

## 6. Коливальні хімічні реакції

### *Коливальні хімічні реакції*

- клас складних реакцій окиснення органічних речовин за участю каталізатора, в яких окисно-відновний процес перебігає циклічно, тобто складається з багаторазових повторень.

Коливальні хімічні реакції були відкриті і науково обгрунтовані в 1951 році радянським вченим Б.П.Білоусовим



**Борис Петрович  
Білоусов.**

# Реакція Білоусова-Жаботинського

- Б.П. Білоусов працював над створенням простої хімічної моделі деяких стадій системи ключових біохімічних перетворень карбонових кислот у клітині і досліджував окиснення лимонної (або маленової) кислоти при її реакції з калій броматом (III) у розчині сульфатної кислоти. Для пришвидшення реакції він додав у розчин сіль церію. Церій – метал із змінним ступенем окиснення(3+ або 4+), тому він може бути каталізатором окисно-відновних перетворень. Реакція супроводжується виділенням бульбашок  $\text{CO}_2$ , і тому здається що вся реакційна суміш «кипить».
- І на фоні цього кипіння Б. П. Білоусов спостерігав дивовижну картину: колір розчину періодично змінювався – ставав то жовтим (сполуки  $\text{Ce}^{+4}$ ), то безбарвним ( $\text{Ce}^{+3}$ ).
- При додаванні до розчину комплексу ферум (II) з фенантроліном - «ферроїну» забарвлення почало періодично змінюватись від лілово-червоного до синього і в зворотньому напрямку.



# Реакція Білоусова-Жаботинського



$t = 0$



$t = 5s$



$t = 10s$



$t = 15s$



$t = 20s$



$t = 25s$



$t = 30s$



$t = 35s$



$t = 40s$



$t = 45s$

# Коливальні хімічні реакції: перше визнання



**Ілля Романович  
Пригожин**

В 1955 г. бельгійський фізик і фізикохімік, автор теорії термодинаміки необоротних процесів І.Р. Пригожин (Нобелівська премія в галузі хімії, 1977 р.) довів, що у відкритій системі поблизу стаціонарного стану, достатньо віддаленого від хімічної рівноваги, можливі хімічні коливання. Саме він звернув увагу наукової спільноти на праці Б.П.Білоусова. Внаслідок цього деякі коливальні гетерогенні хімічні реакції, відомі ще з XIX сторіччя, одержли широке визнання. Саме їх стали розглядати як аналоги ряду періодичних процесів, таких як «біологічний годинник».





# Реакція Білоусова-Жаботинського: перебіг перетворень

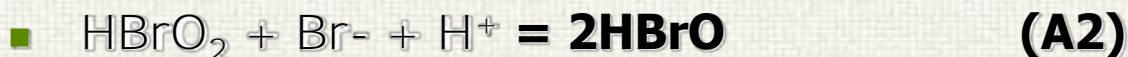
- Дослідження цієї реакції довело, що в проміжних стадіях можуть утворюватись до 40 різних сполук.
- в 1972 р. Р. Нойес і співробітники встановили, що реакція Білоусова-Жаботинського є наслідком перебігу, принаймні, десяти реакцій, які можна об'єднати в три групи - А, Б і В:
- **Реакції групи А** пов'язані з перетворенням бромвмісних сполук,
- **Реакції групи Б** – це реакції в системі за відсутності бромід-іона,
- **Реакції групи В** - відновлення  $\text{Ce(IV)}$  до  $\text{Ce(III)}$

# Реакція Білоусова-Жаботинського: перебіг перетворень групи А

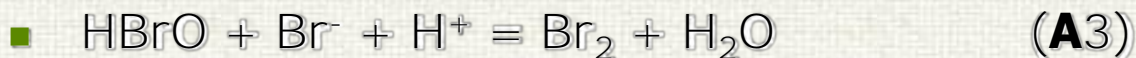
Спочатку бромат(V)-іон взаємодіє з бромід-іоном у присутності  $H^+$  з утворенням броматної (III) та броматної (I) кислот:



Далі броматна (III) кислота реагує з бромід-іоном до броматної(I)кислоти:



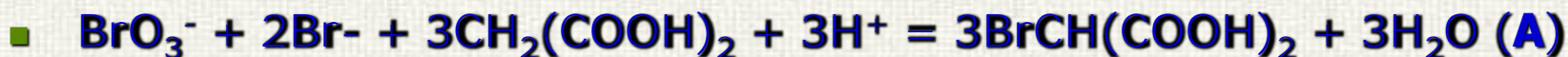
Броматна (I) кислота, в свою чергу, реагує з бромід-іоном, утворюється вільний бром:



Малонова кислота бромується вільним бромом:



Як результат цих реакцій малонова кислота бромується вільним бромом:



Хімічний сенс цієї групи реакцій подвійний: знищення бромід-іона і синтез броммалонової кислоти.



# Реакція Білоусова-Жаботинського: перетворення групи Б

Реакції групи Б можливі лише за відсутності (низька концентрація) бромід-іону. При взаємодії бромат(V)-іону з бромною (III) кислотою утворюється радикал  $\text{BrO}_2$ :



$\text{BrO}_2$  реагує з церієм (III), окиснює його до церію (IV), а сам відновлюється до бромної (III) кислоти:



Бромна (III) кислота розпадається на бромат(V)-іон і бромну (I) кислоту:



Бромна (I) кислота бромує малонову кислоту:

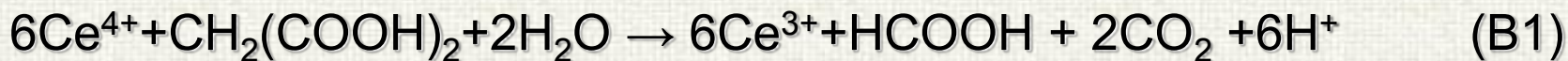


Внаслідок реакцій групи Б утворюється броммаленова кислота і церій(IV).

- Коливання концентрацій головних компонентів реакції – броматної (V) кислоти і феррина - в фазовому просторі реакції являють собою замкнену лінію (граничний цикл):
- $\text{BrO}_3^- + 4\text{Ce}^{3+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 4\text{Ce}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Б)

# Реакція Білоусова-Жаботинського: перетворення групи В

- Утворений в попередніх реакціях церій (IV) відновлюється до церій (III):

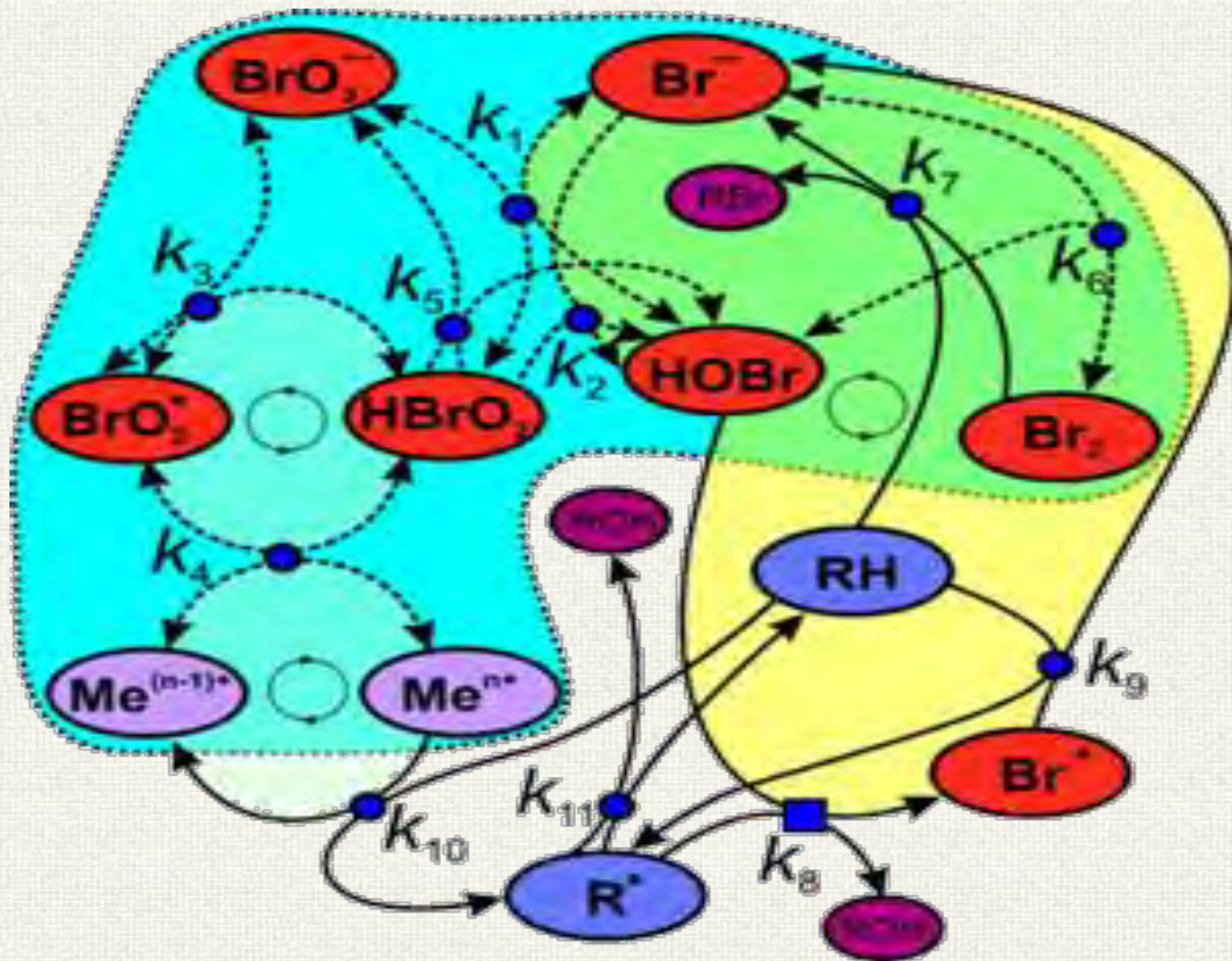


Хімічний сенс цієї групи реакцій: утворення бромід-іона відбувається тим інтенсивніше, чим вище концентрація броммалонової кислоти.

- Підвищення концентрації бромід-іона веде до припинення (різкого гальмування) окиснення церію (III) в церій (IV).



# Реакція Білоусова-Жаботинського: топологічна модель перетворень



# Реакція Білоусова-Жаботинського: чи порушена термодинаміка ?

- Коли Б.П.Білоусов зробив своє відкриття, періодичні зміни концентрації реагентів **виглядали порушенням законів термодинаміки**: як може реакція іти то в прямому, то в зворотному напрямку?
- Напрямок реакції визначається хімічним (термодинамічним) потенціалом - реакції відбуваються в напрямку більш імовірних станів, в напрямку зменшення вільної енергії системи. Коли реакція в даному напрямку завершується, це означає, що її потенціал вичерпаний, досягнуто термодинамічну рівновагу, і самодовільно, без витрат енергії, процес в зворотньому напрямку іти не може. А тут... реакція йде то в одному, то в іншому напрямку...Однак ніякого порушення законів в цій реакції не було. **Відбувались коливання – періодичні зміни – концентрацій проміжних продуктів, а не вихідних реагентів чи кінцевих продуктів.**  $\text{CO}_2$  не перетворюється в цій реакції на лимонну кислоту, це і неможливо. Доки система далека від рівноваги, в ній можуть відбуватись численні перетворення і детальні траєкторії системи від початкового стану до кінцевого можуть бути дуже складними. В останні роки цим проблемам приділяє увагу термодинаміка систем, далеких від рівноваги – **синергетика.**



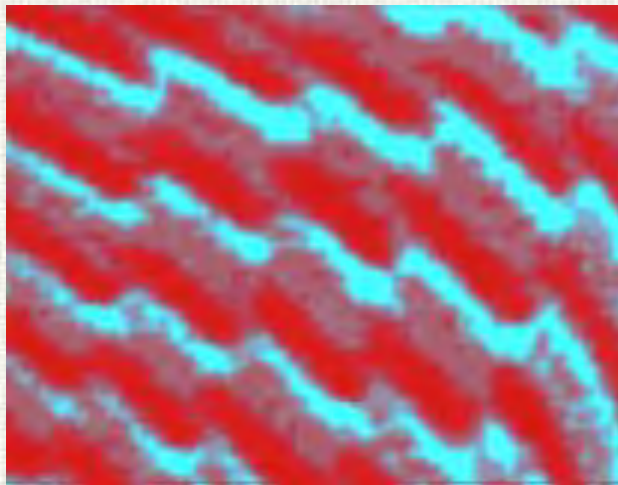
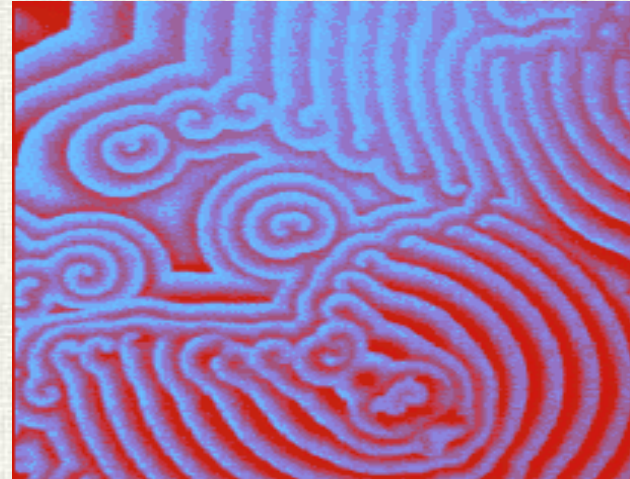
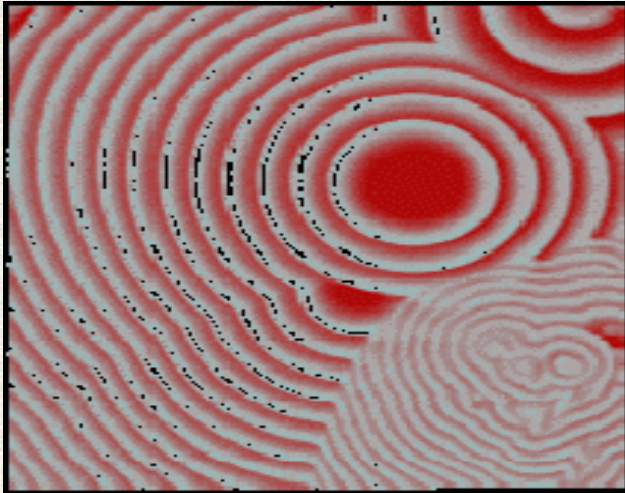
# Реакція Білоусова-Жаботинського

- У дослідження реакції Білоусова найбільший внесок зробив А.М.Жаботинський. Лимонну кислоту замінив малоновою, окиснення якої не супроводжувалось утворенням бульбашок  $\text{CO}_2$ , зміну кольору розчину без перешкод реєстрували фотоелектричними приладами. Виявилось, що ферроїн і без церію є каталізатором реакції.
- Ще Б. П. Білоусов помітив цікаву особливість своєї реакції: без перемішування зміна забарвлення в розчині відбувається хвилями. Розповсюдження хімічних коливань в просторі стало особливо наочним, коли в 1970 р. А. М. Жаботинський розташував реакційну суміш тонким шаром в чашці Петрі. Утворились чудернацькі фігури - концентричні кола, спірали, «вихорі», які поширювались зі швидкістю до 1 мм/хв. Хімічні звилі мають ряд незвичних властивостей - при зіткненні вони гасяться і не можуть проходити одна крізь одну.



**Анатолій  
Маркович  
Жаботинський**

# Реакція Білоусова-Жаботинського: концентраційні хвилі на площині





# Вчені, що зробили внесок в розвиток хімічної кінетики



**Якоб Вант-Гофф**

перший лауреат нобелівської премії з хімії (1901 р), якої удостоєний був за ряд відкриттів, одне з яких носить його ім'я)



**Сванте Арреніус**

лауреат нобелівської премії за відкриття в області розчинів, відкрив залежність миттєвої швидкості реакції від температури



**Петер Вааге**

один із основоположників закону діючих мас



**Микола Миколайович Семенов**

лауреат Нобелівської премії з хімії "за дослідження в області механізму хімічних реакцій", 1956

