

## OSCILLATING REACTIONS IN CHEMISTRY

S. P. MUSHTAKOVA

*The current state of the studies of oscillating chemical reactions is considered. Several aspects of their use in different fields and the mechanism of the origin of such a complicated phenomenon as concentration oscillations of chemical compounds during the Belousov–Zhabotinsky reaction are described.*

**Рассмотрены современное состояние проблемы колебательных химических реакций, некоторые аспекты их использования в различных областях науки, механизмы возникновения такого сложного явления, как колебания концентраций химических соединений в ходе реакции Белоусова–Жаботинского.**

© Муштакова С.П., 1997

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИИ

С. П. МУШТАКОВА

Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского

Впервые колебательную химическую реакцию, проявляющуюся в виде периодических вспышек при окислении паров фосфора, наблюдал Роберт Бойль в конце XVII века. Эти повторяющиеся вспышки затем неоднократно описывали многие исследователи. В XIX веке были обнаружены и другие колебательные реакции. Однако они не привлекли особого внимания, поскольку химическая кинетика как наука еще не существовала и никто не имел представления о том, как должна идти химическая реакция. Лишь во второй половине XIX века возникли термодинамика и химическая кинетика, положившие начало специфическому интересу к колебательным реакциям и методам их анализа.

Предсказания возможности колебаний в химических системах делались начиная с 1910 года на основе анализа системы дифференциальных уравнений в работах А. Лотки, однако первые математические модели соответствовали неосуществимым и невозможным химическим реакциям. К тому же все попытки экспериментально обнаружить колебательные реакции долгое время не давали положительных результатов.

В 1921 году У. Брей опубликовал статью, в которой достаточно подробно описана первая колебательная жидкофазная реакция разложения пероксида водорода, катализируемая иодатом. Хотя эксперимент осложнялся выделением кислорода, Брей осознал связь между своим открытием и прогнозом Лотки. Однако его работа не вызывала интереса в течение примерно 40 лет. Одна из причин такого безразличия — довольно низкий уровень развития методов исследования механизмов сложных химических реакций. Другой причиной было широко распространенное мнение, что второй закон термодинамики запрещает такие колебания даже вдали от равновесия. Фактически большинство химиков считали, что колебания концентрации в закрытых гомогенных системах невозможны, иначе говоря, чисто химических колебаний не бывает.

Современная история исследований колебательных химических реакций в жидкой фазе началась в 1951 году, когда Б.П. Белоусов открыл колебания концентраций окисленной и восстановительной форм церия в реакции взаимодействия лимонной кислоты с броматом, катализируемой ионами церия. Раствор регулярно менял свою окраску от бесцветной к желтой (обусловленной наличием  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ),

затем снова к бесцветной ( $\text{Ce}^{\text{III}}$ ) и т.д. Белоусов провел достаточно подробное исследование этой реакции и, в частности, показал, что период колебаний сильно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры. Реакция была удобна для лабораторных исследований. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период находился в пределах 10–100 с, совпадая с естественным масштабом времени человека-наблюдателя.

В то время как химики, к которым присоединились и биохимики, дружно отвергали химические колебания, последние продолжали привлекать внимание математиков и физиков, интересовавшихся биологией. В 1952 году появилась статья А.М. Тьюринга “Химические основы морфогенеза”, в которой он показал, что сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, где области высоких и низких концентраций чередуются.

Всем, кто давал себе труд немного поразмыслить, становилось ясно, что второй закон термодинамики не нарушается в живых системах и не мешает их сложному поведению и эволюции. Но для существования жизни или любой ее физической или химической модели необходимо, чтобы система достаточно долго находилась вдали от термодинамического равновесия. И гомогенные химические системы оказались удобной моделью для того, чтобы перейти от общих рассуждений к конкретному анализу.

В 1955 году Илья Романович Пригожин, бельгийский физик и физикохимик, лауреат Нобелевской премии 1977 года за работы по термодинамике необратимых процессов, показал, что в открытой системе химические колебания возможны около стационарного состояния, достаточно удаленного от термодинамического равновесия; колеблется только величина скорости производства энтропии, а ее знак всегда остается положительным. В работах И.Р. Пригожина и его сотрудников было показано, что колебательные химические реакции не только возможны, но и вероятны. Старая парадигма, утверждающая, что Природа запрещает колебательные реакции, сменилась новой, в которой они рассматриваются как интересная и фундаментально важная область науки. С этих работ начался современный этап исследований колебательных химических реакций.

В конце 1961 года работа Б.П. Белоусова была продолжена А.М. Жаботинским, который получил колебания при использовании в качестве восстановителя в реакции Белоусова не только лимонной, но и малоновой, а также яблочной кислот. А.М. Жаботинский провел подробные исследования колебаний в системе с малоновой кислотой, которая оказалась более удобным восстановителем, так как протекание реакции не осложнялось газовыделением.

Новость об этой изумительной реакции обошла весь мир, и в нескольких лабораториях (в СССР, США и Западной Европе) стали интенсивно изучать реакцию, которая сейчас широко известна под названием “реакция Белоусова–Жаботинского” (БЖ). Колебательные реакции наконец-то вошли в химические лаборатории.

Впоследствии Жаботинским было показано, что автоколебательная реакция может осуществляться и в том случае, когда лимонная кислота заменена малоновой или любой другой дикарбоновой кислотой с активной метиленовой группировкой, а каталитическая редокс-пара  $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})$  заменена парой  $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$  или ферроин/ферриин.

Например, при взаимодействии  $\text{Ce}^{4+}$  с малоновой кислотой в присутствии бромат-иона раствор периодически окрашивается то в вишнево-красный цвет, то становится бесцветным. Такие химические часы будут тикать до тех пор, пока в системе есть бромат и малоновая кислота. Временная периодичность может быть переведена и в пространственную. Капля реактива, нанесенная на подложку из желатина или агар-агара, за счет диффузии рисует великолепные кольца, а две капли создают настоящую интерференционную картину.

Филд и Нойес из Орегона разработали модель химической реакции, основанную на механизме реакции БЖ. Следуя традиции, согласно которой более ранняя модель, предложенная Пригожиным и Лефевром в 1968 году в Брюсселе, называется брюсселятором, эта модель была названа орегонатором по ассоциации с географическим местом, где эти модели были созданы. На основании таких моделей (отметим, что орегонатор в математическом отношении представляет собой более сложную модель, чем брюсселятор) были объяснены практически все специфические особенности колебательной химической реакции БЖ.

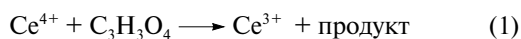
Следовательно, химическую реакцию можно описать некоторой системой уравнений, решения которой должны согласоваться с экспериментально наблюдаемым поведением данной химической системы. Кроме того, если некоторые решения будут описывать не наблюдавшееся поведение системы, разумно поставить эксперимент так, чтобы получить предсказываемое моделью поведение системы и тем самым возможно подтвердить правильность математической модели реакции. Динамические системы, такие, как химические реакции, моделируются дифференциальными уравнениями. Состояние химического равновесия представляет собой устойчивые особые точки, соответствующие решениям системы дифференциальных уравнений, моделирующих реакцию. Кроме решений, описывающих устойчивые состояния, могут быть и решения периодические, которые соответствуют только некоторым из наблюдаемых колебаний.

Колебательные реакции представляют собой циклические процессы. Циклическим называют процесс, который складывается из многократных повторений одного и того же превращения. На молекулярном уровне цикличность лежит в основе протекания обширного класса химических процессов, в том числе и каталитических. Наиболее точное и общепринятое сейчас определение катализа дано академиком Г.К. Боресковым: “Катализом называется ускорение химических реакций в присутствии определенных веществ, многократно химически взаимодействующих с реагентами (исходными веществами), но не входящих в состав продуктов реакции”. Циклический характер каталитических реакций отражен в этом определении: катализатор многократно взаимодействует с реагентами. В качестве примера можно привести каталитическое действие ионов  $\Gamma$  на реакцию между тиосульфат-ионами  $S_2O_3^{2-}$  и пероксидом водорода  $H_2O_2$ , обусловленное взаимодействием  $H_2O_2$  с  $\Gamma$ .

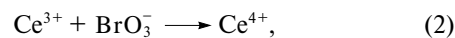
Каталитическое действие на реакцию может оказывать какой-либо из ее продуктов. Такое явление получило название автокатализа. Характерная особенность автокаталитической реакции состоит в том, что она идет при переменной возрастающей в ходе реакции концентрации катализатора. Поэтому скорость автокаталитической реакции в начальный период возрастает и лишь на более глубоких стадиях превращения в результате убыли концентрации исходных веществ рост скорости сменяется падением. Примером автокаталитической реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. Эта реакция протекает по сложному механизму, лимитирующей стадией которого является взаимодействие  $MnO_4^-$  с ионом  $Mn^{2+}$  с образованием  $Mn^{3+}$ . Образовавшийся ион  $Mn^{3+}$  далее окисляет  $H_2C_2O_4$  с образованием  $CO_2$  и  $Mn^{2+}$ .

Скорость автокаталитических процессов по мере расходования реагентов не уменьшается, а возрастает без какого-либо противоречия с законом действующих масс. Механизм реакций таков, что их промежуточные или конечные продукты оказывают ускоряющее влияние на процесс. Поэтому скорость их вначале исчезающе мала, но затем растет вместе с ростом концентрации продуктов реакции. По современной терминологии такие процессы относятся к процессам с положительной обратной связью. Известны процессы и с отрицательной обратной связью. Так, например, если промежуточный или конечный продукт многостадийной окажется ее ингибитором, будет наблюдаться самоторможение реакции — скорость ее будет уменьшаться быстрее, чем падает концентрация исходных реагентов.

В реакции Белоусова–Жаботинского при взаимодействии ионов  $Ce^{4+}$  с малоновой кислотой происходит их восстановление:



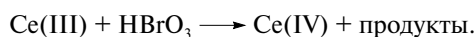
Образующийся в ходе реакции  $Ce^{3+}$  должен затем вступить в реакцию с бромат-ионом:



приводящую к стационарному распределению церия между степенями окисления. Однако реакция (2) относится к автокаталитическим, и в ней самоускоряющемуся протеканию предшествует период индукции, то есть реакция включается не сразу. Поэтому за время периода индукции практически все ионы  $Ce^{4+}$  переходят в  $Ce^{3+}$ . При этом окраска раствора, обусловленная поглощением света в видимой области спектра комплексом  $Ce^{4+}$  с малоновой кислотой, исчезает. По завершении периода индукции происходит самоускоряющийся быстрый переход ионов  $Ce^{3+}$  в  $Ce^{4+}$  и раствор окрашивается вновь.

Периодический характер процесса (предполагается, что в исходной системе содержится некоторое количество  $Ce^{4+}$ ) можно объяснить следующим образом. В результате реакции (1):

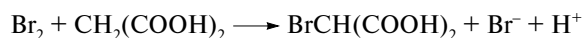
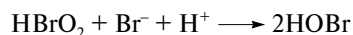
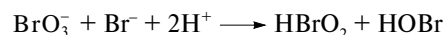
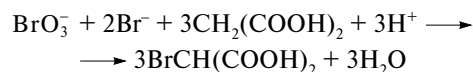
$Ce(IV)$  + малоновая кислота  $\longrightarrow$   $Ce(III)$  + продукт образуются бромид-ионы, замедляющие реакцию (2):



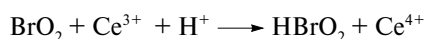
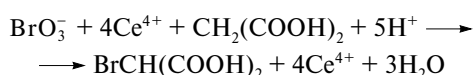
Однако концентрация бромидов в системе зависит от скорости реакции, в которой бромид расходуется за счет взаимодействия с броматом ( $BrO_3^- + Br^- \longrightarrow Br_2$ ). Если концентрация бромидов достаточно высока, то реакция (2) прекращается, так как  $Ce(IV)$  не регенерируется при окислении  $Ce(III)$  броматом, и в результате каталитический цикл прерывается. Когда концентрация  $Ce(IV)$ , уменьшающаяся в результате реакции (1), достигает минимально возможного значения, концентрация  $Br^-$  начинает резко уменьшаться. Тогда реакция (2) заметно ускоряется и концентрация  $Ce(IV)$  растет до некоторого значения, при котором концентрация бромидов начинает быстро увеличиваться, замедляя тем самым реакцию (2). Затем весь цикл повторяется.

В целом механизм реакции Белоусова–Жаботинского может быть описан следующим набором уравнений:

### Процесс А



### Процесс Б



Кроме приведенных идут также реакции:



Процесс Б идет при практически полном отсутствии бромид-ионов.

Следует отметить, что системы бромат–малоновая кислота–церий охарактеризованы количественно в отличие от других броматных систем, для которых исследователи ограничиваются лишь констатацией факта существования колебательных реакций. Отметим, что математическое описание этих процессов оказалось достаточно сложным. Не случайно теоретические работы по колебательным реакциям продолжают выходить и по сей день, хотя соответствующий математический аппарат был развит еще в прошлом столетии. Математическое моделирование привело к неожиданным результатам. Оказалось, что одна из простейших химических схем, описывающих колебания в системе двух последовательных автокаталитических реакций, математически тождественна уравнениям, которые В. Вольтерра в начале 30-х годов использовал для описания экологических процессов.

В качестве примера воспользуемся двумя взаимодействующими системами, одна из которых черпает необходимую ей для развития энергию, вещество или другие компоненты из другой (химический аналог – колебательная реакция). Такая задача называется задачей о хищниках и жертвах. Для наглядности представим, что в некоторой ограниченной среде обитают волки и зайцы. В данной экологической системе растет трава, которой питаются зайцы, в свою очередь являющиеся пищей для волков. Как известно, если иметь любую совокупность живых существ, то при благоприятных условиях их популяция будет увеличиваться неограниченно. На самом деле внешние факторы, например недостаток энергии или пищи, такой процесс разрастания ограничивают. Как же это происходит на примере волков и зайцев?

Представим, что до определенного момента взаимодействие двух подсистем, то есть популяций волков и зайцев, было сбалансированным: зайцев (с

учетом их естественного пополнения) как раз хватало, чтобы прокормить определенное число волков. Затем в момент, принимаемый за нуль отсчета времени, из-за какой-то флуктуации число зайцев возросло. Это увеличило количество пищи для волков и, стало быть, их число. Возникла флуктуация численности волков. Причем количество волков и зайцев будет меняться во времени периодически около некоторого среднего (равновесного) значения. Сытые волки начинают усиленно размножаться, давая новое потомство, которое на обильной пище быстро взрослеет и дает новый приплод. Складывается ситуация, когда зайчатник уже не в состоянии прокормить всех волков – численность зайцев начинает падать, а волков (до поры) продолжает расти. Наконец, экосистема перенаселена волками, а зайцам место чуть ли не в Красной книге. Не будем спешить с выводами. Став экологической редкостью, зайцы становятся трудной добычей для волков. Экосистема вступает в следующую фазу: численность зайцев уже упала до минимального уровня, при котором они практически неуловимы для волков. Поголовье последних, пройдя через максимум, начинает сокращаться, и это сокращение продолжается до тех пор, пока не будет достигнут уровень, который в состоянии прокормить зайцы при своей минимальной численности. Теперь, когда численность волков достигла минимума, некому охотиться и за зайцами. Зайцы начинают плодиться, а скудному волчьему поголовью за ними уже не уследить. Численность зайцев в короткий срок достигнет уровня, который в состоянии прокормить трава. Вновь возникает изобилие зайцев.

Аналогично рассмотренной экосистеме в реакции Белоусова–Жаботинского колебания возникли из-за существенно различных постоянных времени подсистем, составляющих систему. Будь период размножения волков покорооче, а зайцев – подлиннее, волки не выпустили бы из-под контроля численность популяции зайцев. Система монотонно отрегулировалась бы к состоянию равновесия. Не случайно в большинстве химических систем колебания имеют асимметричную форму и быстрое нарастание чередуется с медленным спадом или наоборот. В системах с сопоставимыми частотами (то есть постоянными времени) затухание слишком велико и обычно наблюдается не больше двух–трех циклов.

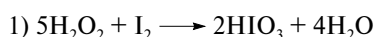
Известно уже достаточно большое число химических реакций, в которых наблюдаются колебательные изменения концентрации реагентов: это катализируемые броматные осцилляторы (реакция Белоусова–Жаботинского); некатализируемые броматные осцилляторы; осцилляторы на основе хлорит-ионов; иодатные и пероксидные осцилляторы и т.д.

Определенный интерес представляют гомогенные колебательные химические реакции с участием пероксида водорода – реакции Брея–Либавски и

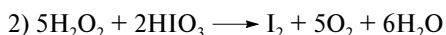


Бриггса–Раушера, основанные на проявлении двойственной роли  $\text{H}_2\text{O}_2$  как окислителя и восстановителя.

Разложение пероксида водорода, катализируемое иодатом (реакция Брея–Либавски), осуществляется следующим образом:



(окисление иода до иодноватой кислоты пероксидом водорода),



(восстановление иодноватой кислоты до иода пероксидом водорода).

Хотя эти реакции были впервые описаны Оже, только Брей в 1921 году удалось обнаружить в данной системе колебания, имеющие в условиях эксперимента затухающий характер.

Реакция (1) автокаталитическая и протекает с высокой скоростью; скорость реакции (2) относительно невелика. Почти полвека продолжались попытки опровергнуть открытые Бреем периодические изменения в процессе взаимодействия иодат-пероксид водорода. Однако в 1967 году было подтверждено наличие колебаний в этой реакции и предложена математическая модель, описывающая колебания, подобные экспериментально наблюдаемым. Иодными часами была названа реакция, открытая Бриггсом и Раушером в 1973 году. Эта реакция похожа на реакцию Брея иодат-пероксид водорода, кроме того, включает некоторые элементы реакции Белоусова. В состав реакционной системы входят  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HClO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ , крахмал. В процессе этой реакции периодически изменяются концентрации иода  $\text{I}_2$  и иодид-ионов  $\text{I}^-$ .

Рассмотренные выше системы представляют собой гомогенные реакции. К гетерогенным колебательным процессам относят реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$ , окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ .

Обобщим теперь все сказанное и дадим определение колебательных реакций: *колебательные реакции — это периодические процессы, характеризующиеся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращения. Наблюдаются такие процессы в газовой и жидкой фазах и особенно часто на границе раздела этих фаз с твердой фазой. Колебательными чаще всего бывают редокс-реакции, а также реакции, сопровождающиеся появлением новой фазы вещества. Причиной возникновения колебаний концентрации является наличие обратных связей между отдельными стадиями сложной реакции: положительных и отрицательных.*

Рассмотрим перспективы возможного применения колебательных химических процессов. Отличительной особенностью таких режимов, отмечен-

ной еще в конце прошлого века Пуанкаре, является их высокая чувствительность к малейшим внешним возмущениям. Чувствительность химической реакции к незначительным изменениям условий проведения эксперимента отмечена в реакции Белоусова–Жаботинского. Так, было показано, что переходы между различными режимами могут осуществляться за счет изменения концентрации микропримесей, содержащихся в малоновой кислоте. Проведение исследований в этой области открывает огромные перспективы по созданию принципиально новых методик анализа микроколичеств веществ.

Количественной основой для аналитического определения различных микропримесей (и слабых внешних воздействий) может быть зависимость частоты (периода) колебаний от концентрации реагентов или катализатора. Поскольку измерение частоты колебаний — одна из наиболее простых и точно выполняемых операций, то автоколебательные химические реакции можно использовать в аналитических целях. При проведении такого анализа необходима стабилизация температуры и других параметров, влияющих на скорость химической реакции. Вместе с тем период колебаний можно измерить значительно проще и с меньшими погрешностями, чем скорость реакции. Так, колебательная реакция окисления малоновой кислоты броматом, катализируемая ионами церия (IV) использована для определения бромата (чувствительность метода 170 мкг/мл) и малоновой кислоты (чувствительность 300 мкг/мл). При меньших концентрациях колебания не возникают.

Частота пропорциональна также концентрации первичного катализатора  $\text{Ce(IV)}$ , хотя этот каталитический эффект недостаточно велик, чтобы его можно было использовать для определения церия. Кроме того, частота колебаний такой реакции увеличивается в присутствии вторичных катализаторов —  $\text{Ru(III)}$  и  $\text{Ru(IV)}$ , и их можно определять при концентрациях ниже 0,01 мкг/мл с относительным стандартным отклонением  $3 \cdot 10^{-4}$  на фоне малых количеств  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$  или  $\text{Ir}$ .

Детальное изучение взаимодействия колебаний, распространяющихся от двух пространственно удаленных центров, помогло разобраться в различных видах аритмий, возникающих в сердечной мышце. В настоящее время кинетика колебательных реакций — бурно развивающаяся отрасль знаний, возникшая на стыке химии, биологии, медицины, физики, математики. В настоящее время показано, что хаотические режимы наблюдаются во многих областях биологии (в биохимии, биофизике, учении о биоритмах, при изучении динамики популяций, миграции организмов и т.д.), экологии и в самом широком понимании этого понятия некоторых социальных процессах (изменение народонаселения, развитие экономики). Во многих случаях сравнительно простые динамические химические системы

со строго контролируемые концентрационными изменениями исходных и промежуточных химических веществ могут оказаться весьма подходящими функциональными моделями при изучении хаотических процессов в других областях знаний (науке о Земле и других планетах, физике твердого тела, ядерной физике и физике элементарных частиц, инженерной механике и т.д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Жаботинский А.М.* Концентрационные колебания. М.: Наука, 1974.
2. *Пурмаль А.П., Слободецкая Е.М., Травин С.О.* Как превращаются вещества. М.: Наука, 1984.

3. *Гарел Д., Гарел О.* Колебательные химические реакции. М.: Мир, 1986.

4. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера. М.: Мир, 1988.

5. *Баблюяц А.* Молекулы, динамика и жизнь. М.: Мир, 1990.

\* \* \*

Светлана Петровна Муштакова, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Область научных интересов: квантовая химия, катализ в аналитической химии. Автор более 220 научных работ, двух монографий, семи учебных пособий.