

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.128.(1+7) : 534.242

**НИЗКОЧАСТОТНОЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ РЕЖИМОВ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ В ЖИДКОЙ
ФАЗЕ ПРИ АССОЦИИИ РЕАГЕНТОВ**

© 2020 г. Т. П. Кулагина^{1*}, Л. П. Смирнов¹, З. С. Андрианова¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 07.05.2020;

после доработки 07.05.2020;

принята в печать 20.05.2020

Методом математического моделирования изучено влияние частоты и амплитуды механического воздействия на устойчивость режимов жидкофазной бимолекулярной реакции образования уретанов из спирта и изоцианата при исходном равновесии типа устойчивого фокуса. При заданной амплитуде воздействия наблюдаются два критических значения частоты. При сравнительно низкой частоте возникают осцилляции концентраций интермедиатов без изменения типа равновесия реакционной системы. С увеличением частоты достигается второе критическое событие: происходит бифуркация состояния реакционной системы. В точке бифуркации осцилляции концентраций интермедиатов незначительны, но с увеличением частоты они растут по амплитуде и представляют собой комбинацию релаксационных и двух видов гармонических колебаний.

Ключевые слова: многостадийная химическая реакция, ассоциация реагентов, низкочастотное механическое воздействие, изменение скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X20100088

ВВЕДЕНИЕ

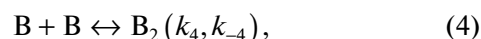
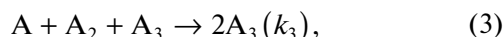
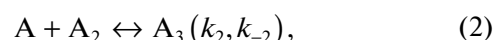
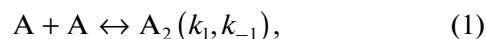
Моделирование явлений при низкочастотном механическом воздействии на химическую реакцию в структурированной жидкости проводится с учетом механизма реакции и надмолекулярной структуры реагентов [1–8]. В случае многостадийных процессов в реакционной системе возможно наличие нескольких стационарных состояний концентраций интермедиатов, а также осцилляций их концентраций (образование временных диссипативных структур) [9–11].

Цель работы – математическое моделирование низкочастотного механического воздействия на устойчивость структуры интермедиатов жидкофазной бимолекулярной реакции при условии, что их концентрации первоначально находятся в равновесии типа устойчивого фокуса.

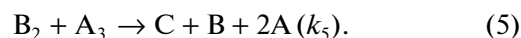
*Математическое моделирование
бимолекулярной реакции*

В математической модели влияние низкочастотного механического воздействия на бимолекулярную реакцию $A + B \rightarrow C$ в структурированной жидкости анализируется, как и в работе [4], на примере механизма реакции синтеза уретана

из спирта A и изоцианата B . Эта реакция представляет собой многостадийный процесс, механизм которого, согласно изложенному в работах [12, 13], включает стадии с участием димеров A_2 и тримеров A_3 спирта, а также димера изоцианата B_2 :



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



Механическое воздействие с частотой $\omega = 2\pi\nu$ на кинетику реакции можно описать, принимая во внимание, что в реакционной системе создается напряжение растяжения σ , которое, согласно представлениям А. Тобольского и Г. Эйринга о лабильности межмолекулярных связей [14, 15],

учитывается в выражении для констант скорости $k(\omega)_{-i}$ разрушения ассоциатов при растяжении:

$$k(\omega)_{-i} = k_{-0i} \exp\{(-E_{-i} + \gamma_i \sigma) / RT\}, \quad i = 1, 2, \quad (6)$$

где γ_i – структурно чувствительный коэффициент, а σ изменяется по закону $\sigma = P_0 \sin(\omega t)$.

В параметрическом виде при условии квазистационарности концентрации димера B_2 кинетика интермедиатов при низкочастотном механическом воздействии (6) на константу равновесия димера и тримера описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} dx/dt &= \mu - a_1 x \exp[(\gamma_1 P \sin(\omega t))] - \\ &- a_2 x + b y \exp[(\gamma_2 P \sin(\omega t))] - u x y, \\ dy/dt &= a x - b y \exp[(\gamma_2 P \sin(\omega t))] + \\ &+ u x y - m y (g + y)^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

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 (7) полагали, 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 С описывается уравнением

$$w = m y (g + y)^{-1} = k_4 k_5 [B]^2 [A_3] (k_{-4} + k_5 [A_3])^{-1}, \quad (8)$$

а 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 $\mu = 16.8$ моль \cdot (л \cdot с) $^{-1}$ и $m = 100$ моль \cdot (л \cdot с) $^{-1}$. В начальный момент времени полагали $x(0) = 1.8$ моль/л $^{-1}$, $y(0) = 0.23$ моль/л $^{-1}$. Исследовали кинетические закономерности реакции (скорости образования продукта реакции (8) и ассоциатов, концентраций димера $x(t)$ и тримера $y(t)$) при

варьировании значений амплитуды P и частоты ω периодического воздействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнения (7) описывают динамическое поведение системы с двумя степенями свободы. Для концентраций интермедиатов A_2 и A_3 возможны следующие ситуации: 1) отсутствие стационарного решения, 2) наличие одного стационарного состояния и, наконец, 3) наличие двух стационарных состояний.

Теоретическое исследование динамического поведения системы с двумя степенями свободы проводится с помощью анализа корней характеристического уравнения, получаемого при линеаризации относительно малых отклонений от равновесия [10]. Устойчивость стационарного решения при этом определяется коэффициентами характеристического уравнения.

Динамическое поведение системы (7) зависит от вида корней характеристического уравнения: а) корни – действительные отрицательные числа (устойчивый узел, колебания в системе отсутствуют), б) корни – действительные положительные числа (неустойчивый узел, в системе возникают колебания с постоянными амплитудой и частотой), в) корни – комплексные числа с отрицательной действительной частью (устойчивый фокус, в системе наблюдаются затухающие колебания), г) корни – комплексные числа с положительной действительной частью (неустойчивый фокус, в системе возникают колебания с нарастающей амплитудой и периодом колебаний), д) корни – действительные числа, имеющие разные знаки (седло, при малом отклонении от основного положения равновесия система удаляется в заданном направлении от положения равновесия), е) корни – чисто мнимые числа (устойчивый центр, наблюдаются незатухающие колебания, фазовая траектория системы – эллипс).

В настоящей работе была исследована кинетика изменения концентраций ассоциатов A_2 и A_3 при различных схемах механического воздействия на ассоциаты: при $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$ (воздействие на равновесие (2), отсутствие воздействия на равновесие (1), схема 0–1), а также при $\gamma_1 = 1$ и $\gamma_2 = 1$ (воздействие на равновесия (1) и (2), схема 1–1). Результаты моделирования приведены на рисунках 1–4. Расчеты проведены по уравнениям (7) при следующих значениях параметров: $a = 0.5$ моль \cdot (л \cdot с) $^{-1}$, $a_1 = 0.005$ с $^{-1}$, $b = 1.0$ с $^{-1}$, $g = 1.6$ моль/л, $u = 40$ л $^2 \cdot$ моль $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$.

Как видно из рис. 1, при небольшой частоте механического воздействия ($\omega = 0.4$) происходит медленное уменьшение концентрации интерме-

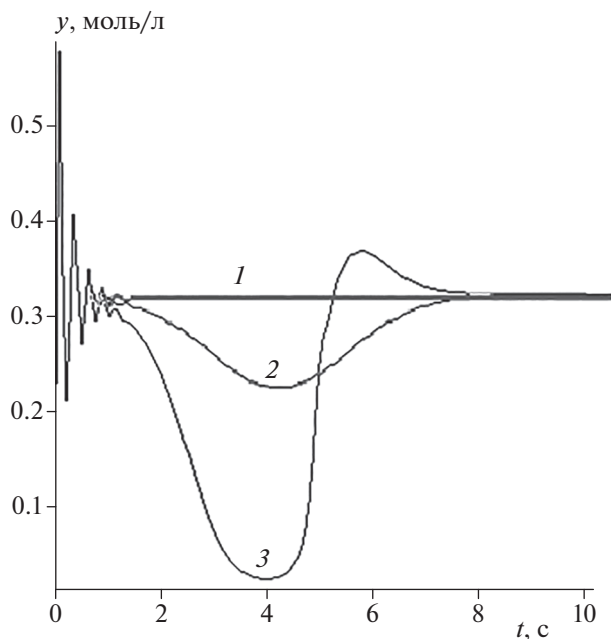


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости концентрации тримера y (от времени t) при $\omega = 0.4 \text{ с}^{-1}$ и $P = 6$: кривая 1 – при $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$, кривая 2 – при схеме нагружения 0–1, кривая 3 – при схеме нагружения 1–1.

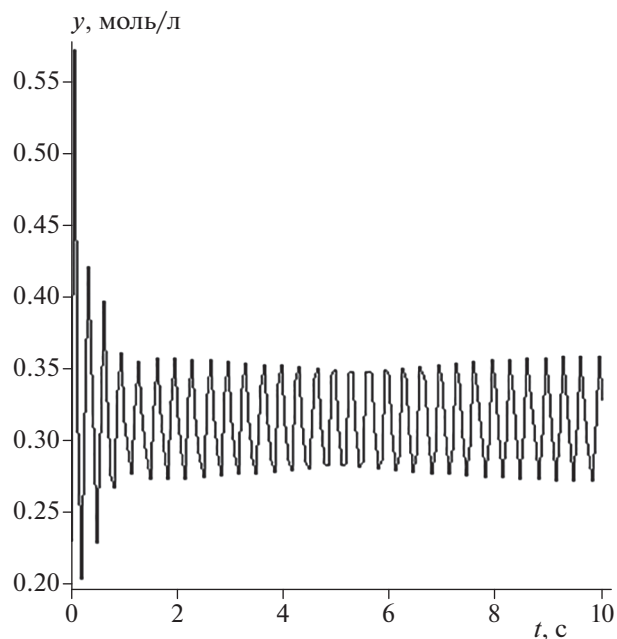


Рис. 2. Кинетические кривые зависимости концентрации тримера y (от времени t) при $\omega = 18.84 \text{ с}^{-1}$ и $P = 6$ для схем 0–1 и 1–1.

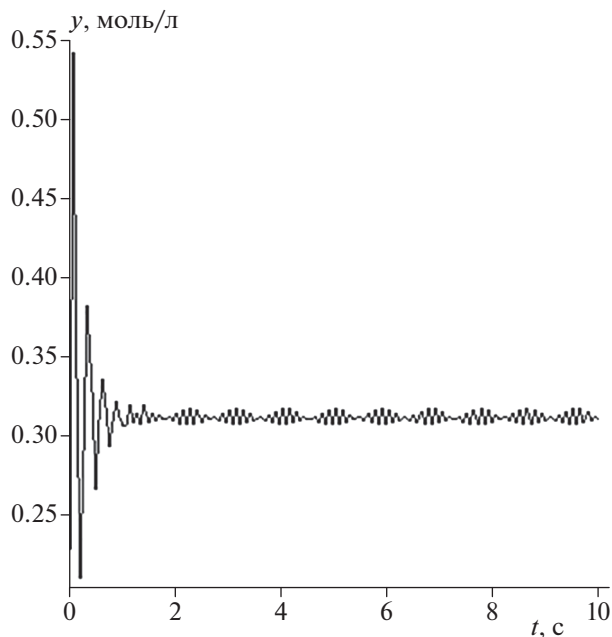


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но при $\omega = 50.24 \text{ с}^{-1}$.

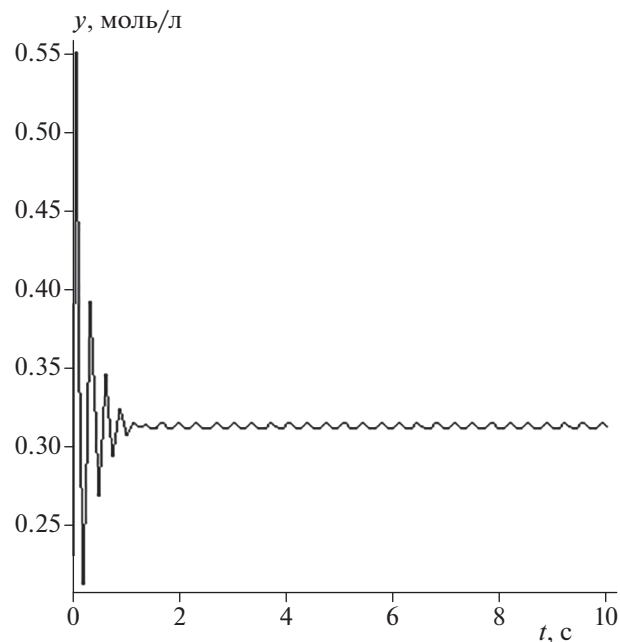


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, но при $\omega = 75.36 \text{ с}^{-1}$.

диата с последующим ее восстановлением до равновесного значения. Величина и скорость изменения зависят от схемы нагружения и максимальны при использовании схемы 1–1. Такое поведение реакционной системы при механическом воздей-

ствии с небольшой частотой соответствует наличию одного стационарного состояния реакционной системы типа устойчивого фокуса. Благодаря достаточно сложному механизму реакционная система при небольшой частоте механического

воздействия успевает сохранить исходное состояние.

При большей частоте механического воздействия как для схемы 0–1, так и для схемы 1–1 реакционная система теряет исходное состояние: возникают осцилляции концентраций интермедиатов комбинированного вида. Как видно из рис. 2 и 4, наблюдаются два вида колебаний. При сравнительно небольшой частоте ($\omega = 18.84 \text{ с}^{-1}$) в системе возникают колебания, минимум амплитуды которых равен нулю (рис. 2). При значительно большей частоте ($\omega = 75.36 \text{ с}^{-1}$) возникает сочетание двух видов гармонических колебаний с одинаковым периодом колебаний, но существенно различающимися по величине амплитудами, с релаксационными колебаниями, которые обеспечивают переход между гармоническими составляющими (рис. 4).

Таким образом, показано, что в случае, когда реакционная система изначально находится в устойчивом стационарном состоянии, периодическое механическое воздействие относительно низкой частоты сначала переводит систему в неустойчивое состояние. Частоту такого перехода можно определить, проанализировав характеристическое уравнение реакционной системы, поскольку при переходе происходит изменение знака действительной части корня характеристического уравнения, т.е. действительная часть корня становится равной нулю. При существенно больших частотах происходит второй переход состояния реакционной системы, заключающийся в изменении характера осцилляций интермедиатов (рис. 3): амплитуда осцилляций существенно уменьшается, а среднее значение концентраций интермедиатов практически совпадает с равновесным значением, наблюдаемым для реакционной системы без механического воздействия (рис. 1, кривая 1). Появление такого режима, связано с переходом реакционной системы из состояния устойчивого фокуса в состояние с неустойчивым фокусом. Точка бифуркации вызвана существенным изменением корней характеристического уравнения и, следовательно, определена из их анализа.

Следует отметить, что скорость образования конечного продукта бимолекулярной реакции С, согласно уравнению (8), пропорциональна концентрации интермедиата А₃ и, следовательно, изменяется сложным образом при изменении частоты внешнего механического воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом математического моделирования изучено влияние частоты механического воздействия на устойчивость режимов би-

молекулярной реакции в структурированной жидкости при равновесии концентраций интермедиатов типа устойчивого узла. Показано, что по достижении критического значения частоты возникают осцилляции с большой амплитудой колебаний концентраций интермедиатов без изменения типа равновесия реакционной системы. При дальнейшем увеличении частоты механического воздействия, по достижении второго критического значения частоты, происходит бифуркация состояния реакционной системы. При этом осцилляции концентраций интермедиатов представляют собою комбинацию двух видов гармонических колебаний и релаксационных колебаний.

Влияние ассоциации реагентов на кинетику химических реакций необходимо учитывать как с фундаментальной точки зрения, так и в прикладном отношении: при определении констант скорости элементарных стадий, прогнозировании эволюции реакционной системы, управлении кинетикой и технологией химических и биохимических процессов. Несомненно, что дальнейшее развитие исследований в этой области (анализ более сложных кинетически и структурно-реакционных систем) повлечет за собой создание новой парадигмы, лежащей в основе описания кинетики химических реакций с учетом реальной микрогетерогенности жидкой среды. Развитию представлений о взаимосвязи надмолекулярной структуры и реакционной способности жидкости, включая растворы реагентов, препятствует отсутствие единого взгляда на роль ассоциации в этой среде. В основных монографиях и обзорах, посвященных кинетике реакций в жидкой фазе, ассоциация молекул реагентов либо не рассматривается, либо предполагается лишь гипотетической.

Работа выполнена по теме государственного задания Министерства науки и высшего образования № 0089-2019-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Л.П., Кулагина Т.П. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 55.
2. Кулагина Т.П., Смирнов Л.П. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 12. С. 29.
3. Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 10. С. 38.
4. Кулагина Т.П., Андрианова З.С., Смирнов Л.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 22.
5. Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. // Хими. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 19.
6. Kulagina T.P., Smirnov L.P., Andrianova Z.S. // MOJBOS. 2018. V. 2. № 3. P. 164.

7. Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 15.
8. Смирнов Л.П., Деюн Е.В., С.М. Батулин С.М. // Высокмолекуляр. соединение А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2004.
9. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Филда Р., Бургера М. М.: Мир, 1988.
10. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
11. Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Non-Equilibrium systems. New York: Wiley-Interscience, 1977.
12. Тигер Р.П., Тарасов Д.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 11.
13. Бондаренко С.П., Запорожская С.В., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 1246.
14. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
15. Tobolsky A., Eyring H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 125.