

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.128.(1+7):534.242

НИЗКОЧАСТОТНОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ
НА ОСЦИЛЛЯЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНТЕРМЕДИАТОВ
БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ В СТРУКТУРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2019 г. Т. П. Кулагина^{1*}, Л. П. Смирнов¹, З. С. Андрианова¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 15.02.2019;

после доработки 11.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Развита математическая модель бимолекулярной химической реакции при низкочастотном механическом воздействии и ассоциации реагентов. Учтено различие реакционной способности молекул реагентов и их ассоциатов. Установлены особенности кинетики и устойчивости режимов реакции при внешнем низкочастотном воздействии на скорость реакций мономеров, димеров и тримеров. Показана возможность управления переходами из устойчивого режима реакции в неустойчивый и обратно при изменении частоты и амплитуды внешнего воздействия.

Ключевые слова: бимолекулярные реакции, структурированные жидкости, низкочастотное механическое воздействие, ассоциация молекул.

DOI: 10.1134/S0207401X19070100

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение структурного порядка жидкостей при ассоциации молекул реагентов и изменение этого порядка за счет внешних воздействий привлекают внимание многих исследователей, поскольку это позволяет подойти к решению важных фундаментальных и прикладных проблем химии, биологии, медицины и т.п. [1, 2]. Способы управления кинетикой жидкофазной химической реакции, оптимизация структуры и выхода продуктов реакции с помощью механического воздействия изучаются многими исследователями. При исследовании акустического воздействия на кинетику полимеризации обнаружены [3, 4] заметные физико-химические и химические эффекты при низких частотах.

Моделирование явлений, сопровождающих низкочастотное механическое воздействие на химическую реакцию, разрабатывается с учетом механизма реакции и надмолекулярной структуры реагентов [5–11]. В основу математической модели положены фундаментальные физикохимические представления об ассоциации молекул в жидкости, о лабильности межмолекулярных связей, о влиянии механических напряжений на энергию активации разрыва этих связей и о роли процессов диффузии и эффекта “клетки” на процесс рекомбинации частиц, образованных при разрушении ассоциатов. Наряду со сравнительно простыми

кинетическими схемами проанализировано внешнее воздействие на реакции со сложным, многостадийным механизмом.

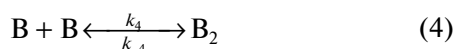
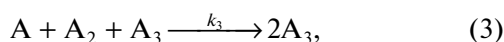
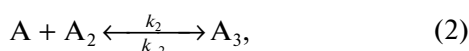
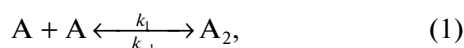
Кинетика многостадийных процессов описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, поэтому в реакционной системе возможно существование нескольких стационарных состояний по концентрации интермедиатов, а многостадийность механизма химической реакции приводит к возникновению как пространственных, так и временных (осцилляции концентраций интермедиатов) диссипативных структур [12, 13]. В работе [8] для реакции $A + B \rightarrow C$, формально бимолекулярной, но по существу многостадийной из-за ассоциации реагентов, теоретически определены условия возникновения осцилляций концентраций интермедиатов (ассоциатов). Показано, что воздействие внешних механических колебаний, имеющих частоту, совпадающую с частотой собственных колебаний концентраций интермедиатов, может привести к увеличению скорости образования продуктов реакции. Методом математического моделирования изучено [6, 7] влияние низкочастотного механического воздействия на кинетику бимолекулярной реакции и изменения концентраций ее интермедиатов при разрушении только одного из двух типов интермедиатов.

Цель настоящей работы – математическое моделирование кинетики изменения концентраций

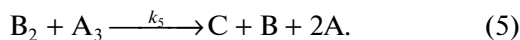
интермедиатов бимолекулярной реакции в структурированной жидкости при низкочастотном механическом воздействии на константы скорости обоих типов ассоциатов. В основу модели положен механизм реакции образования уретанов, поскольку он достаточно хорошо изучен [14, 15].

2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ

В математической модели влияние низкочастотного механического воздействия на кинетику и временную устойчивость режимов бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow C$ в структурированной жидкости анализируется, как и в работах [7, 8], на примере реакции синтеза уретана из спирта A и изоцианата B . Эта реакция представляет собой многостадийный процесс, механизм которого, согласно [14, 15], включает стадии с участием димеров A_2 и тримеров A_3 спирта, а также димера изоцианата B_2 :



(k_i и k_{-i} – константы скорости прямой (i) и обратной ($-i$) реакций), а продукт реакции C образуется при взаимодействии



В параметрическом виде при условии квазистационарности концентрации димера B_2 кинетика изменения концентраций интермедиатов при низкочастотном механическом воздействии на константы скорости димера и тримера описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} dx/dt &= \mu - a_1 x \exp[(\gamma_1 P \sin(2\pi\omega t))] - \\ &- a_2 x + b y \exp[(\gamma_2 P \sin(2\pi\omega t))] - u x y, \\ dy/dt &= a x - b y \exp[(\gamma_2 P \sin(2\pi\omega t))] + \\ &+ u x y - m y (g + y)^{-1}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} x &= [A_2], \quad y = [A_3], \quad \mu = k_1 [A]^2, \\ a_1 &= k_{-1}, \quad a_2 = k_2 [A], \quad b = k_{-2}, \\ u &= k_3 [A], \quad m = k_4 [B]^2, \quad g = k_{-4} k_5^{-1}. \end{aligned}$$

При выводе системы уравнений (6) мы полагаем, что константы скорости образования ассоциатов A_2 и A_3 не изменяются на стадии сжатия, т.е. рассматривали предельный случай процесса.

Скорость w образования продукта реакции C описывается уравнением

$$\begin{aligned} w &= m y (g + y)^{-1} = \\ &= k_4 k_5 [B]^2 [A_3] \{k_{-4} + k_5 [A_3]\}^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где связь эффективной (наблюдаемой) константы скорости k_{ef} с константами скорости элементарных стадий и соотношением концентраций реагентов описывается выражением $k_{ef} = k_4 k_5 \{k_{-4} + k_5 [A_3]\}^{-1} [A_3] [A]^{-1} [B]$.

Задачу решали для случая $[A] = [B] = \text{const}$ (открытая система). Параметры μ и m характеризуют скорость образования ассоциатов A_2 и B_2 и, соответственно, надмолекулярную структуру реакционной системы. Расчет проводили, принимая $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, $\mu = 35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $m = 200 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Остальные параметры во всех вариантах вычислений были взяты равными $a_1 = 0.005 \text{ с}^{-1}$, $a = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $b = 1 \text{ с}^{-1}$, $u = 40 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $g = 1.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В начальный момент времени величины $x(0) = 1.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $y(0) = 0.23 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Исследованы кинетические закономерности реакции (скорости образования продукта реакции и ассоциатов, концентраций димера $x(t)$ и тримера $y(t)$) при варьировании значений амплитуды P и частоты ω периодического воздействия.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [5–10] была исследована кинетика изменения концентраций ассоциатов A_2 и A_3 при $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ (отсутствие воздействия, схема I) и при $\gamma_1 = 1$ и $\gamma_2 = 0$ (воздействие на равновесие (1), схема II) На рис. 1 и 2 представлены результаты расчета при $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ (схема III). При моделировании по схеме I установлено, что в реакционной системе в зависимости от значений параметров системы уравнений (6) возможны равновесия концентраций димера и тримера как типа центра (гармонические колебания), так и типа узла (релаксационные колебания). При моделировании по схеме II установлено, что характер колебаний для димеров и тримеров одинаков [9]. В определенной области значений параметров форма колебаний представляет собой совмещение гармонических и релаксационных колебаний, что, по видимому, объясняется сменой типа равновесия за счет изменения константы равновесия реакции (1) при механическом воздействии. При моделировании для схемы III колебания концентраций димера и тримера различаются (рис. 1а, б), причем в отличие от результатов, полученных для схемы II, они могут иметь нерегулярный, хаотичный вид (рис. 2). Установлено также (рис. 1б), что колебания концентраций ассоциатов подавляют-

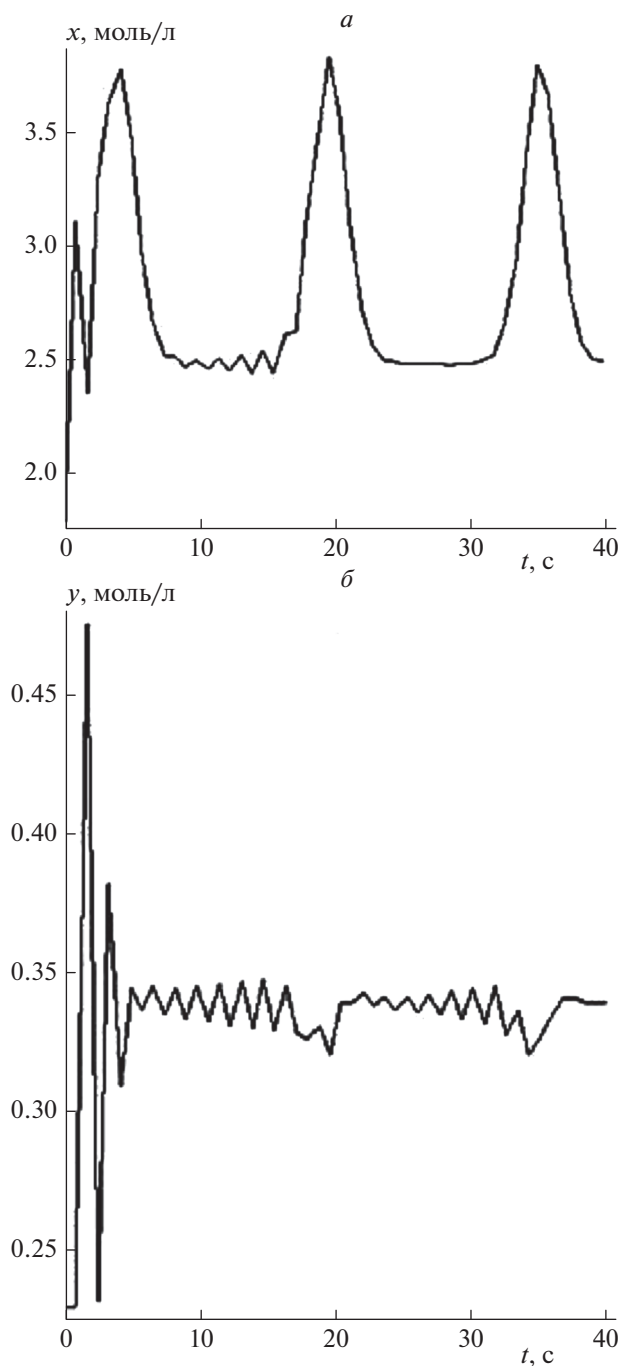


Рис. 1. Зависимость концентраций димеров $x = [A_2]$ (а) и тримеров $y = [A_3]$ (б) от времени t при воздействии с частотой собственных колебаний $\omega = 0.4 \text{ c}^{-1}$ при амплитуде воздействия $P = 4$.

ся при равенстве частот внешнего воздействия и собственных колебаний реакционной системы уравнений (6). Другим, не менее важным отличием результатов моделирования для схем II и III является характер кинетических кривых ассоциатов при равенстве тех же частот: наличие пульсаций

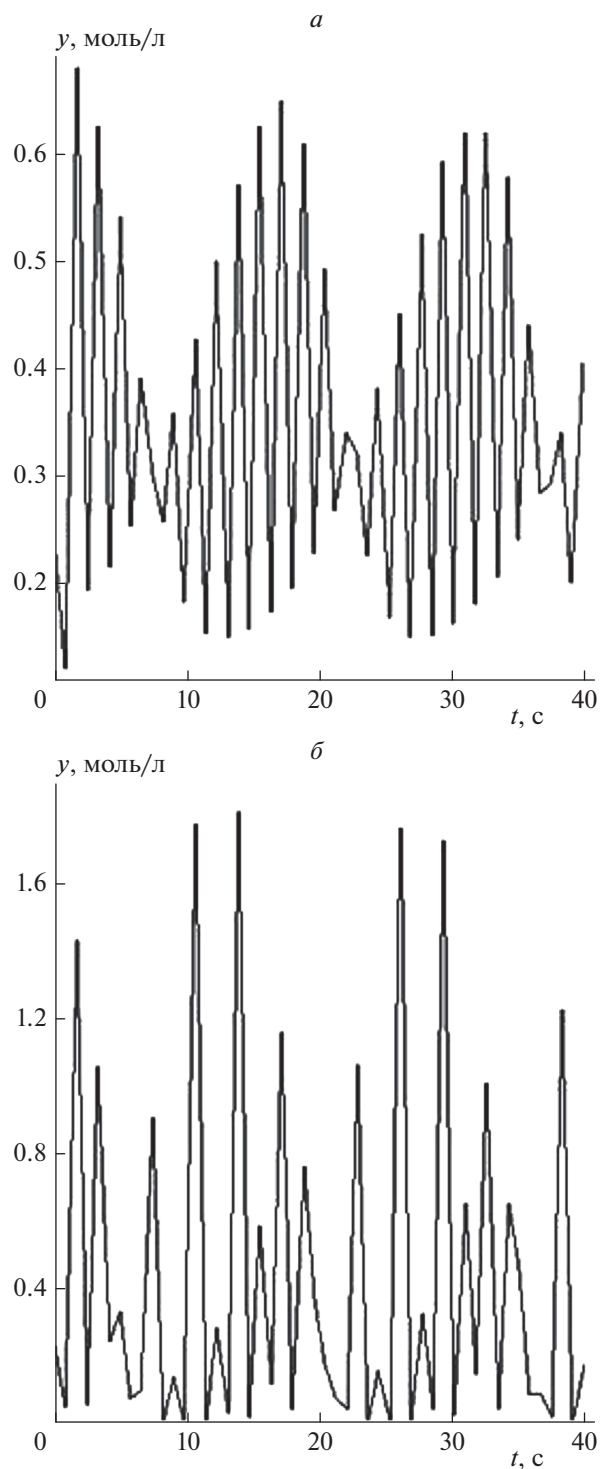


Рис. 2. Зависимость концентрации тримеров $y = [A_3]$ от времени t при воздействии с частотой $\omega = 50.54 \text{ c}^{-1}$ при амплитуде воздействия $P = 4$ (а) и 6 (б).

концентраций интермедиатов со значительным временем между пиками (рис. 1а). Хаотичный, нерегулярный характер колебаний, по-видимому, обусловлен появлением второй возможности для

изменения концентрации ассоциатов: воздействие не только на равновесие (1), но и на равновесие (2).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате моделирования кинетики бимолекулярной реакции в структурированной жидкости показано, что при низкочастотном механическом воздействии осцилляции ассоциатов реагентов имеют хаотический характер, а при совпадении частот механического воздействия с собственной частотой реакционной системы (резонанс частот) возникают пульсации этих осцилляций. Моделирование подтвердило выводы теоретического анализа системы кинетических уравнений бимолекулярной реакции при ассоциации реагентов: показано образование нескольких типов временных диссипативных структур в зависимости от частоты и амплитуды внешнего воздействия и подтвержден резонансный механизм увеличения скорости реакции при совпадении частоты внешнего воздействия с собственной частотой реакционной системы.

Работа выполнена по теме государственного задания Министерства науки и высшего образования № 0089-2014-0021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
2. Price G.J. // *Sonochemistry and Sonoluminescence* / Ed. Crum L.A. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999.
3. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК "Дом печати", 2004.
4. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. и др. // ДАН. 2005. Т. 403. С. 777.
5. Смирнов Л.П., Кулагина Т.П. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 55.
6. Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. // ДАН. 2017. Т. 475. № 3. С. 277.
7. Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 1. С. 30.
8. Кулагина Т.П., Андрианова З.С., Смирнов Л.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 22.
9. Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 19.
10. Kulagina T.P., Smirnov L.P., Andrianova Z.S. // *MOJ Bioorganic and Organic Chemistry (MOJBOS)*. 2018. V. 2. Issue 3. P. 164; <https://doi.org/10.15406/mojbos.2018.02.00074>; <http://medcraveonline.com/MOJBOS/>
11. Смирнов Л.П., Деюн Е.В., Батулин С.М. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2004.
12. Kausch H.H. *Polymer Fracture*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1978.
13. Nicolis G., Prigogine I. *Self-Organization in Non-Equilibrium systems*. New York: Wiley-Interscience, 1977.
14. Тигер Р.П., Тарасов Д.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 11.
15. Бондаренко С.П., Запорожская С.В., Тигер Р.П. и др. // Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 1246.