

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АВТОВОЛНОВОЙ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПО МЕХАНИЗМУ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО

С.Ю. Котикян

Национальный политехнический университет Армении

Проведены опыты для определения кинетики автоколебательной реакции окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II), протекающей по механизму Белоусова-Жаботинского. Определены пределы колебаний при изменении начальной концентрации серной кислоты в исходной смеси реагентов с постоянными концентрациями. На основании приведенных опытных данных установлено, что в автоколебательной реакции окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца колебательный режим, пределы колебаний, а также амплитуда и период колебаний зависят от величины начальной концентрации серной кислоты при постоянстве начальных концентраций реагентов исходной смеси, причем при увеличении концентрации кислоты в исходной смеси амплитуда и период колебаний уменьшаются.

Ключевые слова: автоколебательная реакция, амплитуда колебаний, период колебаний, реакция Белоусова-Жаботинского, фронтальная полимеризация.

Введение. Колебательные процессы играют важную роль в самых разных сферах жизни человека. Колебания и связанные с ними явления зафиксированы и исследуются в различных физических, химических, биологических, а также экономических, социальных и многих других процессах.

Примерами колебательных процессов в физике являются различные электромагнитные волны. Известны разрушительные воздействия механических волн - землетрясения, резонансное разрушение инженерных конструкций, явление флаттера [1].

Колебательные реакции лежат в основе важнейших биологических процессов, таких как генерация нервных импульсов и биоритмов, мышечных сокращений. Колебательными реакциями сопровождается гликолиз [2].

Химические колебания - частный случай пространственно-временной самоорганизации неравновесных систем. К нелинейным эффектам, наблюдаемым во многих процессах, относятся цепные реакции, протекающие в полифункциональных каталитических системах, автокаталитические реакции, а также процессы, имеющие полистационарные состояния и проявляющие бистабильность, гистерезис, явления хаотического характера.

Методы исследования. Из теории колебаний известно, что для возникновения незатухающих колебаний необходимы три условия: приток энергии или вещества извне, нелинейность протекающих в системе процессов и существование в них обратных связей. Перечисленным условиям удовлетворяют химические открытые системы, которые обмениваются с окружающей средой энергией и веществом, имеют обратные связи и нелинейности. К таким системам относятся все агрегаты и процессы непрерывной химической технологии, при работе которых возможно появление химических ритмов, автоколебаний, хаоса [3,4].

В настоящее время представляют большой интерес колебательные процессы и любые другие нелинейные явления, наблюдаемые в процессах горения в газовых или конденсированных средах – самораспространяющийся высокотемпературный синтез и фронтальная полимеризация.

Известно, что в стационарных режимах фронтальной полимеризации структура волны и координата фронта устойчивы относительно малых возмущений различного характера. В определенных условиях при потере устойчивости скорость и структура тепловых полимеризационных волн меняются как во времени, так и в пространстве. Подобное изменение может сопровождаться формированием одномерных или многомерных колебательных или спиновых режимов различного характера.

Для создания моделей фронтальной полимеризации решалась общая схема уравнений по полимеризации совместно с уравнением теплопроводности. Решение позволяло определить граничные условия потери стабильности для конкретного случая. Были созданы модели по потере стабильности волны полимеризации в зависимости от разных параметров, т.е. основного фактора – температуры, далее давления, скорости подачи исходной смеси и т.д. Установлены граничные условия потери стабильности в разных пульсирующих режимах, вплоть до затухания процесса полимеризации [5].

Данный подход и модели сами по себе интересны и для биологических процессов, протекающих по механизму Белоусова-Жаботинского. И во фронте, и в биологии процесс автоколебательный, и в обоих случаях возможен выход из устойчивого состояния в неустойчивое. Но если причиной потери устойчивости во фронтальном режиме является потеря тепла, т.к. движущей силой процесса является выделяемое реакцией тепло, то в биологических системах важную роль играет потеря концентрации реагирующего вещества. Поэтому для создания моделей биологических реакций необходимо, в отличие от фронтального режима, решать систему не с уравнением теплопроводности, а с уравнением диффузии (определение пределов потери концентрации активного вещества).

Результаты исследования. Нами изучены зависимости основных колебательных характеристик (период, амплитуда колебаний) от значения начальной концентрации серной кислоты в автоколебательной реакции окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II), протекающей по механизму Белоусова-Жаботинского.

В качестве исходных реагентов использовались малоновая кислота ($C_3H_4O_4$), бромат калия ($KBrO_3$), сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) и серная кислота. В каждом опыте изменялась начальная концентрация серной кислоты, а концентрации остальных реагентов сохранялись постоянными (малоновая кислоты ($C_3H_4O_4$) – 0,2 моль/л, бромат калия ($KBrO_3$) – 0,3 моль/л, сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) – 0,05 моль/л).

Колебательный процесс наблюдался на фотоколориметре КФК-2 посредством измерения оптической плотности раствора.

На рис. 1-5 приводятся графики зависимости оптической плотности от времени. Во всех опытах изменялась только концентрация серной кислоты в пределах 0,75...3 моль/л. Отметим, что ниже и выше приведенного интервала концентраций колебания не наблюдались.

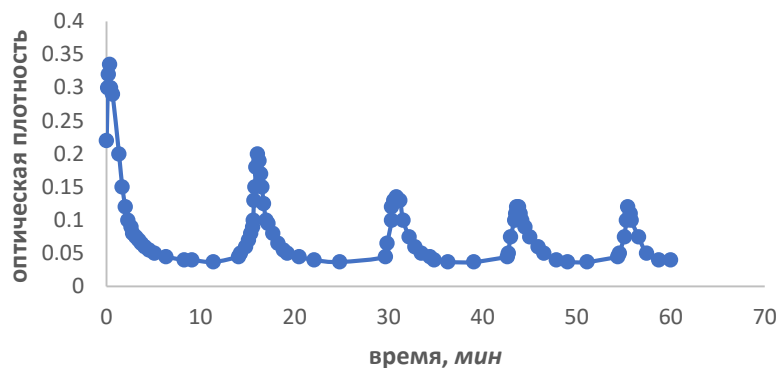


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от времени при начальных концентрациях серной кислоты (H_2SO_4) – 0,75 моль/л, малоновой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) – 0,2 моль/л, бромата калия (KBrO_3) – 0,3 моль/л, сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 0,05 моль/л

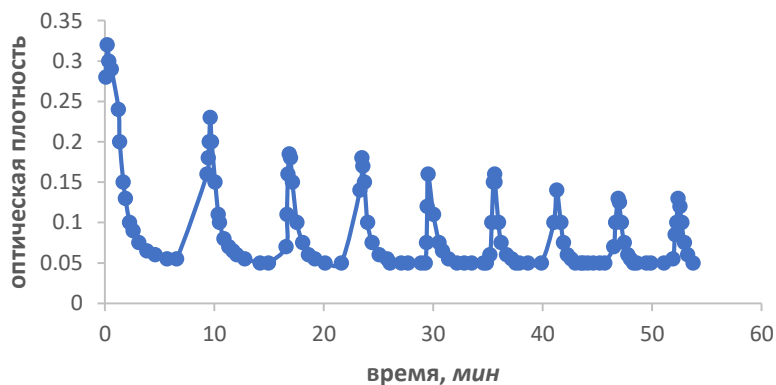


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от времени при начальных концентрациях серной кислоты (H_2SO_4) – 1 моль/л, малоновой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) – 0,2 моль/л, бромата калия (KBrO_3) – 0,3 моль/л, сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 0,05 моль/л

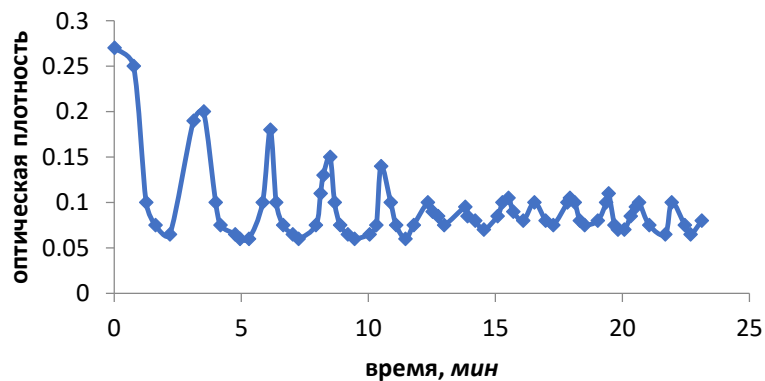


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от времени при начальных концентрациях серной кислоты (H_2SO_4) – 1,5 моль/л, малоновой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) – 0,2 моль/л, бромата калия (KBrO_3) – 0,3 моль/л, сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 0,05 моль/л

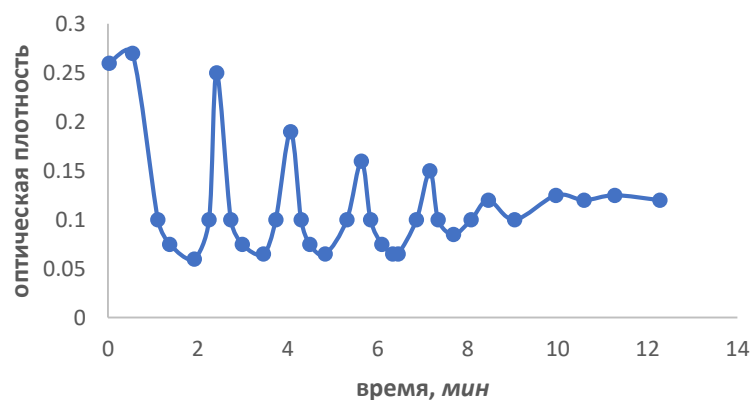


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от времени при начальных концентрациях серной кислоты (H_2SO_4) - 2,5 моль/л, малоновой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) - 0,2 моль/л, бромата калия (KBrO_3) - 0,3 моль/л, сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) - 0,05 моль/л

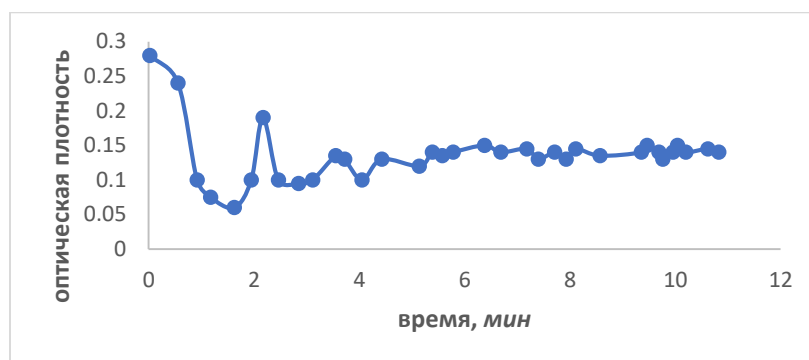


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора от времени при начальных концентрациях серной кислоты (H_2SO_4) - 3 моль/л, малоновой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) - 0,2 моль/л, бромата калия (KBrO_3) - 0,3 моль/л, сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) - 0,05 моль/л

На основании приведенных опытных данных рассчитаны основные кинетические характеристики колебательного процесса – амплитуда и период колебаний в стадии стационарности. Приведены графики зависимости отмеченных величин в зависимости от концентраций серной кислоты (рис. 6 и 7).



Рис.6. Зависимость величины амплитуды колебаний от концентрации серной кислоты

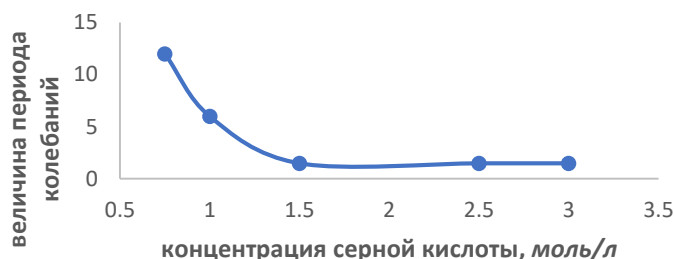


Рис.7. Зависимость величины периода колебаний от концентрации серной кислоты

Заключение. Таким образом, можно сделать вывод, что в автоколебательной реакции окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца колебательный режим, пределы колебаний, а также амплитуда и период колебаний зависят от величины начальной концентрации серной кислоты при постоянстве начальных концентраций реагентов исходной смеси, причем при увеличении концентрации кислоты в исходной смеси амплитуда и период колебаний уменьшаются.

Литература

1. Трубецкая Д.И. Колебания и волны для гуманитариев. – Саратов: ГосУНЦ “Колледж”, 1997. - 392 с.
2. Назаренко В.Г., Сельков Е.Е. Автоколебания в открытой биохимической реакции с субстратным угнетением // Биофизика. - 1981. - Т. 26. - С. 428-434.
3. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера. – М.: Мир, 1988. - 720 с.
4. Брук Л.Г., Темкин О.Н. Состояние исследований и перспективы развития синтезов на основе монооксида углерода и ацетиленовых соединений // Хим. пром. - 1993. - N5. - С. 57-63.
5. Давтян С.П., Тоноян А.О. Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации. - Palmarium Academic Publishing, 2014. - 660 с.

Поступила в редакцию 19.05.2017.
Принята к опубликованию 07.09.2017.

ԲԵԼՈՈՒՍՈՎ-ԺԱՐՈՏԻՆՍԿՈՒ ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ԻՆՔՆԱՏԱՐԱԾՎՈՂ ԱԼԻՔԱՅԻՆ
ՈՒՎԿՑԻԱՅԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՎՐԱ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ
ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Յու. Կոտիկյան

Կատարվել են փորձեր՝ Բելոուսով-ժաբոտինսկու մեխանիզմով ընթացող մանգանի (II) իոնների առկայությամբ կալիումի բրոմատով մալոնաթթվի օքսիդացման ինքնատատանողական ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրման համար: Որոշվել են տատանման սահմանները բաղադրիչների հաստատուն կոնցենտրացիաներով սկզբնական խառնուրդում՝ ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայի փոփոխման դեպքում: Ներկայացված փորձնական տվյալների հիման վրա որոշվել է, որ մանգանի (II) իոնների առկայությամբ կալիումի բրոմատով մալոնաթթվի օքսիդացման ինքնատատանողական ռեակցիայի տատանման ռեժիմը, տատանման սահմանները, ինչպես նաև տատանման ամպլիտուդը և պարբերությունը կախված են բաղադրիչների հաստատուն կոնցենտրացիաներով սկզբնական խառնուրդում ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայի մեծությունից, ընդ որում՝ թթվի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց տատանման ամպլիտուդը և պարբերությունը փոքրանում են:

Առանցքային բառեր. ինքնատատանողական ռեակցիա, տատանման ամպլիտուդ, տատանման պարբերություն, Բելոուսով-ժաբոտինսկու ռեակցիա, ֆրոնտալ պոլիմերացում:

INVESTIGATING THE EFFECT OF THE SULFURIC ACID CONCENTRATION ON THE MAIN KINETIC PARAMETERS OF THE AUTOWAVE REACTION PROCEEDING BY THE BELOUSOV-ZHABOTINSKY MECHANISM

S.Yu. Kotikyan

Experiments to determine the kinetics of the self-sustained reaction of malonic acid oxidation with potassium bromate in the presence of manganese (II) ions, proceeding according to the Belousov-Zhabotinsky mechanism are carried out. The vibration limits are determined when the initial concentration of sulfuric acid in the initial mixture of reagents with constant concentrations is changed. Based on the experimental data, it can be concluded that in the self-oscillating reaction of malonic acid oxidation with potassium bromate, in the presence of manganese (II) ions, the vibrational mode, the limit oscillation, the amplitude and the period of oscillation depends on the magnitude of the initial concentration of sulfuric acid at constant initial concentration of the initial reactant mixture, and when the concentration of the acid in the initial mixture increases, the vibration amplitude and period decreases.

Keywords: self-oscillating reaction, the amplitude of the oscillation, the oscillation period, the Belousov-Zhabotinsky frontal polymerization.