



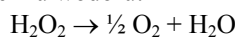
## Reakcje oscylacyjne

*Ewa Gudowska-Nowak*

*Instytut Fizyki UJ*

W przyrodzie bardzo często obserwujemy rozmaite procesy oscylacyjne. Znane są one zarówno w fizyce i astronomii, jak i biologii czy chemii. Jeszcze kilkadziesiąt lat temu spostrzeżenia dotyczące oscylacji w układach chemicznych miały charakter przypadkowy, a ich autorzy narażeni byli na zarzut niestarannego i nie dość dokładnego prowadzenia doświadczeń. Źródłem nieporozumienia były „klasyczne” poglądy na przebieg reakcji chemicznych, sformułowane w XIX wieku przez Clausiusa. Według ówczesnych teorii, układ pozbawiony dopływu materii i energii z otoczenia powinien w sposób gładki zmierzać do stanu równowagi ze wzrastającą w miarę postępu reakcji chemicznej entropią. Periodyczna zmiana własności układu, wskazująca na okresowy wzrost uporządkowania pewnych reagentów, wydawała się zatem zaprzeczeniem drugiej zasady termodynamiki.

W roku 1921 William Bray (USA) badał stężenie jodanu  $\text{IO}_3^-$  podczas reakcji katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru:



Zaobserwował periodyczne zmiany stężenia katalizatora podczas biegu reakcji. Prace Braya uznano za artefakty. 30 lat później Borys Pawłowicz Bielousow napisał manuskrypt pracy dotyczącej badań reakcji kwasu cytrynowego z bromianem potasu w obecności soli ceru. Manuskrypt powędrował do redakcji jednego z czasopism chemicznych, gdzie został odrzucony z uwagą recenzenta, że opisane zjawiska chemiczne „są niemożliwe”. W tym czasie chemia fizyczna powoli dorastała już do zrozumienia na gruncie termodynamiki nierównowagowej fenomenu reakcji oscylacyjnych. Ilija Prigogine (laureat Nagrody Nobla z 1978 roku) z Université Libre w Brukseli wykazał, że klasyczna termodynamika (a więc to, co postulował Clausius) wymaga nie tylko braku wymiany materii i energii z otoczeniem, ale i bliskości stanu równowagi. W układach dalekich od tego stanu można zaobserwować tzw. struktury dyssypatywne – są to np. oscylacje pośrednich produktów reakcji. Natomiast stężenia substratów i produktów końcowych nie oscylują, zmierzając ku stanowi równowagi. Systematyczne badania nad reakcją odkrytą przez Bielousowa podjął w latach sześćdziesiątych Anatol Żabotyński. Określił on dokładnie warunki, w jakich reakcja ta może przebiegać, między innymi dowiódł wpływu stężeń substratów na charakter drgań (4). Dokładny opis reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego (nazwa reakcji przyjęła się w uznaniu zasług obydwu tych uczonych w jej odkryciu i badaniu), wyjaśniający mechanizm reakcji

w świetle podanej sekwencji wszystkich reakcji elementarnych składających się na cały proces, został zaproponowany dopiero w latach siedemdziesiątych. W roku 1972 Field, Kőros i Noyes, pracujący na Uniwersytecie Stanu Oregon, zaproponowali schemat mechanizmu reakcji składających się z osiemnastu etapów (1). Symulacja komputerowa przeprowadzona dwa lata później dowiodła prawdziwości tego schematu.

#### SCHEMAT REAKCJI BIEŁOUSOWA-ŻABOTYŃSKIEGO

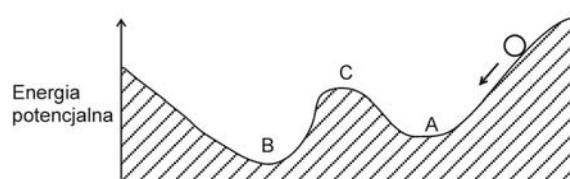
Substratami są trzy związki nieorganiczne: jony bromianowe ( $\text{BrO}_3^-$ ), jony bromkowe ( $\text{Br}^-$ ) i jony cerawe ( $\text{Ce}^{3+}$ ) oraz kwas malonowy ( $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ).

1.  $2\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- \leftrightarrow \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$
2.  $\text{H}^+ + \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- \leftrightarrow 2\text{HOBr}$
3.  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \leftrightarrow (\text{OH})_2\text{C} = \text{CHCOOH}$
4.  $\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Br}_2 + (\text{OH})_2\text{C} = \text{CHCOOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{BrCH}(\text{COOH})_2$
6.  $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{BrO}_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$
8.  $\text{Ce}^{4+} + \text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{Ce}^{3+}$
9.  $2\text{HBrO}_2 \leftrightarrow \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$
10.  $\text{Ce}^{4+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$
11.  $\text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+$
12.  $\text{Ce}^{4+} + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}^+$
13.  $2\text{HOC}(\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{HOCH}(\text{COOH})_2 + \text{C} = \text{CHCOOOH} + \text{CO}_2$
14.  $\text{Ce}^{4+} + \text{HOCH}(\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$
15.  $\text{Ce}^{4+} + \text{O} = \text{CHCOOH} \leftrightarrow \text{O} = \text{CCOOH} + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$
16.  $2 \text{O} = \text{CCOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O} = \text{CHCOOH} + \text{HCOOH} + \text{CO}_2$
17.  $\text{Br}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$
18.  $2 \text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{HOCH}(\text{COOH})_2$

Produktami końcowymi są: dwutlenek węgla, kwas mrówkowy ( $\text{HCOOH}$ ) i kwas bromomalonowy ( $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ ). Barwa roztworu oscyluje pomiędzy żółtą (cer na czwartym stopniu utlenienia) i przejrzystą (cer na trzecim stopniu utlenienia).

Wyjaśnienie reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego obudziło nadzieję na głębsze zrozumienie innych procesów oscylacyjnych. Próby podjęte przez grupę z Oregon, a kontynuowane potem także na Wolnym Uniwersytecie Brukselskim, pozwoliły na zdefiniowanie warunków niezbędnych do zapoczątkowania oscylacji chemicznych. Pokróćce można je streścić w następujących punktach:

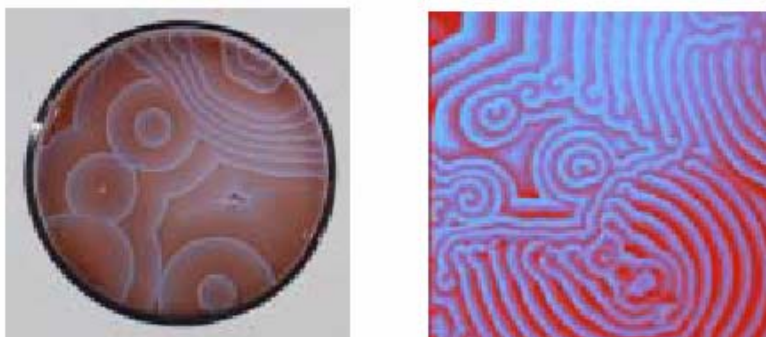
1. Układ musi być daleko od stanu równowagi.
2. W układzie musi znajdować się pętla sprzężenia zwrotnego – produkt przynajmniej jednej reakcji elementarnej powinien kontrolować tempo własnego powstawania.
3. Układ musi być dwustabilny – znaczy to, że w tych samych warunkach zewnętrznych możliwe są dwa różne, stabilne stany stacjonarne.



Rys. 1. Prosty przykład układu bistabilnego

Czytelników zainteresowanych reakcją Bielousowa-Żabotyńskiego oraz powstawaniem chemicznych struktur dyssypatywnych (ich kształt uzależniony jest od geometrii naczynia, w którym prowadzona jest reakcja – patrz spiralne struktury tarczowe na rys. 2) – odsyłamy do kilku artykułów, jakie można znaleźć w sieci.





Rys. 2



Borys Pawłowicz Bielousow



Anatol Żabotyński

<http://www.musc.edu/~alievr/rubin.html>

<http://www.clubtre.sky.net.ua/denis/recipes.html>

<http://neon.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/FilmStudio/oscillating/HTML/page03.htm>

[http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks\\_research/sks\\_group\\_page.htm](http://www.chem.leeds.ac.uk/People/SKS/sks_research/sks_group_page.htm)

[http://genchem.chem.wisc.edu/demonstrations/Gen\\_Chem\\_Pages/12kineticpage/](http://genchem.chem.wisc.edu/demonstrations/Gen_Chem_Pages/12kineticpage/)

<http://hopf.chem.brandeis.edu/anatol.htm>