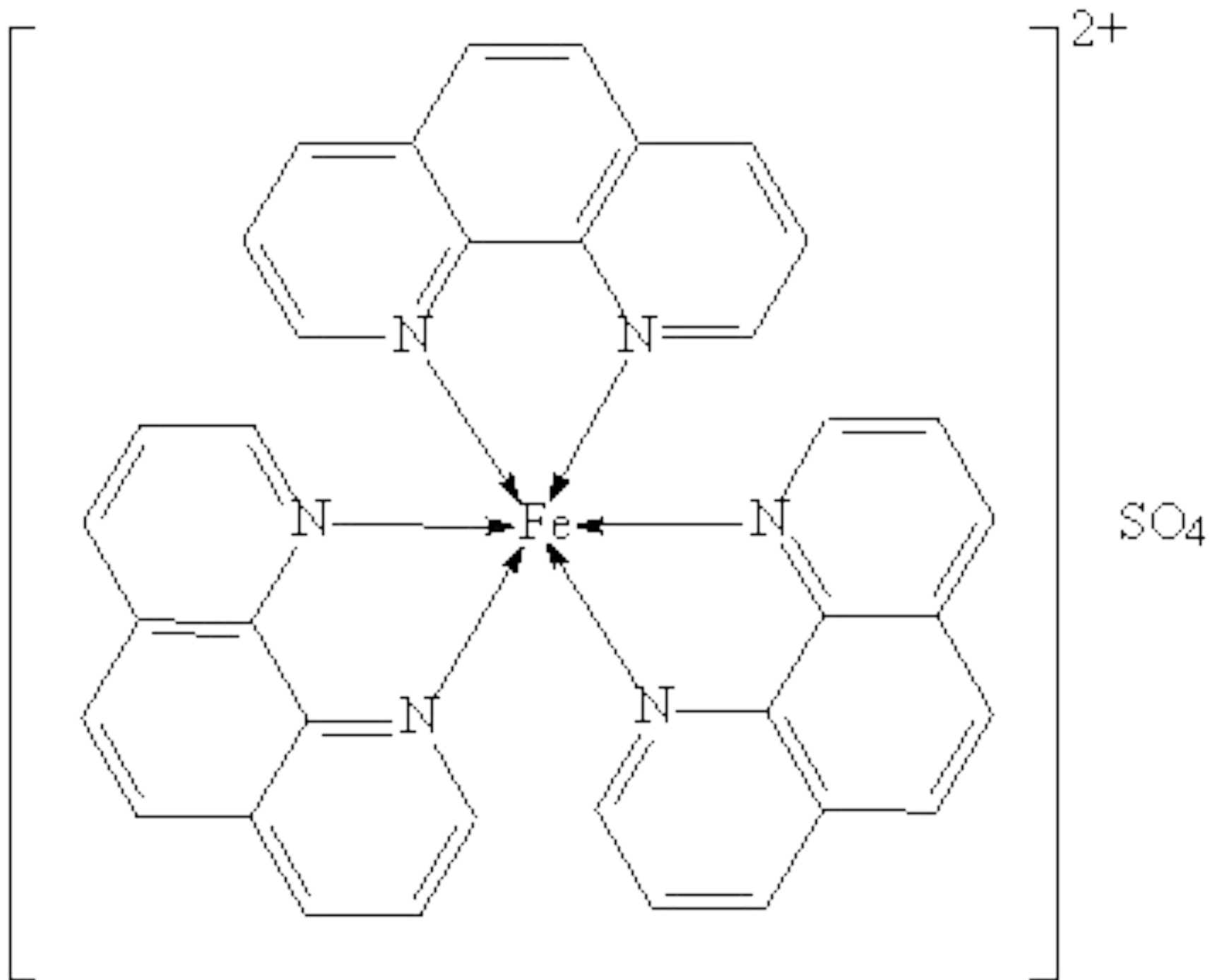
Таким образом, ионы брома исполняют роль спускового крючка, не позволяющего до определенного момента стартовать первой стадии.

Внешне это выглядит следующим образом (ионы Ce(III) в водном растворе бесцветны, а Ce(IV) имеют желтую окраску): реакционная масса мгновенно желтеет, а затем медленно обесцвечивается (стакан № 1). Цвет меняется приблизительно каждые полторы минуты, интервал времени сохраняется неизменным в течение нескольких часов.



Если постепенно добавлять расходующиеся реагенты, то такие «химические часы» будут работать очень долго. При повышении температуры временной цикл колебательной реакции сокращается.

Существуют другие примеры колебательных реакций. В описанной выше системе ионы церия можно заменить ионами железа. Для этого используют комплекс сульфата Fe(II) с тремя молекулами фенантролина, который в водном растворе окрашен в красный цвет (этот комплекс широко используют для количественного определения железа):



Аналогичный комплекс Fe(III), появляющийся в результате окисления, окрашен в голубой цвет, в процессе реакции голубой цвет мгновенно становится красным, который вновь постепенно переходит в голубой (стакан № 2).



Если заменить броммалоновую кислоту лимонной $[\text{HOOC}(\text{O})\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{OH}$, то в присутствии каталитических количеств солей марганца возникает система, в которой цвет пульсирует каждые две минуты (стакан № 3).



Щавелево-уксусная кислота $\text{HO}C(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$ с солями церия отсчитывает шестисекундные интервалы (стакан № 4). Интервалы времени на анимированном рисунке показаны условно, самый большой интервал смены цвета в стакане № 3, самый малый – в стакане № 4



Вскоре после открытия таких реакций удалось установить, что подобные процессы достаточно распространены. В результате была разработана общая теория колебательных процессов, к которым относят некоторые газофазные реакции (например, окисление углеводородов), гетерофазное окисление монооксида углерода, водорода, аммиака, этилена на металлических катализаторах, ряд полимеризационных процессов. Колебательные реакции определяют протекание некоторых важнейших биологических процессов: генерации нервных импульсов и механизма мышечного сокращения.