

Авторы:

Носова Мария Анатольевна

ученица 11 класса

Левшина Анастасия Вячеславовна

ученица 11 класса

Руководитель:

Левшина Светлана Владиславовна

учитель химии

ГБОУ лицей №393

Кировского района Санкт-Петербурга

г. Санкт-Петербург

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Аннотация: в данной статье рассматривается история открытия и исследования колебательных реакций. Колебательным химическим реакциям суждено было сыграть важную мировоззренческую роль. Эти реакции (в первую очередь реакция Белоусова-Жаботинского) стали примерами сложных систем, на которых сосредоточено современное естествознание, поскольку подобные процессы достаточно распространены в окружающем мире. Колебательные реакции относят к каталитическим окислительно-восстановительным процессам. Изучение особенностей окислительно-восстановительных процессов, происходящих в колебательных реакциях, легло в основу данного исследования.

Ключевые слова: колебательные реакции, окислительно-восстановительные процессы.

DOI: 10.21661/r-112420

В школьном курсе химии рассматривается классификация химических реакций по разным основаниям с привлечением примеров из неорганической и органической химии. Однако многие сложные, но практически важные процессы,

остаются за рамками школьной программы. У нас вызвали интерес колебательные реакции.

Примерно с середины XIX в. в науке накапливаются факты о колебательных реакциях. Их исследованием занимались параллельно зарубежные и отечественные ученые. Современная история исследований колебательных реакций в жидкой фазе началась в 1951 году, когда Б.П. Белоусов открыл и подробно изучил колебания концентраций окисленной и восстановленной форм церия в реакции взаимодействия лимонной кислоты с броматом, катализируемой ионами церия. Эта работа была продолжена А.М. Жаботинским, который получил колебания при использовании в качестве восстановителя малоновой и яблочной кислот. Впоследствии эту классическую колебательную реакцию стали называть реакцией Белоусова-Жаботинского [3].

После открытия и изучения колебательных реакций учеными было установлено, что подобные процессы достаточно распространены. В результате была разработана общая теория колебательных процессов. В основном работы исследователей колебательных реакций относятся к области химической кинетики. В настоящее время кинетика колебательных реакций – бурно развивающаяся отрасль знаний, возникшая на стыке химии, биологии, медицины, физики и математики. Учеными разработаны математические модели колебательных реакций. Представления теории колебательных процессов могут использоваться во многих областях биологии (биохимии, биофизике, учении о биоритмах, изучении динамики популяций, миграции организмов), экологии и социальных процессах (изменение народонаселения, развитие экономики). Обнаружено, что колебательные реакции определяют протекание некоторых важнейших биологических процессов: генерации нервных импульсов и механизма мышечного сокращения. В основе многих процессов химического промышленного синтеза лежат колебательные реакции [2].

Изучение литературы по теме исследования показало, что исследований в области теории колебательных реакций много. Но исследователи уделяют недостаточно внимания особенностям окислительно-восстановительных процессов,

лежащих в основе колебательных реакций. Этот тезис стал проблемой нашего исследования.

Колебательные реакции – это реакции окисления органических веществ с участием катализатора, обладающего окислительно-восстановительными свойствами. Этот процесс протекает циклично, т. к. состоит из многократных повторений. Колебательными называются реакции, в ходе которых концентрации промежуточных соединений и скорость реакции испытывают колебания [4].

Колебательные реакции состоят, как правило, из двух стадий. Необходимые условия, обеспечивающие возможность протекания таких реакций, состоят в следующем:

- а) скорость первой стадии должна заметно превышать скорость второй стадии;
- б) на второй стадии должно возникать соединение, тормозящее протекание первой стадии (ингибитор) [1].

Подобную реакцию можно наблюдать при смешении водных растворов соли церия (III) (например, сульфат церия), бромата калия $KBrO_3$ и броммалоновой кислоты $HO(O)C-CH(Br)-C(O)OH$ в кислой среде.

На первой стадии ион трехвалентного церия (возникший при диссоциации соли церия) восстанавливается бромат-анионом (его поставляет бромат калия): $10Ce^{3+} + 2BrO_3^- + 12H^+ = 10Ce^{4+} + Br_2 + 6H_2O$ (I). При этом ион Ce^{3+} окисляется до Ce^{4+} , что внешне заметно по изменению окраски реакционного раствора – ионы Ce^{3+} в водном растворе бесцветны, а Ce^{4+} имеют желтую окраску.

На следующей стадии образовавшийся ион Ce^{4+} реагирует с броммалоновой кислотой, окисляя ее: $4Ce^{4+} + HO(O)C-CH(Br)-C(O)OH + 2H_2O = 4Ce^{3+} + HC(O)OH + 2CO_2 + 5H^+ + Br^-$ (II). При этом церий вновь становится ионом Ce^{3+} 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.

Своеобразие этой реакции состоит в том, что на стадии II в качестве побочного продукта возникает бром-анион Br^- . Он ингибитирует, 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^{4+} , 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: реакционная масса мгновенно желтеет, а затем медленно обесцвечивается (ионы Ce^{3+} в водном растворе бесцветны, а Ce^{4+} имеют желтую окраску). 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 [5].

Практической частью нашего исследования стал химический опыт, методика проведения которого основана на реакции Белоусова-Жаботинского: колебания концентраций окисленной и восстановленной форм церия в реакции взаимодействия лимонной кислоты с броматом, катализируемой ионами церия.

При проведении эксперимента были внесены некоторые изменения: в качестве катализатора использовались соединения марганца.

Для проведения опыта использовались реагенты: сульфат марганца (II) MnSO_4 , бромат калия KBrO_3 , H_2SO_4 (концентрированная), лимонная кислота, дистиллированная вода.

В ходе работы нами были сделаны следующие наблюдения.

В раствор лимонной кислоты добавили бромат калия, подкислили концентрированной серной кислотой, затем в полученный раствор внесли катализатор и тщательно перемешали до полного растворения реагентов. Сразу начинаются

колебания. Цвет раствора меняется от светло-желтого до коричневого и в обратном порядке. Все повторяется с периодом около нескольких минут. Коричневый цвет раствора обусловлен появлением в растворе ионов Mn^{3+} в результате процесса окисления ионов Mn^{2+} (восстановитель) броматом: $6Mn^{2+} + 6H^+ + BrO_3^- = 6Mn^{3+} + Br^- + 3H_2O$. Обесцвечивание раствора происходит вследствие восстановления ионов Mn^{3+} лимонной кислотой (восстановитель): $(HOOC)C(OH)(CH_2COOH)_2 + 2Mn^{3+} \rightarrow C(O)(CH_2COOH)_2 + 2Mn^{2+} + CO_2 + 2H^+$. Реакция протекает до полного израсходования одного из реагентов.

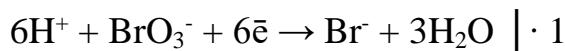
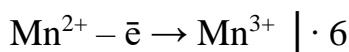
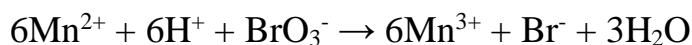
Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Стадия	Период времени, мин	Цвет раствора	Период колебаний
1	0	коричневый	4,5–5 мин
2	5	светло-желтый	
3	4,5	коричневый	

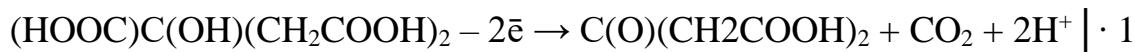
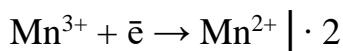
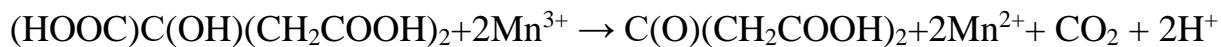
Рассмотрим подробнее протекающие процессы, обращая внимание на окисительно-восстановительную сущность явления.

Коричневый цвет раствора обусловлен появлением в растворе ионов Mn^{3+} в результате процесса окисления ионов Mn^{2+} броматом:



Mn^{2+} – восстановитель, BrO_3^- – окислитель.

Обесцвечивание раствора происходит вследствие восстановления ионов Mn^{3+} лимонной кислотой (восстановитель):



$(HOOC)C(OH)(CH_2COOH)_2$ – восстановитель, Mn^{3+} – окислитель.

Реакция протекает до полного израсходования одного из реагентов – лимонной кислоты и (или) бромата калия.

Проведенный эксперимент позволил выделить общие характеристики окислительно-восстановительных процессов, лежащих в основе колебательных реакций. Восстановитель должен легко окисляться окисленной формой катализатора и не должен реагировать непосредственно с броматом; необходимо, чтобы восстановитель легко бромировался и бромпроизводные достаточно легко разлагались, выделяя Br^- . Этим требованиям соответствуют вещества с активной метиленовой группой $-\text{CH}_2-$: малоновая кислота, лимонная кислота и др. Бромат используется как незаменимый окислитель в этих реакциях, поскольку сходных с ним по скорости окисления реагентов не обнаружено. В качестве катализатора могут быть использованы вещества, содержащие ионы переменной валентности, близкие к ионам церия по окислительно-восстановительной природе: соединения марганца, железа и др.

Список литературы

1. Левицкий М. Колебательные реакции [Текст] / М. Левицкий // Универсальная научно-популярная онлайн-энциклопедия [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/kolebatelnie_reaktsii.html (дата обращения: 31.01.16).
2. Печёнкин А.А. Мировоззренческое значение колебательных химических реакций / А.А. Печёнкин // Вестник Московского государственного университета. Серия 7: Философия. – 2006. – №6. – С. 20–35.
3. Реакция Белоусова-Жаботинского [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://school-collection.lyceum62.ru/bumi/storage/autoindex/3c8de8ae-d80aed3e-9e4f-2ae71b94d25a/00149192267976777/00149192267976777.htm> (дата обращения: 31.01.16).
4. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 2: Даффа – Меди / Редкол.: И.Л. Кунянц (гл. ред.) [и др.]. – М.: Сов. энцикл., 1990. – С. 847–851.
5. «Химический маятник» – реакция Белоусова-Жаботинского [Электронный ресурс] – Режим доступа:

<http://sota.ee/forum/index.php?PHPSESSID=jic5j06alimheubtu444okroq2&topic=625.0> (дата обращения: 07.01.2016)