ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 8, с. 1128–1131

УДК 541.128.(1+7):534.242

ВИБРАЦИОННО-АКУСТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЖИДКОФАЗНУЮ РЕАКЦИЮ С КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ ПРИ АССОЦИАЦИИ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. Т. П. Кулагина[1], *, Л. П. Смирнов[1], З. С. Андрианова[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*
Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия
**E-mail: tan@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.
После доработки 05.04.2021 г.
Принята к публикации 28.04.2021 г.

Проведено моделирование низкочастотного механического воздействия на реакцию с кинетической неустойчивостью при ассоциации реагента. Установлена связь собственной частоты осцилляций с параметрами реакции и показано, что выбор амплитуды и частоты воздействия позволяет управлять скоростью реакции, изменять форму, частоту и амплитуду осцилляций концентраций реагентов.

DOI: 10.31857/S0367676521080160

ВВЕДЕНИЕ

Успешное решение проблем управления кинетикой реакции посредством периодического воздействия требует перехода от феноменологии к моделированию на основе детальных представлений о кинетике и механизме реакций, учитывающих их зависимость от внешнего воздействия в широком диапазоне частот [1–4]. При анализе явлений, индуцированных низкочастотным механическим полем [5–7], показано, что формально простая реакция при ассоциации реагентов превращается в многостадийный процесс, при этом полагали, что связь константы равновесия ассоциации с внешним давлением описывается уравнением Вант-Гоффа, а вторичные химические связи ассоциатов легко разрушаются механически [8]. Хотя значительная часть работ посвящена изучению действия полей высокой частоты, обнаружены физико-химические и химические эффекты влияния на кинетику при частотах порядка 50–100 Гц [9, 10]. Целью настоящей работы является моделирование низкочастотного механического воздействия на химическую реакцию с кинетической неустойчивостью при учете влияния ассоциации на реакционную способность исходных реагентов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ С ВРЕМЕННО́Й НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

Классическим примером реакций с кинетической неустойчивостью является модель Лотки-Вольтерра (Lotka A.J., Volterra V.) [11], предложенную ранее для описания изменчивости во времени состава биологической системы типа “хищник–жертва”. Динамика этой модели исследовалась неоднократно, но ассоциация реагентов при этом не принималась в расчет. В данной работе учитывали, что в жидкой среде из мономера A_1 образуется димер A_2: $2A_1 \leftrightarrow A_2$ с константой равновесия K_0. Рассматривается модель реакции молекул исходного реагента A_1 с образованием двух конечных продуктов B и F;

$$A_1 + X \to 2X \qquad k_1, \tag{1}$$

$$X + Y \to 2Y \qquad k_2, \tag{2}$$

$$Y \to B \qquad k_3 \tag{3}$$

$$X \to F \qquad k_4. \tag{4}$$

Если в реакции димер непосредственно не участвует, то кинетические уравнения имеют вид:

$$\begin{gathered} d[X]/dt = k_1[A_1][X] - k_2[X][Y] - k_4[X], \\ d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[Y], \\ d[B]/dt = k_3[Y], \\ d[F]/dt = k_4[X], \end{gathered} \tag{5}$$

где $[X]$, $[Y]$, $[A_1]$, $[B]$, $[F]$ –концентрации реагентов, k_i, ($i = 1$–4) – константы скорости элементарных реакций. В безразмерном виде уравнения для интермедиатов $[X]$ и $[Y]$ (5) записываются как:

$$d\alpha/d\tau = \alpha(\gamma - \beta), \quad d\beta/d\tau = \beta(\alpha - 1), \tag{6}$$

где $\alpha = k_2[X]/k_3$, $\beta = k_2[Y]/k_3$, $\gamma = \{k_1[A_1] - k_4\}/k_3$, $\tau = k_3 t$.

Тривиальное стационарное решение системы уравнений (6): $\alpha^{(0)} = \beta^{(0)} = 0$. Другое равновесие имеет место быть при $\alpha^{(1)} = 1$, $\beta^{(1)} = \gamma$. Исследование устойчивости этого равновесия системы (6) показало, что концентрации интермедиатов осциллируют с частотой $\omega_0 = \gamma^{0.5}$, при этом движение фазовой точки представляет собой незатухающее вращение вокруг центра.

Кинетические уравнения для продуктов реакции записываются как:

$$db/d\tau = \beta, \quad df/d\tau = \alpha, \tag{7}$$

где $b = k_2[B]/k_3$, $f = k_2[F]/k_4$.

Определяя тип и параметры внешнего воздействия, учитываем, что реакция имеет собственную частоту ω_0. Полагали, что частота воздействия ω связана с ω_0 соотношением: $\omega\tau = n\omega_0\tau + \Delta$, где n – кратность величины частоты воздействия относительно ω_0, Δ – сдвиг по фазе ω относительно ω_0. Зависимость константы равновесия K_0 ассоциации от давления делает возможным регулирование динамики процесса за счет механического воздействия на реакционную систему. Создаваемые в реакционной среде волны растяжения и сжатия приводят к изменению константы равновесия K_0 в соответствии с законом Вант-Гоффа:

$$K(\omega) = K_0 \exp[(-aP\sin(n\omega_0\tau + \Delta)], \tag{8}$$

где P – давление, a – структурно чувствительный коэффициент. При расчетах полагали, что коэффициент a одинаков при растяжении и сжатии (предельный случай).

Молекулы мономера, образованные при разрушении димера, имеют взаимную ориентацию центров межмолекулярного взаимодействия более выгодную для ассоциации на стадии сжатия по сравнению с остальными молекулами. При высокой частоте воздействия эти молекулы не успевают прийти в равновесное состояние, так что их ассоциация идет с большей вероятностью, чем ассоциация остальных молекул, и при этом с выделением тепла.

Динамика уравнений (6) и (7) исследована с помощью компьютерного моделирования для открытой системы, т.е. при условии:

$$[A] = [A_1] + 2K[A_1]^2 = const \tag{9}$$

при различных значениях параметров задачи. Некоторые кинетические зависимости показаны на рис. 1–3. Расчеты проводились при $aP = 2$, $K_0 = 5$; $[A] = 5$ моль · л$^{-1}$, $\omega_0 = 0.4$ с$^{-1}$, $n = 1$, $\Delta = 0$, изменялись только параметры $m_1 = k_1/k_3$ и $m_2 = k_4/k_3$; концентрация $[A_1]$ определялась из уравнения (9). На рис. 1–3 приведены кривые для концентраций $\alpha(\tau)$, поскольку качественно кривые $\beta(\tau)$ и скорости образования продуктов (7) имеют такой же вид, для $\beta(\tau)$ со сдвигом по времени вправо.

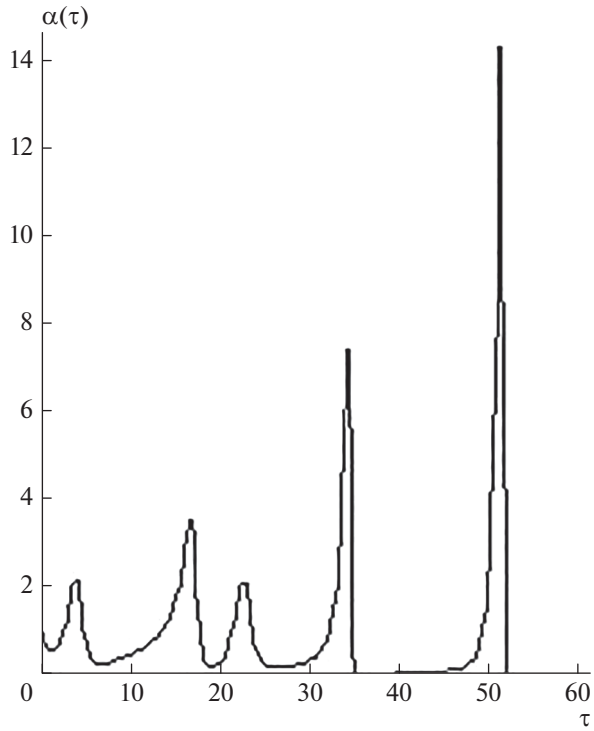

Рис. 1. Зависимость концентраций $\alpha(\tau)$ от времени τ при $m_1 = 1$, $m_2 = 0$.

Без внешнего воздействия в системе устанавливается режим гармонических осцилляций. Ассоциация реагента отражается на характере кривых: максимумы амплитуд осцилляций изменяются во времени по гармоническому закону, причем наиболее резко это проявляется при больших значениях константы равновесия K_0.

При сравнительно небольшой величине воздействия ($aP = 2$) происходит заметное изменение характера осцилляций: сначала они имеют хаотический, иррегулярный вид (рис. 1), а затем постепенно происходит изменение их формы. При увеличении параметра m_1, связанного с константой скорости образования реагента X (1), на кинетических кривых концентраций ярко проявляются пульсации: после периода с практически нулевой амплитудой колебаний происходит их резкое возбуждение с последующим резким уменьшением амплитуды (рис. 2). Увеличение параметра m_2, связанного с константой скорости образования продукта F (4), приводит от иррегулярного характера изменения концентрации $[X]$ к прекращению реакции (рис. 3).

Увеличение концентрации реагента $[A]$, параметров m_1 и m_2, частоты и амплитуды воздействия

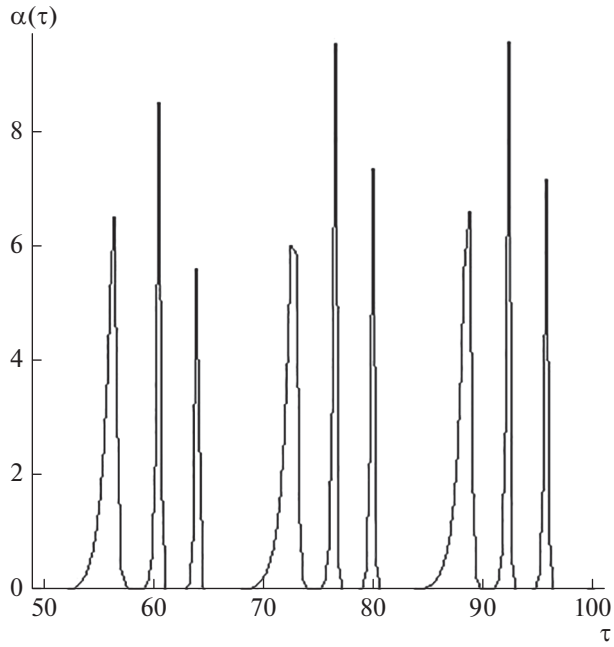

Рис. 2. Зависимость концентраций α(τ)от времени τ при $m_1 = 5$, $m_2 = 0$.

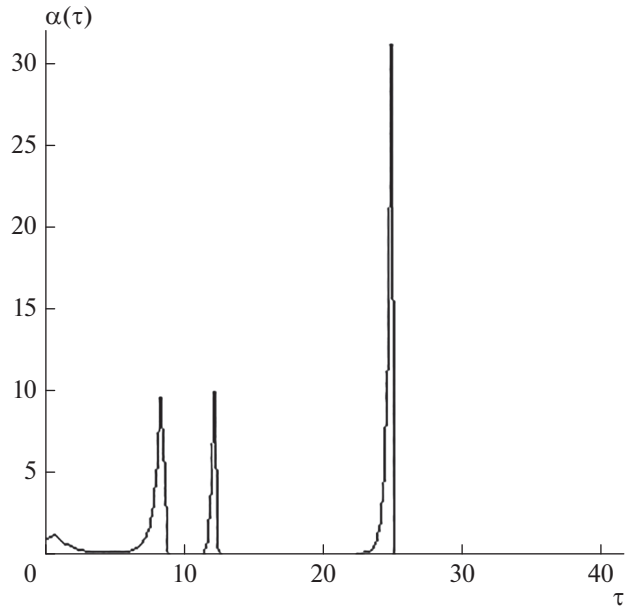

Рис. 3. Зависимость концентраций α(τ) от времени τ при $m_1 = 5$, $m_2 = 1$.

приводят к уменьшению частоты осцилляций и практическому прекращению реакции.

При изучении влияния сдвига Δ на осцилляции рассматривали случаи, когда $\Delta = \pi, \pm 0.5\pi$, поскольку при этих значениях Δ меняется характер изменения функции *sin* или ее знак. При $aP = 2$ и сдвиге $\Delta \neq 0$ осцилляции концентраций первоначально имеют хаотический вид, затем после непродолжительного периода времени они приобретают более упорядоченную форму с несколькими (от 3 до 5) зубцами

Таким образом, внешнее воздействие позволяет управлять кинетикой данной реакции, изменяя частоту и амплитуду колебаний концентраций интермедиатов, вплоть до прекращения реакции. В случае, когда aP мало, начальное состояние временно́й структуры концентрации интермедиатов имеет форму хаоса. Такой режим не является самоподдерживающимся, и гладкая временная структура медленно релаксирует к более однородному распределению. Если величина aP превышает некоторое критическое значение $aP \geq aP_{кр}$, где $aP_{кр}$ зависит от ω, свойства временно́го изменения существенно меняются. В этом случае начальное состояние приводит к формированию иррегулярных, резко выраженных, изменяющихся со временем, структур, и, в конце концов, иррегулярные осцилляции становятся основными, так что динамика системы, как показали вычисления при большом времени, не претерпевает дальнейших изменений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема выявления механизмов структурообразования в нелинейных системах занимает одно из центральных мест в естественных, технических и гуманитарных науках, так что полученные выводы справедливы для исследования механизма образования временных структур в подобных системах. В частности, важнейшей задачей является прогнозирование динамики систем при внешнем периодическом воздействии, которое появляется естественным образом в связи с суточными, сезонными и годовыми циклами температуры, доступности пищи и др. природными факторами [4].

Работа выполнена как часть государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119071190017-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kononov L.O.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 46718.
2. *Sedlák M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329.
3. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
4. *Медвинский А.Б., Петровский С.В., Тихонова И.А. и др.* // УФН. 2002. Т. 172. № 1. С. 31; *Medvinskii A.B., Petrovskii S.V., Tikhonova I.A. et al.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 1. P. 27.
5. *Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 1. С. 30; *Smirnov L.P., Kulagina T.P. Andrianova Z.S.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. No. 1. P. 2494.

6. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.* // Докл. РАН. 2017. Т. 475. № 3. С. 277; *Kulagina T.P., Smirnov L.P., Andrianova Z.S.* // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 475. No. 1. P. 126.

7. *Смирнов Л.П., Кулагина Т.П.* // Хим. физ. 2017. Т. 36. № 10. С. 55; *Smirnov L.P., Kulagina T.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. P. 786.

8. *Кауш Г.* Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.

9. *Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. и др.* // Докл. РАН. 2005. Т. 403. С. 777; *Ganiev R.F., Fomin V.N., Malyukova E.B. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2005. V. 403. No. 6. P. 164.

10. *Беляев А.А., Каганова З.И., Новожилов Б.В.* // Хим. физ. 2005. Т. 24. С. 71; *Belyaev A.A., Kaganova Z.I., Novozhilov B.V.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2005. V. 24. No. 8. P. 71.

11. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 280 с.

Vibration-acoustic effect on liquid-phase reaction with kinetic instability in association of reagents

T. P. Kulagina[a], *, L. P. Smirnov[a], Z. S. Andrianova[a]

[a] *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: tan@icp.ac.ru*

We simulated a low-frequency mechanical effect on a reaction with kinetic instability upon association of the reagent, the relationship between the natural frequency of oscillations and the reaction parameters was established, and it was shown that the choice of the amplitude and frequency of the action allows one to control the reaction rate, change the shape, frequency and amplitude of concentration oscillations.