

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра медицинской физики

**Влияние микроконцентраций ацетона и воды на характер
осцилляций реакции Бриггса-Раушера**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса факультета нано- и биомедицинских технологий
направления 03.03.02 «Физика», профиль подготовки «Медицинская физика»
Ивановой Александры Андреевны

Научный руководитель

Доцент, к.ф.-м.н.

А.П. Рытик

подпись, дата

Зав. кафедрой

Профессор, д.ф.-м.н.

А.В. Скрипаль

подпись, дата

Саратов 2017 г.

Введение. Известны работы, посвященные исследованию влияния микропримесей на характер осцилляций химических автоколебательных реакций [1-3]. Эффект зачастую состоит в изменении времени остановки колебательного режима в зависимости от исходной концентрации примеси в реакции. Например, в [1] рассмотрено влияние фосфолипидного слоя в растворе при образовании новых ведущих центров, ответственных за автоколебания. Наличие подобного слоя позволяет изменять количество взаимодействующих центров реакции, что в свою очередь приводит к изменению времени протекания реакции. В [4] приведены исследования влияния интенсивности перемешивания раствора автоколебательной реакции Бриггса-Раушера (БР) на характер концентрационных колебаний. Подчеркивается возможность появления новых эффектов в нелинейных динамических системах при неидеальном перемешивании. Неустойчивость химической нелинейной системы сопровождается высокой чувствительностью к внешним и внутренним флуктуациям. Высокая чувствительность к начальным условиям, перемешиванию и воздействию внешних факторов наблюдается и в реакции Белоусова-Жаботинского, а также в других химических автоколебательных реакциях [5]. В частности, следует отметить, что влияние электромагнитного излучения также изменяет характер протекания химического автоколебательного процесса [6,7]. В работе [6] показана возможность изменения времени режима автоколебаний при влиянии электромагнитного излучения, а в [7] - возможность инициирования новых центров реакции при воздействии ионизирующего излучения.

Вызывают интерес работы, посвященные практическому применения специфичной высокой чувствительности автоколебательных реакций к воздействию на них внешних факторов. Экспериментально была доказана линейная зависимость между общим содержанием фенольных групп и временем торможения реакции БР.

Автоколебательная реакция Бриггса-Раушера включает в себя

йодирование и окисление органического субстрата (малоновой кислоты или её производных) в присутствии H_2O_2 и ионов Mn^{2+} , как катализатора [8]. Интенсивное перемешивание раствора приводит к одновременному, по всему объему реактора, переключению фазы реакции, что характерно для большинства подобных систем [4,5]. Представляет интерес исследовать чувствительность химических автоколебательных реакций к микропримесям, способным образовывать химические связи с основными компонентами реакции.

Цель работы: исследование влияния микропримесей, на примере ацетона и воды, на характер осцилляций химической реакции Бриггса-Раушера.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Провести критический анализ литературы, посвящённой исследованию автоколебательных реакций и, в частности, характера влияния внешних факторов на параметры осцилляции реакции Бриггса-Раушера.
- Собрать экспериментальную установку, подготовить компоненты реакции.
- Провести экспериментальные исследования влияния микропримеси ацетона и объема воды на характер осцилляций реакции Бриггса-Раушера.
- Проанализировать полученные результаты и сделать выводы.

Основное содержание работы. Для создания реакции Бриггса-Раушера необходимо приготовить три раствора.

Раствор №1. В мерную колбу необходимо налить 100 мл 30-ти процентного раствора перекиси водорода и далее довести до 250 мл объема дистиллированной водой. Готовый раствор хранится в холодильнике при температуре 2-4°C.

Раствор №2. В стеклянной ёмкости необходимо смешать 1,1 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 и 50 мл воды. Далее в

полученном растворе растворить 3,52 г йодноватой кислоты HIO_3 , затем довести объём до 250 мл добавлением дистиллированной воды.

Раствор №3. При нагреве необходимо растворить в 20 мл дистиллированной воды 0,08 г крахмала, 3,9 г малоновой кислоты ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) и 0,85 г сульфата марганца (II), после охлаждения раствора довести объём в мерной колбе до 100 мл.

На следующем этапе необходимо поместить большой стакан на магнитную мешалку и налить в него 100 мл раствора 3, затем по 100 мл раствора 1 и 2. Спустя некоторое время раствор реакции начинает периодически изменять цвет. В ходе автоколебательной реакции Бриггса-Раушера изменяются концентрации иода I_2 и иодид-ионов I^- . Компоненты реакции дают сначала бесцветный гомогенный раствор, который вскоре желтеет, быстро становится ярко - синим, затем обесцвечивается до прозрачного, и все это повторяется снова с частотой несколько колебаний в минуту.

Процесс проведения эксперимента по изучению характера реакции Бриггса-Раушера проходил следующим образом. Ионоселективный электрод «Иод» помещался в дистиллированную воду на 30-40 минут для отмачивания, при этом анализатор жидкости находился в режиме «рН-мер-иономер». В химический стакан с использованием дозатора помещались растворы №2 и №3, после чего стакан устанавливался на магнитную мешалку. Исключая касания стенок стакана, в раствор помещались ионоселективный электрод и датчик кислорода и температуры (ДКТП), которые закреплялись на штативе таким образом, чтобы исключить их повреждение перемешивающим элементом магнитной мешалки. После чего к двум смешанным растворам помещался раствор №1, при этом производилось включение магнитной мешалки, и запускался процесс записи показаний в программе на персональном компьютере. Запись продолжалась до полного затухания реакции при постоянном контроле температуры.

В первой серии экспериментов исследовали особенности автоколебательного режима БР в присутствии ацетона [9]. Установлено, что при добавлении в раствор ацетона происходит увеличение периода времени осцилляций реакции БР. Одной из возможных новых стадий реакции при добавлении ацетона могло быть взаимодействие ацетона с водой, содержащейся в растворе. При добавлении ацетона могло происходить также взаимодействие ацетона с йодом с образованием трийодметана (йодоформ). Следует заметить, что протекание этой реакции более характерно для щелочной среды:



Был установлен минимальный предел количества ацетона в среде реакции БР, при котором изменяется время между осцилляциями — в рамках данного исследования он составил 1,7% от общего объема смеси. Отметим, что образование йодоформа как устойчивого соединения во времени должно приводить к уменьшению количества свободного йода в среде реакции, что, в свою очередь, вызывает уменьшение амплитуды регистрируемого потенциала йод-селективного электрода.

Была измерена зависимость потенциала йод-селективного электрода от времени протекания реакции, при различных количествах добавленного ацетона (рис. 1).

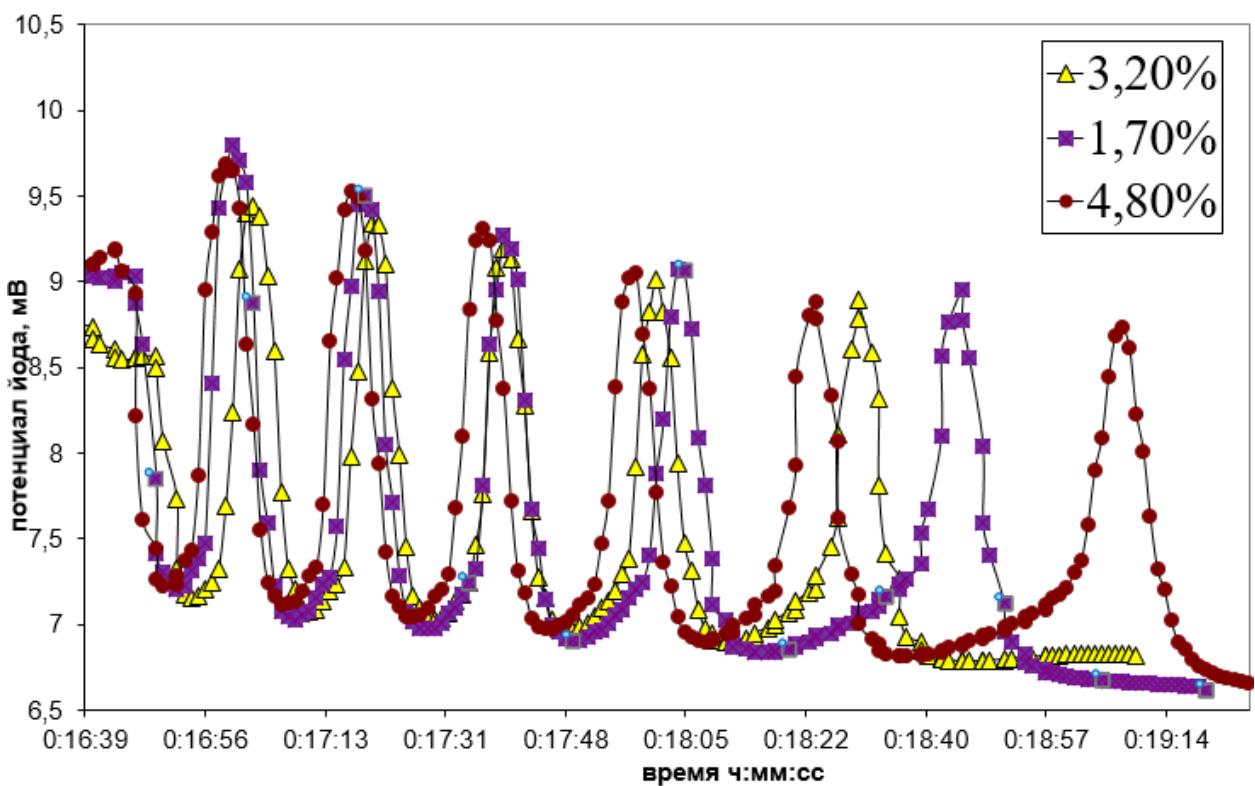


Рисунок 1 - Динамика изменения потенциала йод-селективного электрода во времени, в ходе реакции БР, при различной примеси ацетона

Из графиков, приведённых на рисунке 1 видно, что амплитуда потенциала йода практически не зависит от концентрации ацетона в среде реакции. В первые секунды протекания реакции, колебания потенциала происходят у всех трёх образцов практически синхронно, однако, с увеличением времени колебания в растворе образца с добавлением 1,70% ацетона происходят с запаздыванием относительно образцов с 3,20% и 4,80%. Следует отметить различное количество осцилляций на протяжении всего периода времени автоколебательного режима реакции: наибольшее число их в растворе при максимальной концентрации примеси ацетона – 4,8% составило 6, в остальных случаях – 5. Можно заметить, что в зависимости от концентрации ацетона, происходит существенное отличие по периоду протекания колебательных процессов.

На рисунке 2 показана зависимость длительности периода колебаний от его номера с момента начала реакции. Видно, что с увеличением концентрации ацетона начиная с третьего колебания происходит существенное отличие по периоду протекания колебательных процессов, а

именно уменьшение периода.

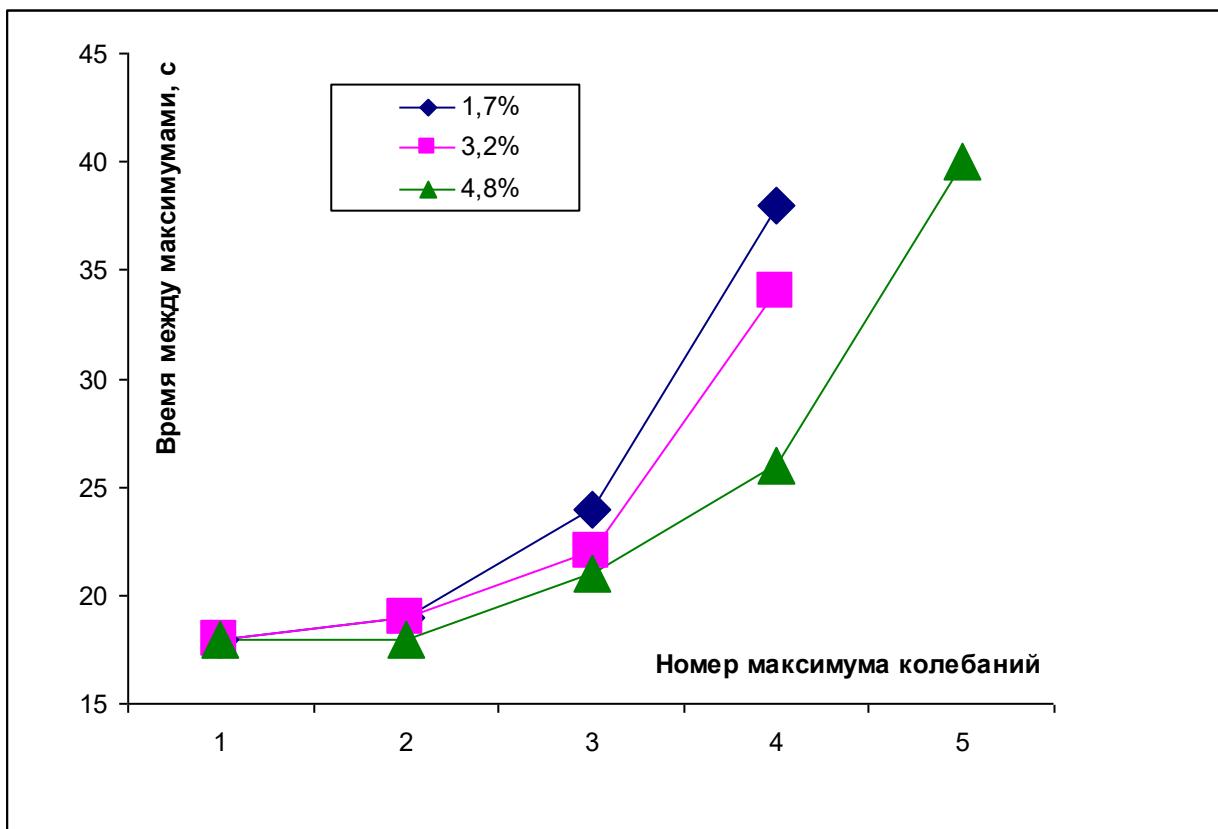


Рисунок 2 – Зависимости периодов колебаний от их номера при различных концентрациях ацетона

Для оценки поведения колебаний во всех состояниях системы при добавлении примесей, в математическом пакете Mathcad14 было произведено построение фазовых портретов.

В зависимости от концентрации примеси начальные (точки 1) и конечные точки (точки 2) смещаются. Так начальная точка 1 (3,20%) смещена на 28% по оси ординат относительно начальной (1,70%) и на 12,3% относительно этой же точки (4,80%).

Таким образом, установлено, что добавление ацетона оказывает прямое влияние на период колебания реакции БР и их число.

Во второй серии экспериментов исследовали особенности автоколебательного режима БР при добавлении воды. Установлено, что при добавлении в раствор воды происходит уменьшение периода времени осцилляций реакции БР. В процессе эксперимента в образцы добавляли

различное количество воды: 16,5%, 41% и 50% по отношению к общему объёму смеси, что в абсолютном выражении составляло 1, 2.5 и 3 мл добавленной воды соответственно.

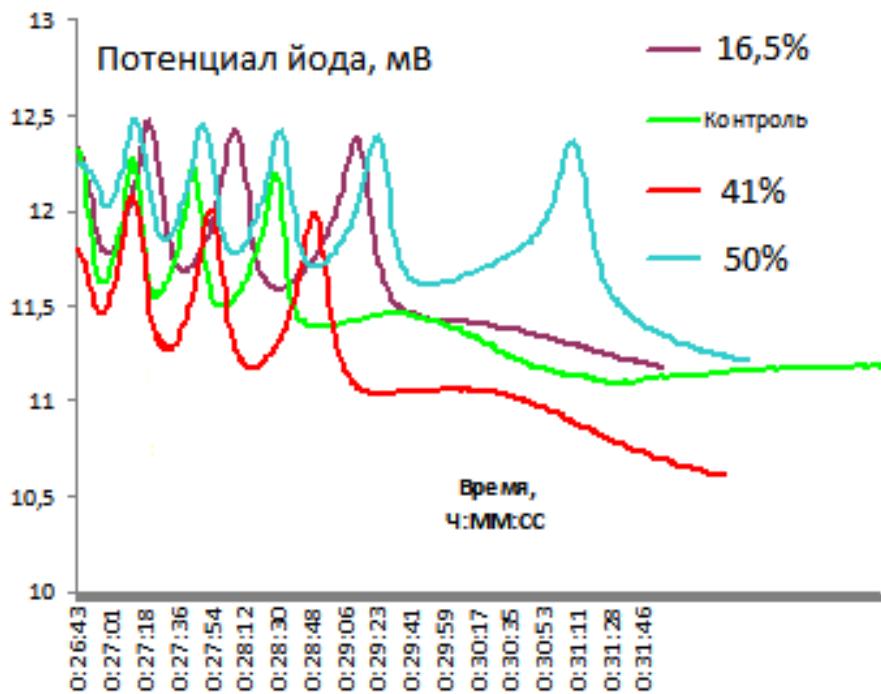


Рисунок 3 - Динамика изменения потенциала йод-селективного электрода во времени, в ходе реакции БР, при добавлении различного объёма воды

Из графиков, приведённых на рисунке 3, видно, что амплитуда потенциала йода практически не изменяется при добавлении воды, заметно лишь небольшое уменьшение. Отметим, что при добавлении воды происходило уменьшение числа циклов реакции, причём при добавлении 1 и 2 мл воды число циклов снижалось на 2 по сравнению с контролем, а при добавлении 3 мл на 1.

На рисунке 4 показана зависимость длительности периода колебаний от его номера с момента начала реакции при добавлении различных объёмов воды. Можно заметить, что с увеличением объема добавляемой воды начиная со второго колебания наблюдается отличие по периоду протекания колебательных процессов, а именно уменьшение длительности циклов протекания реакции.

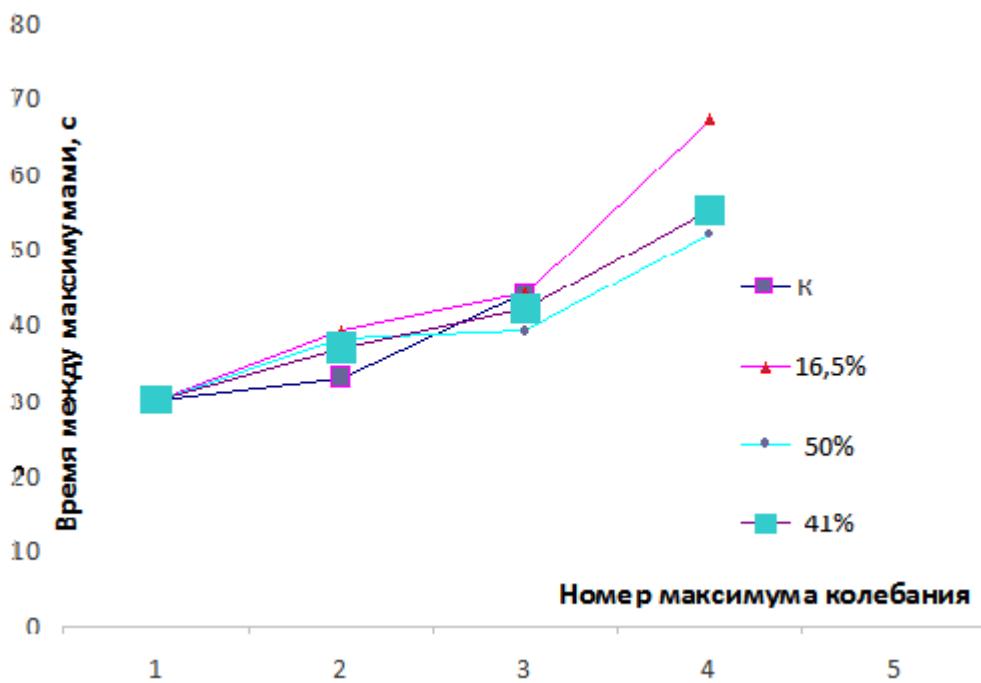


Рисунок 4 – Зависимости периодов колебаний от их номера при добавлении различного объема воды

Для оценки поведения колебаний во всех состояниях системы при добавлении примесей, в математическом пакете Mathcad14 было произведено построение фазовых портретов. Был сделан вывод, что добавление воды не оказывает существенного влияния на фазовые портреты течения реакции.

Таким образом, можно сделать вывод, что влияние ацетона на характер реакции выражено гораздо сильнее по сравнению с влиянием объема воды.

Заключение. В ходе работы было установлено, что влияние воды на характер реакции Бриггса-Раушера незначительно - период практически не изменяется с ходом реакции, но заметно небольшое уменьшение амплитуды колебаний вследствие разбавления концентрации компонент реакции. Влияние же ацетона существенным образом сказывается на периоде реакции, начиная с третьего цикла - увеличение концентрации ацетона приводит к уменьшению периода. Как добавление ацетона, так и воды приводило к изменению общей длительности реакции, а также к существенным изменениям времени каждого цикла колебательных процессов, что было наиболее ярко выражено после третьего цикла.

Таким образом, реакция Бриггса-Раушера демонстрирует высокую

чувствительность к присутствию примеси ацетона и в меньшей степени воды. Чем больше концентрация ацетона, тем меньше период колебаний и общее время автоколебательной реакции. Проведение исследований в этой области открывает перспективу создания принципиально новых методик определения микроколичеств указанных веществ. Количественной основой для определения указанных веществ (и слабых внешних воздействий) может быть зависимость частоты (периода) колебаний от концентрации реагентов или катализатора. Полученные результаты могут представлять интерес при исследованиях, например, воздействия микропримесей на живые системы.

Результаты работы опубликованы в журнале *Известия Вузов* «Прикладная нелинейная динамика» [9].

Список используемой литературы

1. *Szymanski J., Gorecki J., Hauser M.J.B.* Chemo-mechanical coupling in reactive droplets // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 25. P. 117.
2. *Cervellati R.* The Briggs-Rauscher reaction as a test to measure the activity of antioxidants // *Helv. Chim. Acta*. 2001. V. 84. P. 3547.
3. *Prenesti E.* Antioxidant power quantification of decoction and cold infusions of Hibiscus sabdariffa flowers // *Food Chem.* 2007. V. 100. P. 433.
4. *Vanag V.K., Boulanov D.V.* Behavior of the Belousov-Zhabotinskii Oscillator in Reverse Micelles of AOT in Octane // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 1449.
5. *Вавилин В.А.* Автокатализ и флюктуации в природе // *Природа*. 2005. № 6. С. 52.
6. *Рытик А.П., Усанов Д.А.* Влияние электромагнитного излучения на автоколебательную реакцию Бриггса-Раушера// *Журн. физ. химии.* 2013. Т.87. № 5. С. 891.
7. *Лебедев В.М., Приселкова А.Б., Спасский А.В. и др.* Инициация ведущих центров в реакции Белоусова-Жаботинского под действием пучка альфа-частиц с энергией 30 МэВ // Препринт НИИЯФ МГУ. 2005. С.31.

8. *Gajdoš Kljusuric J., Djakovic S., Kruhak I.* Application of Briggs-Rauscher reaction for measurement of antioxidant capacity of Croatian wines // *Acta alimentaria*, 2005 V. 34. P. 483-492.
9. Усанов Д.А., Рытик А.П., Кутикова О.Ю., Иванова А.А. Влияние микропримесей на характер осцилляций реакции Бриггса-Раушера // «Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика». – 2017. – №2. – Т.25. С. 63-73.