Artykuł pochodzi z zaprzyjaźnionego z nami czasopisma *Foton* nr 90.

Reakcje oscylacyjne

Ewa GUDOWSKA-NOWAK[*]

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.

[*]Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego

W roku 1921 William Bray (USA) badał stężenie jodanu IO_3^- podczas reakcji katalitycznego rozkładu nadtlenku wodoru:

$$H_2O_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O.$$

Zaobserwował periodyczne zmiany stężenia katalizatora podczas biegu reakcji. Prace Braya uznano za artefakty. 30 lat później Borys Pawłowicz Biełousow napisał pracę 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. Ilia 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 Biełousowa 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. Dokładny opis reakcji Biełousowa–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, Köros i Noyes, pracujący na Oregon State University, zaproponowali schemat mechanizmu reakcji składających się z osiemnastu etapów. Symulacja komputerowa przeprowadzona dwa lata później dowiodła prawdziwości tego schematu.

SCHEMAT REAKCJI BIEŁOUSOWA–ŻABOTYŃSKIEGO

Substratami są trzy związki nieorganiczne: jony bromianowe (BrO_3^-), jony bromkowe (Br^-) i jony cerawe (Ce^{3+}) oraz kwas malonowy ($CH_2(COOH)_2$).

1. $2H + Br^- + BrO_3^- \longleftrightarrow HOBr + HBrO_2$
2. $H^+ + HBrO_2 + Br^- \longleftrightarrow 2HOBr$
3. $CH_2(COOH)_2 \longleftrightarrow (OH)_2\,C{=}CHCOOH$
4. $HOBr + Br^- + H^+ \longleftrightarrow Br_2 + H_2O$
5. $Br_2 + (OH)_2\,C{=}CHCOOH \longleftrightarrow$
   $\longleftrightarrow H^+ + Br^- + BrCH(COOH)_2$
6. $HBrO_2 + BrO_3^- + H^+ \longleftrightarrow 2BrO_2 + H_2O$
7. $BrO_2 + Ce^{3+} + H^+ \longleftrightarrow Ce^{4+} + HBrO_2$
8. $Ce^{4+} + BrO_2 + H_2O \longleftrightarrow BrO_3^- + 2H^+ + Ce^{3+}$
9. $2HBrO_2 \longleftrightarrow HOBr + BrO_3^- + H^+$
10. $Ce^{4+} + CH_2(COOH)_2 \longleftrightarrow CH(COOH)_2 + Ce^{3+} + H^+$
11. $CH(COOH)_2 + BrCH(COOH)_2 + H_2O \longleftrightarrow$
    $\longleftrightarrow Br^- + CH_2(COOH)_2 + HOC(COOH)_2 + H^+$
12. $Ce^{4+} + BrCH(COOH)_2 + H_2O \longleftrightarrow$
    $\longleftrightarrow Br^- + HOC(COOH)_2 + Ce^{3+} + 2H^+$
13. $2HOC(COOH)_2 \longleftrightarrow$
    $\longleftrightarrow HOCH(COOH)_2 + O{=}CHCOOH + CO_2$
14. $Ce^{4+} + HOCH(COOH)_2 \longleftrightarrow$
    $\longleftrightarrow HOC(COOH)_2 + Ce^{3+} + H^+$
15. $Ce^{4+} + O{=}CHCOOH \longleftrightarrow O{=}CCOOH + Ce^{3+} + H^+$
16. $2\,O{=}CCOOH + H_2O \longleftrightarrow$
    $\longleftrightarrow O{=}CHCOOH + HCOOH + CO_2$
17. $Br_2 + HCOOH \longrightarrow 2Br^- + CO_2 + 2H^+$
18. $2\,CH(COOH)_2 + H_2O \longrightarrow$
    $\longleftrightarrow CH_2(COOH)_2 + HOCH(COOH)_2$

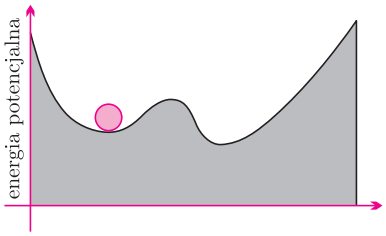
Produktami końcowymi są: dwutlenek węgla, kwas mrówkowy (HCOOH) i kwas bromomalonowy ($BrCH(COOH)_2$). Barwa roztworu oscyluje pomiędzy żółtą (cer na czwartym stopniu utlenienia) i przejrzystą (cer na trzecim stopniu utlenienia).

Wyjaśnienie reakcji Biełousowa–Żabotyńskiego obudziło nadzieję na głębsze zrozumienie innych procesów oscylacyjnych. Próby podjęte przez grupę z Oregonu, a kontynuowane potem także na Université Libre w Brukseli, pozwoliły na zdefiniowanie warunków niezbędnych do zapoczątkowania oscylacji chemicznych. Pokrótce 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.

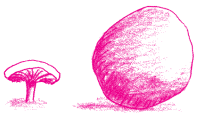
3. Układ musi być dwustabilny – znaczy to, że w tych samych warunkach zewnętrznych możliwe są dwa różne, stabilne stany stacjonarne.

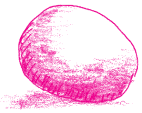


Prosty przykład układu dwustabilnego

Czytelników zainteresowanych reakcją Biełousowa-Żabotyńskiego oraz powstawaniem chemicznych struktur dyssypatywnych (ich kształt uzależniony jest od geometrii naczynia, w którym prowadzona jest reakcja) – odsyłamy do kilku artykułów, jakie można znaleźć w sieci.

`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://hopf.chem.brandeis.edu/anatol.htm`

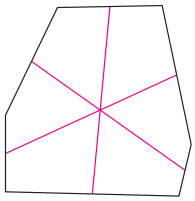




Zadania

Redaguje Waldemar POMPE

M 1123. Dany jest sześciokąt wypukły. Każdy z trzech odcinków łączących środki przeciwległych boków tego sześciokąta dzieli go na dwa pięciokąty o równych polach (rys. 1). Dowieść, że te trzy odcinki przecinają się w jednym punkcie.
Rozwiązanie na str. 16



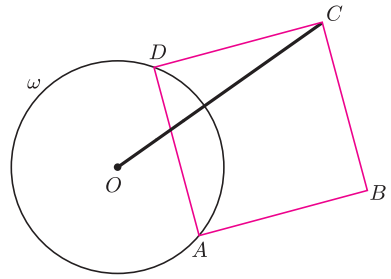
Rys. 1

M 1124. Dane są liczby całkowite a, b, c, d. Wykazać, że liczba

$$(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)$$

jest podzielna przez 12.
Rozwiązanie na str. 16

M 1125. Dany jest okrąg ω o środku O i promieniu 1 (rys. 2). Rozpatrujemy wszystkie kwadraty $ABCD$, których wierzchołki A i D leżą na okręgu ω. Wyznaczyć największą wartość długości odcinka OC.
Rozwiązanie na str. 15



Rys. 2

Redaguje Mikołaj KORZYŃSKI

F 661. Dwie soczewki wykonano z dwóch różnych rodzajów szkła. Szkła różnią się współczynnikami załamania dla światła czerwonego – odpowiednio n_1 i n_2 – i niebieskiego: $n_1 + \Delta n_1$ oraz $n_2 - \Delta n_2$. Soczewki umieszczone razem w niewielkiej odległości od siebie tworzą układ o ogniskowej f identycznej dla światła obu barw (układ achromatyczny). Ile wynoszą ogniskowe soczewek dla światła czerwonego?
Rozwiązanie na str. 15

F 662. W atmosferze ziemskiej na wysokości od poziomu gruntu do $h = 100\,\mathrm{m}$ występuje niekiedy tzw. inwersja temperatury, czyli wzrost temperatury z wysokością. Jaka musi być różnica temperatur, aby światło załamane na warstwach atmosfery o różnej gęstości mogło okrążać Ziemię na stałej wysokości? Przyjąć, że temperatura przy gruncie wynosi $T = 0\ ^\circ\mathrm{C}$, a ciśnienie na wysokości $h = 0\,\mathrm{m}$ równe jest $p_0 = 1013\,\mathrm{hPa}$ i spada wraz z wysokością o $0{,}1\,\mathrm{hPa}$ na metr. Zależność między współczynnikiem załamania światła oraz ciśnieniem i temperaturą (przy stałym składzie chemicznym) dana jest fenomenologiczną zależnością $n = 1 + p/A - T/B$, gdzie $A = 3{,}2 \cdot 10^6\,\mathrm{hPa}$, a $B = 8{,}6 \cdot 10^5\ ^\circ\mathrm{C}$.
Rozwiązanie na str. 15