

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.128.(1+7) : 534.242

МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЖИДКОФАЗНУЮ РЕАКЦИЮ С ВРЕМЕННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ И АССОЦИАЦИЕЙ МОЛЕКУЛ РЕАГЕНТОВ

© 2021 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 27.10.2020;

после доработки 14.11.2020;

принята в печать 20.11.2020

При моделировании низкочастотного механического воздействия на реакцию с временной неустойчивостью и ассоциацией молекул реагентов показано, что выбор амплитуды и частоты воздействия позволяет изменять форму, частоту и амплитуду осциллирующих концентраций интермедиатов и тем самым регулировать скорость и выход продуктов реакции. В зависимости, в первую очередь, от амплитуды воздействия возможны три режима осциллирующих концентраций интермедиатов: режим хаотических, нерегулярных осцилляций, пульсационный режим и режим прекращения реакции. При совпадении частоты внешнего воздействия с частотой собственных колебаний системы происходит резонансное изменение характеристик осцилляций.

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

DOI: 10.31857/S0207401X21050083

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки о структурном порядке жидкой среды и изменении этого порядка за счет внешних воздействий различной природы позволяет решить важные фундаментальные и прикладные проблемы химии, биологии и медицины [1–3]. Регулирование кинетики реакции, оптимизация структуры и выхода продуктов реакции с помощью механического воздействия изучаются многими исследователями [4, 5]. При экспериментальном решении проблем управления кинетикой реакции из-за малой инерционности и практической простоты наибольшее внимание привлекает низкочастотное (акустическое или вибрационное) воздействие на реакцию [6, 7]. Хотя значительная часть работ посвящена изучению действия полей высокой частоты [7], обнаружены физико-химические и химические эффекты при низкочастотном (50–100 Гц) механическом воздействии на кинетику химических реакций [6, 8, 9].

Теория явлений, индуцированных звуковыми и вибрационными полями в жидкой реакционной среде, только начинает разрабатываться. В ранних работах при анализе этих явлений роль надмолекулярной структуры среды либо не принимают во внимание [10, 11], либо, используя параметрический метод, кинетику и механизм реакции не рассматривают [12, 13].

Такое положение в области теоретического анализа вибрационно-акустического воздействия на жидкофазную реакцию обусловлено игнорированием до недавнего времени данных о влиянии ассоциации молекул реагентов на реакционную способность последних и кинетику реакций. Между тем ассоциативная структура жидкой среды позволяет изменять скорость химической реакции с помощью механического воздействия относительно небольшой мощности, поскольку прочность вторичных химических связей существенно меньше прочности первичных.

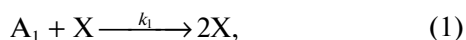
Для изучения явлений, сопровождающих низкочастотное механическое воздействие на химическую реакцию в жидкой фазе, предлагается использовать метод математического моделирования процесса с учетом механизма реакции и современных представлений о структурной организации жидкостей, обусловленной ассоциацией молекул реагентов. В основу модели положены физико-химические данные об ассоциации молекул реагентов в жидкой фазе, о лабильности межмолекулярных связей, о влиянии механических напряжений на энергию активации разрыва этих связей, а также о роли процессов диффузии и эффекта “клетки” на процесс рекомбинации частиц, образованных при разрушении ассоциатов. Наряду со сравнительно простыми кинетическими

схемами проанализировано низкочастотное механическое воздействие на реакции со сложным механизмом [5, 14–18]. При анализе явлений, индуцированных низкочастотным механическим полем, показано, что формально простая реакция при ассоциации молекул реагентов превращается в многостадийный процесс. При этом связь константы равновесия ассоциации с внешним давлением описывали уравнением Вант-Гоффа, а также считали, что вторичные химические связи ассоциатов легко разрушаются механически [19, 20].

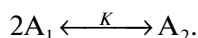
Цель настоящей работы – моделирование низкочастотного механического воздействия на химическую реакцию с кинетической неустойчивостью из-за наличия в ее механизме автокаталитических элементарных стадий при учете влияния ассоциации на реакционную способность исходного реагента.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ С ВРЕМЕННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

В работе проанализирована модель реакции свободных молекул исходного реагента A_1 с образованием конечных продуктов B и F , включающая в себя две автокаталитические элементарные стадии образования интермедиатов X и Y :



Эта модель представляет собой модифицированную модель Лотки–Вольтерра (A.J. Lotka, V. Volterra), предложенную ранее для описания изменчивости во времени состава биологической системы типа “хищник–жертва” [20, 21]. Динамика модели применительно к химическим реакциям исследовалась неоднократно, но ассоциация молекул реагентов при этом не принималась в расчет. В предлагаемой работе учитывается, что в жидкой среде из мономера A_1 образуется димер A_2 по обратимой реакции:



Зависимость константы равновесия K ассоциации от механического воздействия (давления газа) делает возможным регулирование динамики процесса путем сравнительного небольшого механического воздействия на реакционную систему, поскольку ассоциация молекул происходит за счет вторичных связей, имеющих существенно меньшую прочность по сравнению с первичными химическими связями.

Если в реакции димер непосредственно не участвует, то кинетические уравнения, описывающие динамику системы в отсутствие механического воздействия, имеют вид

$$d[X]/dt = k_1[A_1][X] - k_2[X][Y] - k_4[X],$$

$$d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[Y],$$

$$d[B]/dt = k_3[Y],$$

$$d[F]/dt = k_4[X],$$

где $[X]$, $[Y]$, $[A_1]$, $[B]$, $[F]$ – концентрации этих веществ. В безразмерном виде уравнения для $[X]$ и $[Y]$ записываются как

$$d\alpha/d\tau = \alpha(\lambda - \beta), \quad d\beta/d\tau = \beta(\alpha - 1), \quad (I)$$

где

$$\alpha = k_2[X]/k_3, \quad \beta = k_2[Y]/k_3,$$

$$\lambda = \{k_1[A_1] - k_4\}/k_3, \quad \tau = k_3t.$$

Тривиальное стационарное решение системы уравнений (I) есть $\alpha^{(0)} = \beta^{(0)} = 0$. Другое равновесие имеет место при $\alpha^{(1)} = 1$, $\beta^{(1)} = \lambda$. Исследование устойчивости второго равновесия системы (I) показало, что концентрации интермедиатов осциллируют с частотой $\omega_0 = k_3\lambda^{0.5}$: движение фазовой точки представляет собой незатухающее вращение вокруг центра. Кинетические уравнения для продуктов реакции записываются как

$$db/d\tau = \beta, \quad df/d\tau = \alpha, \quad (II)$$

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

При математическом моделировании влияния механического воздействия на кинетику жидкофазной реакции рассматривали процесс в открытой системе для случая постоянства суммарной концентрации реагента A : $[A] = [A_1] + 2[A_2] = \text{Const}$, т.е. полагали, что $[A_1] + 2K[A_1]^2 = \text{Const}$.

При анализе модели выбор частоты внешнего воздействия проводили с учетом собственной частоты ω_0 реакционной системы, полагая, что частоты воздействия ω и ω_0 связаны соотношением $\omega\tau = n\omega_0\tau + \Delta$, где n – кратность величины частоты внешнего воздействия относительно ω_0 , Δ – сдвиг по фазе ω относительно ω_0 .

Создаваемые в реакционной среде волны растяжения и сжатия приводят к изменению константы равновесия K , выражение для которой в газовой системе в соответствии с законом Вант-Гоффа имеет следующий вид:

$$K(\omega) = K_0 \exp[(-\gamma\sigma \sin(n\omega_0\tau + \Delta))],$$

где K_0 – константа равновесия в отсутствие внешнего механического воздействия, σ – максимальная амплитуда напряжения растяжения, γ – структурно-чувствительный коэффициент.

Влияние механического сжатия на константу равновесия $K = k_i/k_{-i}$ в твердом теле из-за малой сжимаемости пренебрежимо мало. В этом отношении жидкость занимает промежуточное положение между газом и твердым телом, т.е. для жидкости мы имеем два предельных случая. Для простоты вычислений в работе полагали, что коэффициент γ одинаков при растяжении и сжатии.

На практике ограничение по частоте воздействия вызвано существованием в кинетике реакций в жидкой фазе так называемого “клеточного эффекта”, состоящего в том, что молекулы реагента, образованные при разрушении молекул димера, имеют взаимную ориентацию центров межмолекулярного взаимодействия, более выгодную для ассоциации на стадии сжатия, чем остальные молекулы реагента. При высокой частоте воздействия они не успеют перейти в равновесное состояние. Их повторная ассоциация идет с большей вероятностью, чем ассоциация остальных молекул реагента, и при этом с выделением тепла, что используют в устройствах СВЧ. Простейшую оценку границы применения модели низкочастотного воздействия можно сделать по формуле $\omega < Dr^{-2}$, где D – коэффициент диффузии (трансляционной или ориентационной), r – размер “клетки” для молекул реагента, образованных при разрушении димера. Более точное определение этой границы возможно с применением формулы Смолуховского.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика уравнений (I) и (II) исследована с помощью компьютерного моделирования для открытой системы, т.е. при условии $[A] = [A_1] + 2K[A_1]^2 = \text{Const}$. Наиболее интересные кинетические зависимости показаны на рис. 1–4. Приведены кривые зависимости концентраций $\beta = k_2[Y]/k_3$ от времени $\tau = k_3t$, поскольку кривые зависимостей α и скорости образования продуктов от τ качественно имеют такой же вид со сдвигом вправо.

Без внешнего воздействия в системе устанавливается режим гармонических осцилляций. Ассоциация молекул реагентов отражается на характере кривых: наблюдается совмещение двух гармонических колебаний концентраций интермедиатов. Оно проявляется в том, что максимумы амплитуд осцилляций изменяются во времени по гармоническому закону, причем наиболее резко это наблюдается при больших значениях константы равновесия K .

При сравнительно небольшой величине воздействия ($\gamma\sigma = 2$) происходит заметное изменение характера осцилляций: сначала они имеют хаотический, иррегулярный вид (рис. 2), а затем постепенно происходит изменение их формы. При $\gamma\sigma = 4$ на кинетических кривых концентраций четко видны пульсации: после некоторого перио-

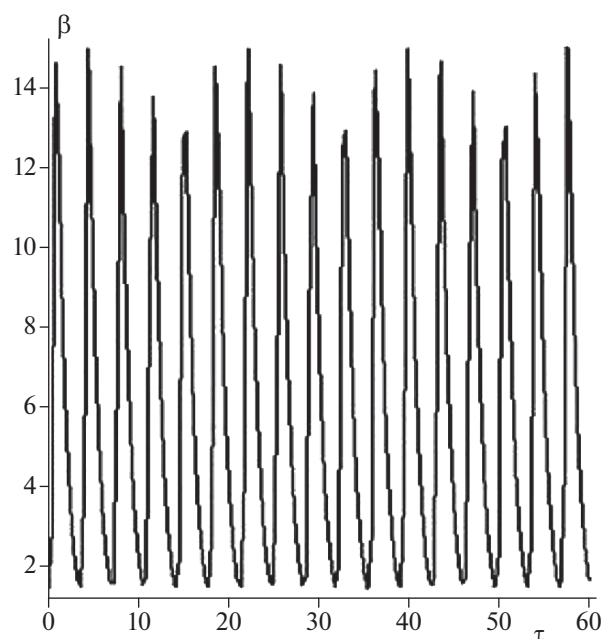


Рис. 1. Зависимость концентрации β от времени τ при $\gamma\sigma = 0$, $K_0 = 5$, $[A] = 15$ моль \cdot л $^{-1}$, $m_1 = 5$, $m_2 = 0$, $\Delta = 0$.

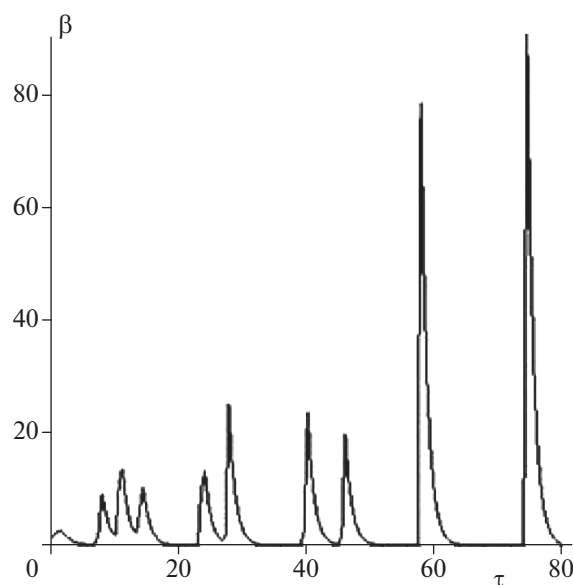


Рис. 2. Зависимость концентрации β от времени τ при $\gamma\sigma = 2$, $K_0 = 5$, $[A] = 5$ моль \cdot л $^{-1}$, $m_1 = 1$, $m_2 = 5$; $\omega [c^{-1}] = = 0.4k_3$, $\Delta = 0$.

да с практически нулевой амплитудой колебаний концентраций происходит их резкое возбуждение с последующим резким уменьшением амплитуды (рис. 3). Увеличение концентрации реагента $[A]$, параметров m_1 и m_2 , частоты воздействия приводит к уменьшению частоты осцилляций и практическому прекращению реакции (рис. 3).

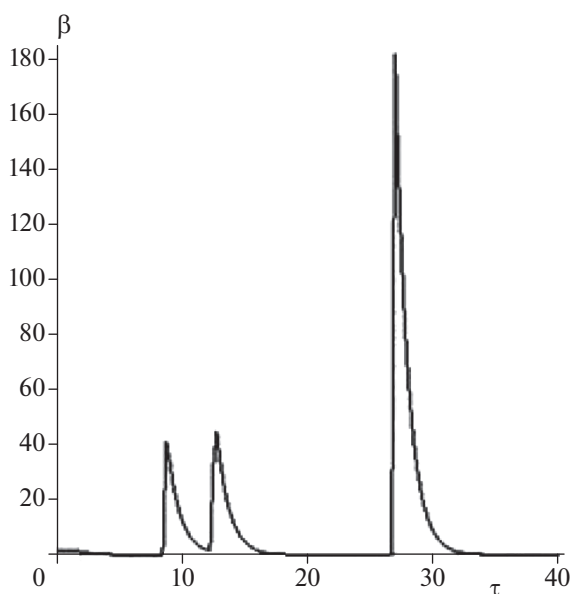


Рис. 3. Зависимость концентрации β от времени τ при $\gamma\sigma = 4$, $K_0 = 5$, $[A] = 5$ моль \cdot л $^{-1}$, $m_1 = 5$, $m_2 = 0.5$; ω [с $^{-1}$] = $= 0.4k_3$, $\Delta = 0$.

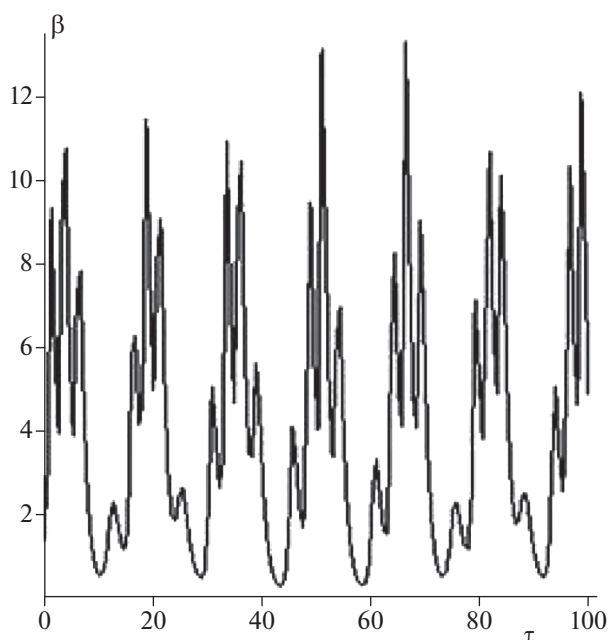


Рис. 4. Зависимость концентраций β от времени τ при $\gamma\sigma = 2$, $K_0 = 5$, $[A] = 5$ моль \cdot л $^{-1}$, $m_1 = 5$, $m_2 = 0.5$; ω [с $^{-1}$] = $= 0.4k_3$, $\Delta = \pi$.

При изучении влияния сдвига Δ на осцилляции рассматривали случаи, когда $\Delta = \pi$, $\pm 0.5\pi$, поскольку при этих значениях Δ меняется характер изменения синус-функции или ее знак. При $\gamma\sigma = 2$ и сдвиге $\Delta \neq 0$ осцилляции концентраций первоначально имеют хаотический вид, затем после не-

продолжительного периода времени они приобретают более упорядоченную форму с несколькими зубцами (рис. 4).

Таким образом, внешнее воздействие позволяет управлять кинетикой данной реакции, изменяя частоту и амплитуду колебаний концентраций интермедиатов, вплоть до прекращения реакции. В случае, когда $\gamma\sigma$ мало, начальное состояние временной структуры концентрации интермедиатов является хаотичным. Такой режим не является самоподдерживающимся, и гладкая временная структура медленно релаксирует к более однородному распределению. Если величина σ превышает некоторое критическое значение $\sigma \geq \sigma_{кр}$, где $\sigma_{кр}$ зависит от ω , свойства временного изменения существенно изменяются. В этом случае начальное состояние приводит к формированию иррегулярных, резко выраженных, изменяющихся со временем структур, и в конце концов иррегулярные осцилляции становятся основными: динамика системы, как показали длительные вычисления, 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 этих систем при внешнем периодическом воздействии, которое, в частности, появляется естественным образом в связи с суточными, сезонными и годовыми циклами природных факторов [22].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castleman A.W., Wei S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 45. P. 685.
2. Kononov L.O. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 46718.
3. Sedláč M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329.
4. Sonochemistry and Sonoluminescence / Ed. Crum L.A. Boston: Kluwer Acad. Publ., 1999.
5. Смирнов Л.П., Кулагина Т.П. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 55
6. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК "Дом печати", 2004.
7. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986.
8. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 403. С. 777.
9. Беляев А.А., Каганова З.И., Новожилов Б.В. // Хим. физика. 2005. Т. 24. С. 71.

10. *Khitrin A.K., Manelis G.B., Deyun E.V.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 228. P. 341.
11. *Хитрин А.К., Манелис Г.Б., Крисяк Б.Э.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1997. Т. 39. С. 1071.
12. *Ковалев Н.А., Лоскутов А.Ю.* // Докл. АН. 2004. Т. 396. С. 68.
13. *Alonso S., Saques F., Mikhailov A.S.* // Science. 2003. V. 299. P. 1722.
14. *Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 1. С. 2494.
15. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.* // Докл. АН. 2017. Т. 475. № 3. С. 277.
16. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 19.
17. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 15.
18. *Кулагина Т.П., Смирнов Л.П., Андрианова З.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 35.
19. *Tobolsky A., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 125.
20. *Кауш Г.* Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
21. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
22. *Медвинский А.Б., Петровский С.В., Тихонова И.А. и др.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 1. С. 31.