РАЗДЕЛ IV. ХИМИЯ

Гасанова Х.М.

Проявление детерминистической динамики при каталитическом окислении 1,6-нафтодиола в гомогенной среде*Дагестанский государственный университет
(Россия, Махачкала)*

doi: 10.18411/lj-07-2021-22

Аннотация

Приведены результаты по проявлению детерминистической динамики при каталитическом окислении 1,6-нафтодиола в гомогенной среде и возникновению химических осцилляций в данной системе. Изучено влияние концентрации реагента и катализатора, температуры и pH среды на основные характеристики химических осцилляций.

Ключевые слова: каталитическое окисление, гомогенная среда, химические осцилляции, автокатализ, детерминированный хаос, Фурье-анализ, аттрактор, фазовый портрет.

Abstract

Results on development of deterministic dynamics in catalytic oxidation of 1,6-naphthodiol in homogeneous medium and occurrence of chemical oscillations in this system are given. Influence of reagent and catalyst concentration, temperature and pH of medium on basic characteristics of chemical oscillations is studied.

Keywords: catalytic oxidation, homogeneous medium, chemical oscillations, autocatalysis, deterministic chaos, Fourier analysis, attractor, phase portrait.

Настоящее сообщение посвящено исследованию процессов каталитического окисления 1,6-нафтодиола (Nd) кислородом воздуха в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с диметилглиоксимом (ДМГ) и бензимидазолом (БИА) в гомогенной среде, в которой реализуются химические осцилляции детерминистического характера.

Использованные в работе растворы реагентов готовили растворением точных навесок 1,6-нафтодиола и гептагидрата сульфата кобальта (II) квалификации "ч.д.а." в бидистиллированной воде, а в случае с ДМГ и БИА – в этаноле. Раствор катализатора (кат) в виде комплекса кобальта (II) с ДМГ и БИА готовили в соотношении $\text{Co(II)}:\text{ДМГ}:\text{БИА} = 1:2:2$ соответственно, а оксигенацию его проводили пропусканием воздуха (молекулярного кислорода) через раствор комплекса; для каждой серии опытов использовали свежеприготовленный раствор оксигенированного смешаннолигандного разнолигандного комплекса $[\text{Co(II)}-\text{ДМГ}-\text{БИА}-\text{O}_2]$. pH в системе устанавливали при помощи трис-буфера. Исследование концентрационных колебаний проводили в стеклянном реакторе, состоящем из двух ячеек, соединенных между собой электролитическим ключом и помещенном в ультратермостат (точность термостатирования $\pm 0,01$ °C); объем реакционной ячейки составлял 50 см³. Концентрационные колебания в системе регистрировали путем измерения потенциала точечного платинового электрода, однозначно связанного с концентрациями исходного и промежуточного форм реагента и компонентов катализатора, относительно хлорсеребряного электрода сравнения с рубашкой, заполненной насыщенным раствором хлорида калия в течение времени [1,2].

Типичный график зависимости изменения относительного потенциала от времени приведен на рис.1.

Рис.1. Зависимость относительного потенциала процесса окисления 1,6-нафтодиола от времени ($C_{Nd} = 8,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{кат} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pH = 7,5$; $t = 50$ °C)

Полученные в работе результаты позволяют заключить, что окисление 1,6-нафтодиола в гомогенной среде в присутствии катализатора $Co(II)$ -ДМГ-БИА- O_2 протекает в колебательном режиме.

Из данных рис. 1 видно, что для изучаемой системы характерно наличие индукционного периода (20-25 мин), что указывает на автокаталитический динамический характер протекающих процессов.

Изучено влияние концентрации реагента (Nd) и катализатора (кат), температуры и pH среды на основные характеристики (индукционный период, амплитуды и частоты колебаний) химических осцилляций.

Опытным путем установлено, что химические осцилляции в исследуемой системе наблюдаются в определенных узких интервалах концентраций реагента и катализатора, температуры и pH, т.е. при $C_{Nd} = (2,5 \div 10)10^{-3}$ моль/л, $C_{кат} = (1,5 \div 2,5)10^{-4}$ моль/л, $pH\ 7,3 \div 7,8$ и $t = 45 \div 60$ °C. Следует отметить, что однозначных зависимостей основных характеристик (индукционных периодов, амплитуд и частот колебаний) от концентрации реагента и катализатора, pH и температуры не наблюдается. Данный факт может свидетельствовать о реализации детерминированного хаоса в исследуемой динамической химической системе.

По полученным экспериментальным результатам можно сделать заключение о том, что обнаруженный колебательный режим наблюдается только в неперемешиваемом реакторе в открытой по отношению к воздуху ячейке.

Задача дальнейшего исследования состояла в определении того, какого рода временной эволюцией обусловлен полученный в работе аналитический сигнал (временной ряд) в виде зависимости потенциала от времени. Для реализации данной задачи использован метод, основанный на дискретном преобразовании Фурье.

При интерпретации экспериментальных результатов важно выяснить, какая информация о сигнале $x(t)$ содержится в спектре мощности, т.е. в зависимости $\lg S$ от частоты ν ($\nu = k\Delta t$). На практике такая последовательность чисел конечна и содержит n значений, которая ограничена общей продолжительностью эксперимента $t_{max} = n \cdot \Delta t$.

Спектр мощности, соответствующий исходному временному ряду (рис.1) представлен на рис.2.

Рис.2. Фурье - спектр временного ряда

Как показывают эти результаты, в исследуемой системе выделить основные частоты не удается.

Таким образом, изучение эволюции спектров Фурье позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемые осцилляции являются следствием протекания процесса окисления 1,6-нафтодиола в колебательном режиме, т.е. указывают на детерминированный характер наблюдаемых явлений; следует отметить, что если бы эти колебания носили случайный характер (проявление белого шума), то спектр Фурье был бы сплошным. Важным следствием из данного исследования является также, что в рассматриваемых системах частоты не выделены, следовательно, имеет место проявление динамического хаоса, что подтверждает сделанное ранее предположение.

Фурье анализ временного ряда не позволяет произвести различие между динамическим хаосом и случайным сигналом. Это ограничение рассматриваемого подхода вынуждает нас обратиться к другим существующим методам, которые позволяют охарактеризовать особенности динамики протекающих процессов.

Ценную информацию о динамике системы содержит временная последовательность экспериментально измеренных величин, исходя из которой строится фазовый портрет. Фазовый портрет для исследуемых процессов строили на основе полученных экспериментальных данных по изменению потенциала от времени, используя зависимости в координатах $\Delta E(t+2\Delta\tau)$, $\Delta E(t+\Delta\tau)$ и $\Delta E(t)$, где t – время, а τ – шаг дискретизации, равный одной секунде (рис.3).

Рис.3. Трехмерный фазовый портрет

Данные рис.3 показывают, что все семейства фазовых траекторий стягиваются к некоторому подмножеству точек фазового пространства – аттрактору. Этот факт свидетельствует о детерминированности динамики протекающих процессов в исследуемых условиях.

При обработке временных рядов с целью измерения характеристик динамических систем использовали восстановление аттрактора по временной последовательности данных [3,4].

Полученные зависимости представлены на рис.4. Обработка экспериментальных данных для всех случаев показала, что величины размерностей аттрактора d не зависят от размерности фазового пространства n при $n \geq 5$, а размерности аттрактора принимают дробные значения. Расчет размерностей аттрактора по временному ряду представляет значительный интерес, поскольку позволяет оценить минимальное число динамических переменных, необходимых для описания наблюдаемых процессов.

Рис.4. Зависимость $\ln C(r)$ от $\ln r$

Рис.5. Зависимость d от n

Используя полученные значения размерностей аттрактора, построены зависимости этих величин от размерности фазового пространства. Типичный график данной зависимости представлен на рис.5. Из данных рис.5 видно, что величина размерности аттрактора d не зависит от размерности фазового пространства n при $n = 5$ и выше, а вышедшая на насыщение величина d рассматривается как размерность аттрактора (равна 2,7). Когда $d > 2$ или имеет нецелочисленные значения, следует ожидать появления в системе хаотических колебаний, что имеет место для большинства рассмотренных в работе случаев. Значение размерности фазового пространства всегда больше величины размерности аттрактора $n > d$. Необходимо указать также, что значение $n = 5$, выше которого наблюдается насыщение, представляет собой минимальное число переменных, участвующих в процессе автокаталитического окисления 1,6-нафтодиола кислородом воздуха.

Таким образом, полученные результаты анализа временных рядов при помощи корреляционной функции аттрактора подтверждают сделанное ранее заключение о проявлении детерминистической динамики как следствие протекания исследуемых каталитических процессов жидкофазного окисления в системе 1,6-нафтодиол – $[\text{Co(II)}-\text{ДМГ-БИА-O}_2]$. Значения размерностей фазового пространства n для всех исследованных случаев соответствуют пяти. Это указывает на то, что в исследуемых системах при моделировании кинетических закономерностей протекающих

окислительно-восстановительных процессов необходимо учитывать число компонентов реакционной смеси равное пяти.

1. Магомедбеков У.Г. Химические осцилляции при окислении гидрохинона в гомогенных каталитических системах // Журн. физ. химии, 2002. Т. 76. № 4. С. 678-681.
2. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Образование диссипативных структур при гомогенном окислении биосубстратов: оценка динамических характеристик и параметризация временных рядов // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2011. Т.52. №6. С. 443-448.
3. Берже П., Помо К., Видал К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
4. Castroro R., Sauer T. Correlation dimension of attractors through interspike intervals //Phys. Rev. E., 1997. V. 55. P. 243.