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.

1
2
3
4

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 : BZ-reaction.

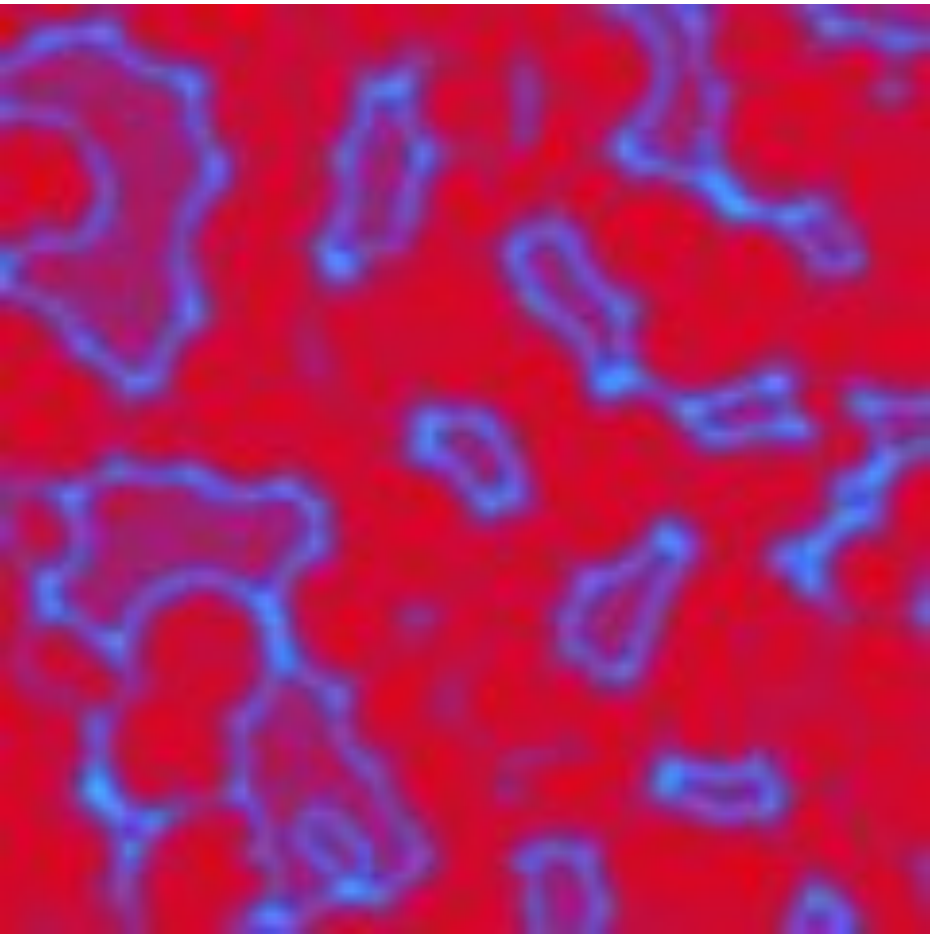
Б.П.Белоусов - конец 30-х годов

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.

$$Ce^{3+} + BrO_3^- + H^+ \quad (I)$$

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 KBrO3 и броммалоновой кислоты HO(O)C – CH(Br) – C(O)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.

$$10Ce^{3+} + 2BrO_3^- + 12H^+ = 10Ce^{4+} + Br_2 + 6H_2O\ (l)$$

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

$$4Ce^{4+} + HO(O)C - CH(Br) - C(O)OH + 2H_2O =$$

$$= 4Ce^{3+} + HC(O)OH + 2CO_2 + 5H^+ + Br^- \quad (II)$$

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. Расходуются 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):

$$Ce^{3+} + BrO_3^- + H^+ \quad (I)$$

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 Ce3+.

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.

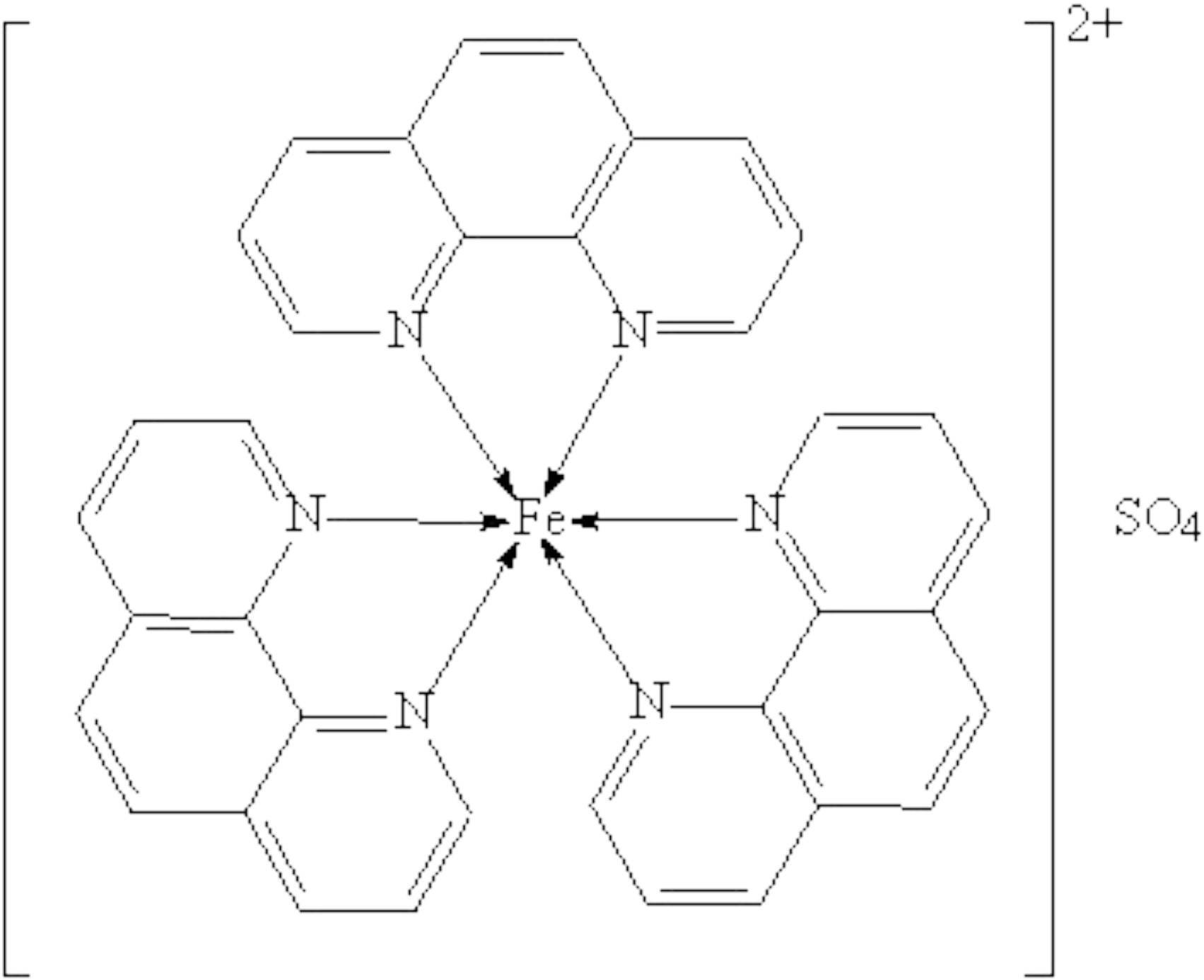
Таким образом, ионы брома исполняют роль спускового крючка, не позволяющего до определенного момента стартовать первой стадии.

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.

1
2
3
4

Если постепенно добавлять расходующиеся реагенты, то такие «химические часы» будут работать очень долго. При повышении температуры временно́й 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):


2+
N
N
N
Fe
N
N
N
SO4

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).

1
2
3
4

Если заменить броммалоновую кислоту лимонной [HOC(O)CH2]2C(OH)C(O)OH, то в присутствии каталитических количеств солей марганца возникает система, в которой цвет пульсирует каждые две минуты (стакан № 3).

1
2
3
4

Щавелево-уксусная кислота HOC(O)CH2C(O)C(O)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

1
2
3
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.