

## ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ РЕАКЦИИ БРИГГСА–РАУШЕРА НА ХАРАКТЕР АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

*Д. А. Усанов, А. П. Рытик, А. В. Бондаренко*

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Исследовано влияние температуры на ход протекания автоколебательной реакции Бриггса–Раушера. Зарегистрированы изменения периода, интенсивности, скорости и времени химических осцилляций. Показана динамика изменения электродного потенциала при нагревании и охлаждении раствора реакции (осцилляции компонент реакции).

*Ключевые слова:* Автоколебательные процессы, реакция Бриггса–Раушера, влияние температуры среды реакции.

### Введение

Известно, что с ростом температуры число молекул, способных вступить в химическое взаимодействие, экспоненциально возрастает. С повышением температуры увеличивается средняя кинетическая энергия молекул (соответственно и их скорость), они быстрее двигаются и вступают в реакцию интенсивнее. Это открывает возможность управления химическими осцилляциями, в частности, их пролонгацией, интенсификацией и частотой. В ходе протекания экзотермической реакции выделившееся тепло ускоряет саму реакцию [1], что, в свою очередь, позволяет определить реакцию Бриггса–Раушера (БР) как термочувствительную. На практике представляет интерес знание того, как изменить условия, чтобы реакция протекала с требуемой скоростью. Осциллятор Бриггса–Раушера очень чувствителен к внешнему воздействию [1], поэтому его можно использовать для изучения механизма воздействия температуры на другие химические автоколебательные системы, в том числе более сложные. Проведение исследований реакции БР в широком интервале температур открывает возможность определить диапазон температур в котором еще существует автоколебательный режим и установить специфику осцилляций реакции при изменении температуры.

В современных работах исследован аспект влияния количества микрообъемов на гетерогенный процесс кинетики автоколебательных реакций. Так, в работе [2]

авторы пришли к выводу, что многие гомогенные нелинейные химические реакции, содержащие автокаталитические стадии, являются по существу гетерогенными в том смысле, что в них спонтанно на определенных этапах реакции образуются пространственно распределенные концентрационные флуктуации, способные влиять на макрокинетику. Согласно этому представлению, весь объем реактора самопроизвольно разбивается на множество диффузионно-связанных микрообъемов, в которых в один и тот же момент времени могут доминировать реакции разной направленности. Характерный размер этих микрообъемов, называемых иногда «зародышами», определяется корреляционной длиной флуктуаций.

В работе [3] авторы исследовали возможность управления процессом автоколебаний при помощи влияния внешних физических факторов, в частности, температурой и пропусканием электрического тока. Была показана принципиальная возможность изменения параметров автоколебаний в системе «муравьиная кислота – платиновый электрод».

*Целью настоящей работы* явилось исследование влияния температуры среды автоколебательной реакции Бриггса–Раушера на параметры концентрационных колебаний.

## 1. Методика проведения эксперимента

Ингредиенты реакции БР готовили по методике, описанной в [1]. После приготовления растворов их смешивали в одной химической посуде и разделяли в две одинаковые колбы по 20 мл. Для точного разделения объемов использовали автоматические пипетки.

Перемешивание среды реакции осуществляли магнитной мешалкой. Для регистрации химических изменений в среде реакции, включая изменения количества растворенного кислорода, использовали рН-метр-иономер серии «Эксперт-001» с датчиками: ионоселективным электродом «Иод» и датчиком растворенного кислорода ДКТП, интегрированным с датчиком температуры.

Одновременно с видеорегистрацией наблюдаемых колебаний реакции БР проводился анализ в программе Exr2pr, работающей с анализаторами жидкости серии «Эксперт-001». С помощью этой программы в режиме реального времени отражалась динамика растворенного кислорода, электрического потенциала ионоселективного электрода и температуры среды. Полученные данные затем анализировали при помощи программы MathCad v.14.

Дополнительно для регистрации температуры на различном уровне относительно поверхности раствора реакции использовали термометр «Актаком Pt-100» с платиновым электродом, разрешающая способность которого составляла до 0.01°C.

Для выявления влияния температуры раствора реакции БР на параметры автоколебаний выполняли две серии экспериментов, в каждой из которых проводили сравнения сред при различной температуре от 3 до 36°C. Выбор границ указанного диапазона температур был обусловлен тем, что при температуре ниже 3°C и выше 36°C инициировать автоколебательный режим в описанных условиях эксперимента не удавалось.

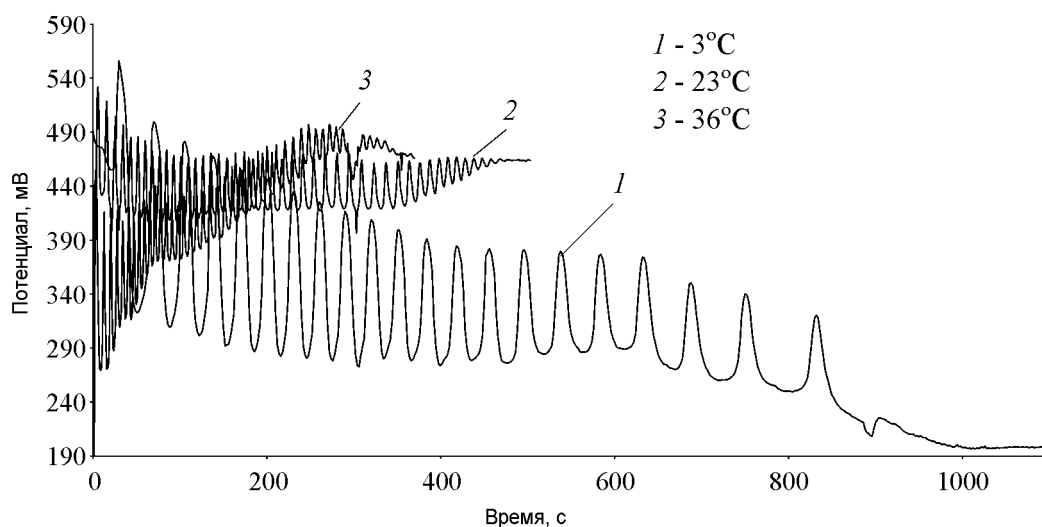


Рис. 1. Зависимость значений потенциала иода от времени для различных сред реакции БР: 1 – охлажденной, 2 – контрольной, 3 – нагретой

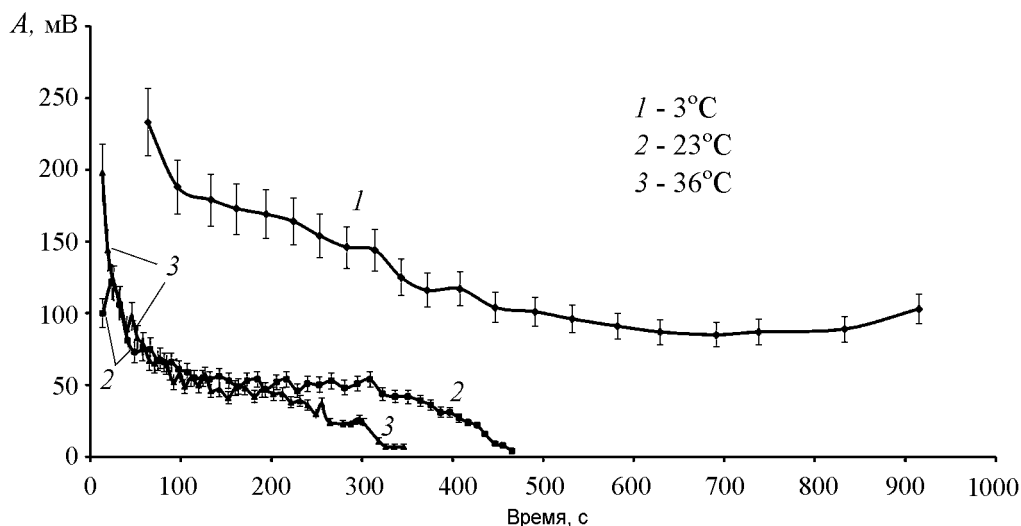


Рис. 2. Зависимость усредненного периода осцилляций потенциала иода от времени для различных сред реакции БР: 1 – охлажденной, 2 – контрольной, 3 – нагретой

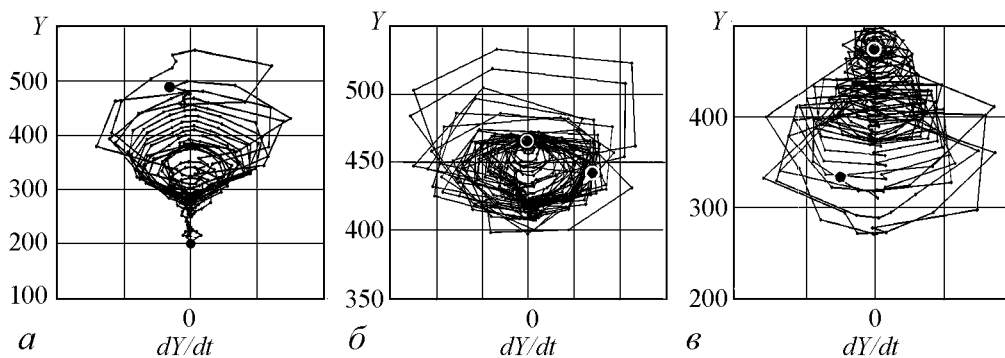


Рис. 3. Фазовые портреты для колебаний значений потенциала ионоселективного электрода для различных сред реакции БР: а – охлажденной, б – контрольной, в – нагретой. Черными точками обозначены начало и конец колебательного режима

В первой серии экспериментов проводили охлаждение среды реакции БР. Температура раствора при охлаждении достигала  $3 \pm 1^\circ\text{C}$ . На рис. 1 показано изменение во времени потенциала ионоселективного электрода иода. Из результатов, приведенных на рис. 1, следует:

- период колебаний в случае охлаждения увеличивается примерно в два раза (при  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  средний период в контроле составляет 10.7 с, при охлаждении – 21.4 с);
- количество колебаний уменьшается (в контрольном опыте их количество больше 40, а при охлаждении около 20);
- уменьшение амплитуды колебаний в охлажденном растворе реакции происходит медленнее, чем в контрольном;
- при нагревании среды реакции БР наблюдается заметное увеличение уровня иодного потенциала по сравнению с охлажденной и контрольной средами.

Для более наглядного отражения изменения амплитуды в одном периоде колебаний при различной температуре раствора реакции построен график (рис. 2) зависимости разности между максимальными и минимальными значениями потенциала за каждый период от времени для трех температур растворов.

Из приведенных результатов следует:

- в случае нагревания среды до температуры  $36 \pm 5^\circ\text{C}$  период и амплитуда колебаний иодного потенциала уменьшаются быстрее на 20% по сравнению с контрольными измерениями при температуре  $23^\circ\text{C}$ ;
- общий уровень потенциала нагретой среды повышается к окончанию колебательного режима по сравнению с контролем.

На рис. 3 представлены фазовые портреты для колебаний значений потенциала ионоселективного электрода, на которых выделены точки, соответствующие началу и концу автоколебаний. На рис. 3, б показан фазовый портрет осцилляций контрольной среды. В охлажденной среде видно постепенное равномерное увеличение периода колебаний (рис. 3, а). Фазовые портреты для нагретой среды (рис. 3, в) имеют большую динамику по сравнению с контролем – видно постоянное смещение фазовой траектории от начала осцилляций до окончания автоколебательного режима.

## Выводы

Таким образом, можно отметить, что температура в выбранном диапазоне оказывает существенное влияние на характер автоколебательной реакции Бриггса–Раушера. Так, в случае охлаждения удастся продлить общее время колебаний примерно в два раза по сравнению с колебаниями в контрольной среде, при этом наблюдается увеличение периода автоколебаний. Характерной особенностью фазовых портретов является момент окончания автоколебательного процесса: при меньшей температуре раствора реакции фазовая траектория постепенно смещается вниз, для нагретого раствора траектория стремится в область больших значений потенциала.

В конечном счете, изменение температуры раствора реакции позволяет реализовать управление химическими осцилляциями, в частности, такими параметрами,

как время автоколебательного режима, количество осцилляций, амплитуда и частота, что в свою очередь может быть использовано для построения новых моделей автоколебательных процессов, в том числе и в живых системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (государственные задания № 1376 и 1575).*

#### **Библиографический список**

1. *Жаботинский А.М., Огмер Х., Филд. Р. и др.* Колебания и бегущие волны в химических системах / Пер. с англ. под ред. Р. Филда и М. Бургера. М.: Мир, 1988. 720 с.
2. *Vanag V.K., Epstein I.R.* Cross-diffusion and pattern formation in reaction-diffusion systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. P.897.
3. *Nagao R., Epstein I.R., Gonzalez E.R., Varela H.* Temperature (over) compensation in an oscillatory surface reaction // *Journal of Physical Chemistry. A.* 2008. Vol. 112, Issue 20. P. 4617.

*Поступила в редакцию* 18.11.2013  
*После доработки* 12.10.2014

### **TEMPERATURE CHANGES EFFECT ON THE BRIGGS–RAUSCHER REACTION OF THE SELF-OSCILLATING PROCESS**

*D. A. Usanov, A. P. Rytik, A. V. Bondarenko*

Saratov State University

The paper presents the experimental results of the temperature influence on the course of self-oscillating flow Briggs–Rauscher reaction. Account changes in the period of the intensity, speed and time of chemical oscillations. It is shown the changes of the electrode potential during heating and cooling of the reaction solution (oscillation component of the reaction)

*Keywords:* Self-oscillating reaction, Briggs–Rauscher reaction, temperature influence.



*Усанов Дмитрий Александрович* – родился в 1943 году в Менделеевске (Татарстан). Окончил физический факультет Саратовского госуниверситета (1965). Защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности «Физика полупроводников и диэлектриков» (1972, СГУ) и диссертацию на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности «Радиофизика, включая квантовую радиофизику» (1989, СГУ). Заведующий кафедрой физики твердого тела (с 1985 года), проректор СГУ по научной работе (1989–2013). Заслуженный деятель науки Российской Федерации (1998). Обладатель Государственной научной стипендии РАН для учёных (2000). Автор монографий и более 200 статей в центральной и зарубежной печати, 174 авторских свидетельств и патентов.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
E-mail: UsanovDA@info.sgu.ru

*Д.А. Усанов, А.П. Рытик, А.В. Бондаренко*  
Изв. вузов «ПНД», т. 22, № 4, 2014



*Рытик Андрей Петрович* – родился в Саратове (1980). Защитил диссертацию на соискание степени кандидата физико-математических наук (2006). Доцент кафедры медицинской физика (2010). Область научных интересов – биомедицинская физика, физика взаимодействия терагерцового излучения с физическими средами. Опубликовал более 70 статей в отечественных и зарубежных журналах.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83  
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского  
E-mail: ra4csz@yandex.ru



*Бондаренко Анна Васильевна* – родилась в 1993 году в Котово (Волгоградская обл.), является студенткой третьего курса факультета нано- и биомедицинских технологий Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского. Область научных интересов – биомедицинская физика, физика взаимодействия терагерцового излучения с физическими средами.

410012 Саратов, ул. Астраханская, 83  
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского  
E-mail: neznakomka317@yandex.ru