МПС РФ

СГУПС

Кафедра «Химия»

**Колебательные химические реакции – как пример самоорганизации в неживой природе.**

 Выполнил:

Студент гр. ТД-111

 Петрянин А. В.,

 Проверил:

К.х.н., доцент Паули И.А.

Новосибирск

2004

Содержание:

1. Введение.....................................................................3

2. Литературный обзор

2.1 Колебательные химические реакции – начало развития неравновесной термодинамики....................4

2.2 Синергетика – теория самоорганизации............4-6

2.3 Из истории изучения колебательных реакций..6-7

2.4 Изучение механизма колебательных реакций..7-9

3. Экспериментальная часть.........................................9-10

4. Заключение................................................................10

5. Приложение. Рецепты некоторых колебательных реакций..........................................................................10-11

6. Список литературы...................................................12

1. Введение.

В современном естествознании утвердился принцип глобального эволюционизма, согласно которому материя, Вселенная в целом и во всех ее элементах не могут существовать вне развития: «Все существующие есть результат эволюции». Идея эволюции, впервые прозвучавшая в XIX в. в учении Ч. Дарвина «О происхождении видов», постепенно проникла и заняла прочные позиции в космологии, физики, геологии, химии. В 70-х г. XX в. появилось новое научное направление – синергетика – теория самоорганизации, претендующая на открытие некоего универсального механизма, с помощью которого осуществляется самоорганизация, как в живой, так и в неживой природе. По определению основоположника этого направления в науке немецкого физика Германа Хакена, «самоорганизация – спонтанное образование высокоупорядоченных структур из зародышей или даже хаоса». Следует отметить, что в классической науке (XIX в.) господствовало убеждение, что материи изначально присуща тенденция к разрушению всякой упорядоченности, стремление к исходному равновесию, что в энергетическом смысле означало неупорядоченность, т.е. хаос. Такой взгляд на вещи сформировался под воздействием образцовой физической дисциплины – равновесной термодинамики. Дальнейшее развитие науки доказало, что материи присуща не только разрушительная, но и созидательная тенденция. Она способна самоорганизовываться и самоусложняться. Примерами таких процессов является эволюция Вселенной от элементарных частиц до сегодняшнего состояния, формирование живого организма, механизм действия лазера, рост кристаллов, рыночная экономика и т. д.

Одним из наиболее впечатляющих примеров возникновения самоорганизации являются колебательные химические реакции, открытие которых принадлежит Борису Петровичу Белоусову.

В 1951г. Б.П. Белоусов изучал окисление лимонной кислоты при её реакции с бромноватокислым натрием в растворе серной кислоты. Для усилений реакции он добавил в раствор соли церия. Церий – металл с переменной валентностью (3+ или 4+), поэтому он может быть катализатором окислительно-восстановительных превращений. Реакция сопровождается выделением пузырьков СО2, и поэтому кажется, что вся реакционная смесь «кипит». И вот на фоне этого кипения Б. П. Белоусов заметил удивительную вещь: цвет раствора периодически изменялся – становился то жёлтым, то бесцветным. Белоусов добавил в раствор комплекс фенантролина с двувалентным железом (ферроин), и цвет раствора стал периодически изменяться от лилово-красного к синему и обратно. Так была открыта реакция, ставшая знаменитой – сейчас она известна во всём мире, её называют «реакция Белоусова-Жаботинского». А. М. Жаботинский много сделал для понимания этого удивительного феномена. С тех пор отрыто большое число аналогичных реакций. В учебниках по физической химии давно уже введены специальные разделы, посвящённые химическим периодическим реакциям и их механизмам.

2 Литературный обзор.

2.1 Колебательные химические реакции – начало развития неравновесной термодинамики.

Когда Б. П. Белоусов сделал своё открытие, периодические изменения концентрации реагентов казались нарушением законов термодинамики. В самом деле, как может реакция идти то в прямом, то в противоположном направлениях? Невозможно представить себе, чтобы всё огромное число молекул в сосуде было то в одном, то в другом состоянии (то все «синие», то все «красные»…). Направление реакции определяется химическим (термодинамическим) потенциалом – реакции осуществляются в направлении более вероятных состояний, в направлении уменьшения свободной энергии системы. Когда реакция в данном направлении завершается, это значит, что её потенциал исчерпан, достигается термодинамическое равновесие, и без затраты энергии, самопроизвольно, процесс в обратную сторону пойти не может. А тут… реакция идёт то в одном, то в другом направлении. «Так не может быть!» - решили в редакции очень солидного химического журнала и отказались публиковать статью Белоусова. Рецензенты даже не захотели повторить опыт…

Однако никакого нарушения законов в этой реакции не было. Происходили колебания – периодические изменения – концентраций промежуточных продуктов, а не исходных реагентов или конечных продуктов. СО2 не превращается в этой реакции в лимонную кислоту, это в самом деле невозможно. Рецензенты не учли, что пока система далека от равновесия, в ней вполне могут происходить многие замечательные вещи. Классическая термодинамика – наука о начальных и конечных состояниях. Детальные траектории системы от начального состояния к конечному могут быть очень сложными. Лишь в последние десятилетия этими проблемами стала заниматься термодинамика систем, далёких от равновесия. Эта новая наука стала основой новой науки – синергетики.

2.2 Синергетика – теория самоорганизации.

Синергетика – теория самоорганизации. Ее разработка началась несколько десятилетий назад, и в настоящие время она развивается по нескольким направлениям: синергетика (Г. Хакен), неравновесная термодинамика (И. Пригожин) и др.

Общий смысл развиваемого ими комплекса идей, называя их синергетическими (термин Г. Хакена), состоит в следующем:

а) процессы разрушения и созидания, деградации и эволюции во Вселенной, по меньшей мере, равноправны;

б) процессы созидания (нарастания сложности и упорядоченности) имеют единый алгоритм независимо от природы систем, в которых они осуществляются.

Синергетика претендует на открытие некоего универсального механизма, с помощью которого осуществляется самоорганизация как живой, так и неживой природы. Под самоорганизацией при этом понимается спонтанный переход открытой неравновесной системы от менее к более сложным и упорядоченным формам организации. Отсюда следует, что объектом синергетики могут быть, отнюдь не любые системы, а только те, которые удовлетворяют, по меньшей мере, двум условиям:

а) они должны быть открытыми, т. е. обмениваться веществом или энергией с внешней средой;

б) они должны также быть существенно неравновесными, т. е. находиться в состоянии, далеком от термодинамического равновесия.

Синергетика утверждает, что развитие открытых и сильно неравновесных систем протекает путем нарастающей сложности упорядоченности. В цикле развития такой системы наблюдаются две фазы:

1. Период плавного эволюционного развития с хорошо предсказуемыми линейными изменениями, подводящими в итоге систему к некоторому неустойчивому критическому состоянию.
2. Выход из критического состояния одномоментно, скачком и переход в новое устойчивое состояние с большой степенью сложности и упорядоченности.

Достигшая критических параметров система из состояния сильной неустойчивости как бы «сваливается» в одно из многих возможных для нее устойчивых состояний. В этой точке (ее называет точкой бифуркации) эволюционный путь системы как бы разветвляется, какая именно ветвь развития будет выбрана – решает случай! Но назад возврата нет. Процесс этот необратим. Развитие таких систем имеет принципиально непредсказуемый характер. Можно просчитать варианты ветвления путей эволюции системы, но какой именно из них будет выбран случаем – однозначно спрогнозировать нельзя.

Поиск аналогичных процессов самоорганизации в других классах открытых неравновесных систем вроде обещает быть успешным: механизм действия лазера, рост кристаллов, химические часы (реакция Белоусова – Жаботинского), формирование живого организма, динамика популяций, рыночная экономика, наконец, в которой хаотичные действия миллионов индивидов приводят к образованию устойчивых и сложных макроструктур – все это примеры самоорганизации систем самой различной природы.

Синергетическая интерпретация такого рода явлений открывает новые возможности и направления их изучения. В обобщенном виде новизну синергетического подхода можно выразить следующими позициями:

1. Хаос не только разрушителен, но и созидателен, конструктивен; развитие осуществляется через неустойчивость (хаотичность).
2. Для сложных систем всегда существует несколько возможных путей эволюции.
3. Развитие осуществляется через случайный выбор одной из нескольких разрешенных возможностей дальнейшей эволюции. Случайность – не досадное недоразумение, она встроена в механизм эволюции. А это значит, что нынешний путь эволюции системы может быть и не лучше отвергнутых случайным выбором.

Синергетика родом из физических дисциплин – термодинамики, радиофизики. Но ее идеи носят междисциплинарный характер. Они подводят базу под совершающийся в естествознании глобальный эволюционный синтез. Поэтому в синергетике видят одну из важнейших составляющих современной научной картины мира.

2.3 Из истории изучения колебательных реакций.

Математическая теория колебаний в системах, аналогичных химическим реакциям, была опубликована еще в 1910 г. А. Лоткой – он написал систему дифференциальных уравнений, из которой следовала возможность периодических режимов. Лотка рассматривал взаимодействие «жертв», например травоядных животных, и поедающих их «хищников» ( X и Y). Хищники поедают жертвы и размножаются – концентрация Y растёт, но до некоторого предела, когда численность жертв резко уменьшается, и хищники умирают от голода – концентрация Y уменьшается. Тогда уцелевшие жертвы начинают размножаться – концентрация X растёт. Уцелевшие хищники вслед за этим также размножаются, концентрация Y снова растёт, и так далее многократно. Наблюдаются периодические колебания концентрации реагентов. Ясно, что условием таких незатухающих (длительное время) колебаний является изобилие травы – пищи жертв. Уравнения Лотки усовершенствовал В. Вольтерра. А современную теорию колебаний разработали российские физики Л. И. Мандельштамм, А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Д. А. Франк-Каменецкий. Так что для физиков и математиков открытие Белоусова не было удивительным.

Реакцию Белоусова, как отмечено выше, детально изучил А. М. Жаботинский и его коллеги. Они заменили лимонную кислоту малоновой. Окисление малоновой кислоты не сопровождается образованием пузырьков СО2, поэтому изменение окраски раствора можно без помех регистрировать фотоэлектрическими приборами. В дальнейшем оказалось, что ферроин и без церия служит катализатором этой реакции. Б. П. Белоусов уже в первых опытах заметил ещё одно замечательное свойство своей реакции: при прекращении перемешивания изменение окраски в растворе распространяется волнами. «Колба становится похожей на зебру» (рис 1.1), - говорил Белоусов. Это распространение химических колебаний в пространстве стало особенно наглядным, когда в 1970 г. А. М. Жаботинский и А. Н. Заикин налили реакционную смесь тонким слоем в чашку Петри. В чашке образуются причудливые фигуры – концентрические окружности, спирали, «вихри», распространяющиеся со скоростью около 1 мм/мин (рис 1.2). Химические волны имеют ряд необычных свойств. Так, при столкновении они гасятся и не могут проходить сквозь друг друга. В то же время обычные волны, такие, как волны на поверхности волны или электромагнитные волны, при столкновении испытывают интерференцию, но остаются неизменными после столкновения. Другое уникальное свойство – наличие спиралевидных источников химических волн.

Прошло много десятилетий с момента открытия этой реакции Белоусовым, а её исследованием по-прежнему заняты многие лаборатории в разных странах. Это объясняется весьма общим характером явлений колебаний и распространения волн в самых разных системах. Так распространяется волна возбуждения по нерву, по сердечной мышце, вызывая ритмичные сокращения. Так распространяется зона активности при поверхностном катализе в промышленных химических установках, в «активных средах», когда вслед за проходящей волной через некоторое время восстанавливается способность системы к новому возбуждению. В чашке Петри с «активной химической средой» можно изучать общие свойства таких процессов.

2.4 Изучение механизма колебательных реакций.

 Детальный механизм описанной выше реакции всё ещё известен не полностью. В первых работах казалось, что число промежуточных продуктов невелико. Для объяснения природы колебаний было достаточно представить себе, как сначала из малоновой кислоты образуется броммалоновая кислота, и при дальнейшей реакции с ней KBrO3 превращается в KBr. Анион Br- тормозит дальнейшее окисление броммалоновой кислоты, и накапливается окисленная форма катализатора (четырёхвалентного церия или трёхвалентного железа в комплексе с фенантролином). В результате прекращается накопление Br-, и окисление броммалоновой кислоты возобновляется... Теперь ясно, что такой механизм далеко не полон. Число промежуточных продуктов достигло четырёх десятков, и изучение продолжается.

В 1972 г. Р. Нойес и сотрудники показали, что реакция Белоусова-Жаботинского – итог, по крайней мере, десяти реакций, которые можно объединить в три группы – А, Б и В. Сначала (группа реакций А) бромат-ион взаимодействует с бромид-ионом в присутствии Н+ с образованием бромистой и гипобромистой кислот:

BrO-3 + Br- + 2H+ = HBrO2 + HOBr (А1)

Далее бромистая кислота реагирует с бромид-ионом, образуя гипобромистую кислоту:

HBrO2 + Br- + H+ = 2HOBr (А2)

Гипобромная кислота, в свою очередь, реагирует с бромид-ионом, образуя свободный бром:

HOBr + Br- + H+ = Br2 + H2O (А3)

Малоновая кислота бромируется свободным бромом:

Br2 + CH2(COOH)2 = BrCH(COOH)2 + Br- + H+  (А4)

В результате всех этих реакций малоновая кислота бромируется свободным бромом:

BrO-3 + 2Br- + 3CH2(COOH)2 + 3H+ = 3BrCH(COOH)2 + 3H2O (А)

Химический смысл этой группы реакций двойной: уничтожение бромид-иона и синтез броммалоновой кислоты.

Реакции группы Б возможны лишь при отсутствии (малой концентрации) бромид-иона. При взаимодействии бромат-иона с бромистой кислотой образуется радикал BrO.2.

BrO-3 + HBrO2 + H+ → 2BrO.2 + H2O (Б1)

BrO.2 реагирует с церием (III), окисляя его до церия (IV), а сам восстанавливается до бромистой кислоты:

BrO.2 + Ce3+ + H+ → HBrO2 + Ce4+ (Б2)

Бромистая кислота распадается на бромат-ион и гипобромистую кислоту:

2HBrO2 → BrO-3 +HOBr + H+ (Б3)

Гипобромистая кислота бромирует малоновую кислоту:

HOBr + CH2(COOH)2 → BrCH(COOH)2 + H2O (Б4)

В итоге реакций группы Б образуется броммалоновая кислота и четырехвалентный церий.

Колебания концентраций основных компонентов реакции: бромистой кислоты и феррина – в фазовом пространстве представляются в виде замкнутой линии (предельного цикла).

BrO-3+ 4Ce3+ + CH2(COOH)2 + 5H+ → BrCH(COOH)2 + 4Ce4+ + 3H2O (Б)

Образовавшийся в этих реакциях церий (IV) (реакции группы В):

6Ce4+ + CH2(COOH)2 + 2H2O →6Ce3+ + HCOOH + 2CO2 +6H+ (В1)

4Ce4+ + BrCH(COOH)2 + 2H2O → Br- + 4Ce3+ + HCOOH + 2CO2 + 5H+ (В2)

Химический смысл этой группы реакций: образование бромид-иона, идущее тем интенсивнее, чем выше концентрация броммалоновой кислоты. Увеличение концентрации бромид-иона приводит к прекращению (резкому замедлению) окисления церия (III) в церий (IV). В исследованиях последнего времени церий обычно заменяют ферроином.

Из этой (неполной) последовательности этапов реакции Белоусова-Жаботинского видно, сколь сложна эта система. Тем замечательнее, что при учете лишь основных промежуточных продуктов соответствующих дифференциальные уравнения достаточно хорошо описывают наблюдаемые процессы.

Так, достаточно учитывать изменение концентрации всего трех основных промежуточных компонентов реакции HBrO2 (бромистой кислоты), Br- и ферроина (или церия). Первый шаг в реакции – в результате автокаталитической реакции образуется бромистая кислота (быстрый, подобный взрыву процесс), ферроин трансформируется в ферриин (окисленную форму ферроина) (рис.3). Второй шаг – в результате взаимодействия с органическим компонентом феррин начинает медленно трансформироваться обратно в ферроин, и одновременно начинает образовываться бромид-ион. Третий шаг – бромид-ион является эффективным ингибитором автокаталитической реакции (1-й шаг). Как следствие, прекращается образование бромистой кислоты, и она быстро распадается. Четвертый шаг – процесс распада ферриина, начатый на 2-м шаге, завершается; бромид-ион удаляется из системы. В результате система возвращается к состоянию, в котором находилась до 1-го шага, и процесс повторяется периодически. Существует несколько математических моделей (систем дифференциальных уравнений), описывающих эту реакцию, колебания концентрации ее реагентов и закономерности распространения концентрационных волн.

3. Экспериментальная часть.

Мной была воспроизведена колебательная реакция взаимодействия лимонной кислоты с броматом калия.

В работе использовались следующие реактивы:

1. KMnO4 (перманганат калия, марки х.ч.).

2. KBrO3 (калий бромноватокислый или бромат калия, чда).

3. H2SO4 (концентрированная).

4. Лимонная кислота (марки х.ч.).

5. Дистиллированная вода.

**Ход работы:**

Навеску лимонной кислоты - 2г растворили в 6 мл H2O. В полученный раствор добавили навеску калия бромноватокислого - 0,2г и долили 0,7мл концентрированной серной кислоты. Затем внесли 0,04г перманганата калия и довели объем полученного раствора до 10мл дистиллированной водой. Тщательно перемешали до полного растворения реактивов.

Наблюдения:

Сразу после добавления KMnO4 раствор приобрёл фиолетовую окраску и начал «кипеть». Через 25с, при бурном кипении, цвет раствора стал меняться на коричневый. С течением реакции раствор постепенно светлеет - вплоть до светло-желтого цвета. Через 3мин 45с начинается резкое потемнение раствора (похоже на диффузию жидкости высокой плотности), и через 40с раствор снова становится полностью коричневым. Далее все повторяется с периодом 4,5мин - 5мин. Через довольно большой промежуток времени реакция начинает замедляться, затем и прекращается вовсе (раствор жёлтого цвета).

4.Заключение.

Каждый год в мире проводится несколько международных конференций по динамике нелинейных химических систем, а слова «BZ-reaction» (сокращение: реакции Белоусова-Жаботинского) звучат на десятках других конференций, посвященных проблемам физики, химии, биологии. Изучение реакции Белоусова-Жаботинского имеет значение не только теории активных сред. Эта реакция используется как модель для исследования грозного нарушения работы сердца – аритмии и фибрилляций. А в недавнее время были начаты эксперименты со светочувствительной модификацией этой реакции, когда динамика в этой системе зависит от интенсивности света. Оказалось, что такую реакцию можно использовать как вычислительную машину для хранения и обработки изображения. Светочувствительная модификация реакции Белоусова-Жаботинского может служить прототипом вычислительного комплекса, который возможно, придет на смену ЭВМ.

С другой стороны, колебательные химические реакции являются ярким примером самоорганизации в неживой природе, и в этом смысле имеют не только естественно-научное, но и философское значение.

5. Приложение.

**Рецепты некоторых колебательных реакций.**

Рецепт 1: Необходимо приготовить растворы перечисленных далее веществ из расчета их конечных концентраций: малоновая кислота 0,2М; бромат натрия 0,3М; серная кислота 0,3М; ферроин 0,005М. Ферроин можно заменить сульфатом двухвалентного марганца или трехвалентного церия, но при этом интенсивность окраски будет существенно слабее. Около 5 мл раствора всех компонентов нужно налить в чашку Петри так, чтобы толщина слоя жидкости была 0,5-1 мм. Через 3-8 мин (переходный период) можно наблюдать колебания и химические волны.

Рецепт 2: В плоскую прозрачную кювету слоями (1 мл) налить следующие растворы:

- KBrO3 (0,2 моль/л)

- малоновую кислоту (0,3 моль/л)

- ферроин (0,003 моль/л)

- H2SO4 (0,3 моль/л)

Кювету поставить на лист белой бумаги. Темп реакции можно изменить, добавляя щелочь или кислоту.

Рецепт 3: Необходимы растворы:

- лимонной кислоты (40г в 160 мл H2O)

- H2SO4 (1:3). А также навески:

- KBrO3 (16г)

- Ce2(SO4)3 (3-3,5г)

Раствор лимонной кислоты нагреть до 40°-50° С, затем высыпать навеску KBrO3. Стакан поставить на лист белой бумаги и внести навеску Ce2(SO4)3 и несколько мл H2SO4. Сразу начинает происходить чередование цветов: желтый → бесцветный → желтый, с периодом 1-2 мин.

Рецепт 4: Необходимы растворы:

- H2O2 (50мл 30%)

- KIO3 (7,17г в 50мл H2O)

- HClO4 (30мл разбавленного раствора)

- малоновая кислота (3г в 50мл H2O). И навески:

- MnSO4 (1г) и немного крахмала.

Все слить в один стакан (200-250мл), добавить навески, размешать стеклянной палочкой. Происходит чередование цвета: бесцветный → желтый →голубой.

6. Список литературы.

1. Алиев Р. , Шноль С. Э. «Колебательные химические реакции». Кинетика и катализ. 1998. № 3. С. 130-133.

2. Шноль С. Э. Знание – Сила. 1994. № 3. С. 62-71.

3. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.

4. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции / Пер. с англ. М.: Мир, 1986.

5. Дубнищева Т. Я. Концепции современного естествознания. Новосибирск: ЮКЭА, 1997, С. 683 – 697.

6. Концепции современного естествознания. Под ред. В. Н. Лавриненко, В. П. Ратникова, М.: ЮНИТИ-ДАНА, 1999, С. 78 - 87.