

УДК 541.(12.011.3+127)

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ В  
КИНЕТИКЕ ЖИДКОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Кулагина Т.П., Смирнов Л.П.

*Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект  
акад. Семенова, 1, 142432, Московская обл., г. Черноголовка,**E-mail: tan@icp.ac.ru*

В работе исследуется влияние надмолекулярной структуры реагентов на кинетику и механизм реакций в жидкой фазе [1].

До сего времени роль надмолекулярной структуры реакционной среды в кинетике жидкофазных реакций не учитывается, а математические модели этого явления даже для простых кинетических схем не проанализированы. В связи с этим представляется актуальным провести математическое моделирование кинетики жидкофазных реакций с целью проверки идеи о существенной роли структурной организации реакционной среды. В настоящей работе моделируются реакции с одновременным участием как свободных, так и ассоциированных молекул реагентов в предположении, что концентрации свободных и ассоциированных молекул реагентов связаны условием термодинамического равновесия. Это предположение обосновано тем, что молекулярные движения в жидкой фазе обычно развиты и приводят к изменению пространственного расположения частиц, их структуры и структуры их окружения.

Хотя данные эксперимента и теоретических расчетов свидетельствуют о заметном влиянии ассоциации на реакционную способность реагентов, отличие свободных молекул и ассоциатов по реакционной способности обычно не принимается во внимание при обработке данных эксперимента и определении констант скорости реакции. В результате получают так называемые эффективные (или наблюдаемые) константы  $k_{ef}$ , отличающиеся от констант скорости элементарных стадий. Нередко результаты опытов представляются только в виде зависимости  $k_{ef}$  (или кинетических кривых) от концентрации одного из реагентов.

Ниже мы приводим результаты математического моделирования влияния ассоциации реагентов на величину  $k_{ef}$  на примере ряда сравнительно простых

кинетических схем с учетом образования димеров и тетрамеров молекул [2]. Была рассмотрена реакция первого порядка, которая нередко является элементарной начальной стадией сложного химического превращения, когда ассоциация реагента  $A$  с образованием димера  $A_2$  не вызывает изменение механизма реакции. Для реакции первого порядка превращения исходного реагента  $A$  в продукт  $B$  скорость реакции  $W = k_{\text{ef}}A$ , где  $A$  – суммарная концентрация реагента.

Кинетическая схема для этого случая с учетом ассоциации реагента может быть записана в виде



Если  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости элементарных стадий (I) и (II),  $K_1$  – константа равновесия стадии (III),  $A_1$  – концентрация мономера, а  $A_2$  – концентрация димера, причем из условия равновесия (III)  $A_2 = K_1 A_1^2$ , то для скорости  $W$  реакции можно записать выражение в виде суммы скоростей параллельных стадий (I) и (II)

$$W = k_{\text{ef}} A = k_1 A_1 + k_2 A_2 = k_1 A_1 + k_2 K_1 A_1^2. \quad (1)$$

Согласно условию материального баланса  $A = A_1 + 2A_2 = A_1 + 2K_1 A_1^2$ , откуда текущие концентрации мономера и реагента связаны соотношением

$$A_1 = (0.0625 K_1^{-2} + 0.5 K_1^{-1} A)^{0.5} - 0.25 K_1^{-1} \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) позволяют определить зависимость  $k_{\text{ef}}$  от концентрации реагента  $A$ , константы равновесия  $K_1$  и констант скорости стадий, которая выражается следующим образом

$$k_{\text{ef}} = k_1 A^{-1} [(0.0625 K_1^{-2} + 0.5 K_1^{-1} A)^{0.5} - 0.25 K_1^{-1}] + K_1 k_2 A^{-1} [(0.0625 K_1^{-2} + 0.5 K_1^{-1} A)^{0.5} - 0.25 K_1^{-1}]^2 \quad (3)$$

Введя глубину превращения  $\alpha = (A_0 - A)/A_0$ , где  $A_0$  – начальная концентрация реагента, можем переписать формулу (3) в виде

$$k_{\text{ef}} = k_1 A_0^{-1} \{ [6.25 \cdot 10^{-2} K_1^{-2} + 0.5 K_1^{-1} A_0 (1 - \alpha)]^{0.5} - 0.25 K_1^{-1} \} (1 - \alpha)^{-1} + K_1 k_2 A_0^{-1} \{ [6.25 \cdot 10^{-2} K_1^{-2} + 0.5 K_1^{-1} A_0 (1 - \alpha)]^{0.5} - 0.25 K_1^{-1} \}^2 (1 - \alpha)^{-1} \quad (4)$$

и, следовательно, константа скорости реакции  $k_{ef}$  зависит и от глубины превращения.

Если процесс включает две параллельные реакции с образованием различающихся продуктов В и С (т.е. механизм реакции для мономера и димера различен), то стадия (II) должна быть записана, как:



Соотношение скоростей  $W_B$  и  $W_C$  в этом случае описывается формулой

$$\begin{aligned} W_C/W_B &= 2k_2 K_1 A_1 / k_1 = 2k_2 [(0.0625 + 0.5 K_1 A)^{0.5} - 0.25] / k_1 = \\ &= 2k_2 \{ [0.0625 + 0.5 K_1 A_0 (1-\alpha)]^{0.5} - 0.25 \} / k_1. \end{aligned} \quad (5)$$

Формула (5) показывает, что, в отличие от случая двух параллельных реакций без ассоциации реагентов, соотношение скоростей образования продуктов зависит не только от отношения констант элементарных стадий  $k_1/k_2$ , но и от константы равновесия  $K_1$ , начальной концентрации  $A_0$  и степени превращения  $\alpha$ .

В более сложном случае, когда в реакционной системе, кроме димера, образуется и тетрамер, кинетическая схема реакции первого порядка (I)-(III) должна быть дополнена стадией образования тетрамера из димера (III'), имеющей константу равновесия  $K_2$ , и стадией реакции тетрамера (II'), протекающей с константой скорости  $k_3$ ,



Наблюдаемая скорость процесса при этом определяется суммой скоростей элементарных стадий (I), (II) и (III')

$$W = k_{ef}A = k_1 A_1 + k_2 A_2 + k_3 A_4.$$

Концентрации димера  $A_2$  и тетрамера  $A_4$  можно определить по условиям равновесия (III) и (III'):

$$\begin{aligned} A_2 &= K_1 A_1^2, \\ A_4 &= K_1 K_2 A_1^4 \end{aligned} \quad (6).$$

Эффективная константа скорости описывается уравнением

$$k_{ef} = (k_1 A_1 + k_2 K_1 A_1^2 + k_3 K_1 K_2 A_1^4) / A, \quad (7)$$

где согласно условию материального баланса суммарная концентрация  $A$  задана уравнением четвертой степени

$$A = A_1 + 2K_1A_1^2 + 4K_1K_2A_1^4. \quad (8)$$

По формулам (6)-(8) исследовано влияние зависимости концентраций  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_4$  в исходной реакционной системе ( $\alpha = 0$ ) от температуры

При расчете влияние температуры на константы скорости элементарных стадий и константы равновесия определяется в соответствии с уравнениями:  $k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT)$ , а  $K_i = p_{0i} \exp(\Delta H_i /RT)$ , где  $k_{0i}$  и  $E_i$  - предэкспоненциальный множитель и энергия активации  $i$ -той стадии,  $p_{0j}$  и  $\Delta H_j$  - предэкспоненциальный множитель и изменение энтальпии при образовании димеров ( $j = 1$ ) и тетрамеров ( $j = 2$ ). При расчете использовали значения параметров, близкие к величинам соответствующих параметров, определенным экспериментально [3]:  $E_2 = 17.0$  кДж/моль,  $E_3 = 62.8$  кДж/моль,  $k_1 = 0$ ,  $k_{02} = 10 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{03} = 10^{8.5} \text{ с}^{-1}$ ;  $\Delta H_1 = 12.8$  кДж/моль,  $\Delta H_2 = 96.6$  кДж/моль,  $p_{01} = 10^{-2.6}$  л/моль,  $p_{02} = 10^{-14.6} \text{ л}^2/\text{моль}^2$ . Установлено, что с ростом температуры концентрация мономера растет, концентрация димера проходит через максимум, а концентрация тетрамера падает. В соответствии с этим, рассчитанная по уравнениям (6)-(8) температурная зависимость  $\ln k_{ef}$  (рис. 1), как при  $k_1 = 0$ ,  $k_2 \neq 0$ ,  $k_3 \neq 0$ , так и при  $k_1 = 0$ ,  $k_2 = 0$ ,  $k_3 \neq 0$  сначала растет с увеличением температуры, а затем практически не зависит от температуры. Если  $k_1 = 0$ ,  $k_2 \neq 0$ ,  $k_3 = 0$ , то она проходит через максимум. Расчет показал, что по мере увеличения начальной концентрации  $A_0$  положение максимума на температурной зависимости  $\ln k_{ef}$  смещается в сторону более высоких температур. Результаты математического моделирования позволили установить, что при наличии в реакционной среде мономеров, димеров и тетрамеров зависимость эффективных (или наблюдаемых) констант  $k_{ef}$  от температуры  $T$ , носит экстремальный характер и определяется стадией, протекающей с наибольшей скоростью. Результаты математического моделирования позволили установить, что при наличии в реакционной среде мономеров, димеров и тетрамеров зависимость эффективных (или наблюдаемых) констант  $k_{ef}$  от

температуры  $T$ , носит экстремальный характер и определяется стадией, протекающей с наибольшей скоростью.

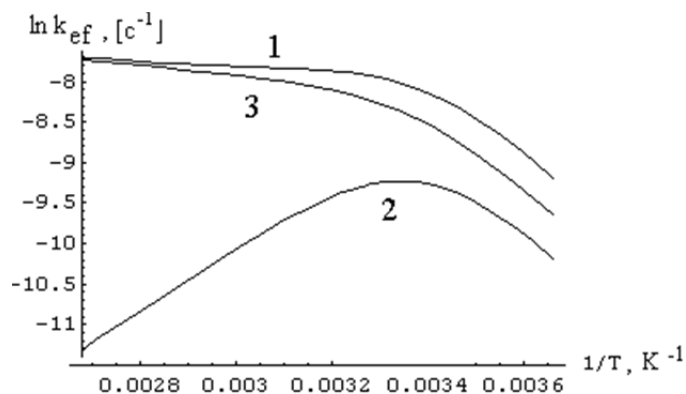


Рис. 1. Зависимость  $\ln k_{ef}$  от температуры  $T$ . Расчет по формулам (6)-(8) при  $A_0 = 0.1$  моль/л и  $\alpha = 0$ ; 1 -  $k_1 = 0, k_2 \neq 0, k_3 \neq 0$ ; 2 -  $k_1 = 0, k_2 \neq 0, k_3 = 0$ ; 3 -  $k_1 = 0, k_2 = 0, k_3 \neq 0$ .

Качественно эти результаты согласуются с экспериментальными данными работы [3]. К сожалению, эта работа, по-видимому, является единственным исследованием, в котором в широком температурном интервале одновременно изучались равновесия ассоциации реагентов и кинетика реакций с участием ассоциатов.

Ассоциатная структура жидкой реакционной системы открывает новые возможности управления скоростью химических реакций.

### Литература

1. С.М. Межиковский, А.Э. Аринштейн, Р.Я. Дебердеев. Олигомерное состояние вещества. Наука. Москва. 2005, с. 250.
2. Т.П. Кулагина, Л.П. Смирнов, Роль надмолекулярной структуры реагентов в кинетике жидкофазных реакций синтеза и разложения взрывчатых веществ Кинетика и катализ, 2011, 52, 177.
3. Бондаренко С.П., Чирков Ю.Н., Тигер Р.П., Запорожская С.В., Энтелис С.Г., Автоассоциация спирта как причина аномальных температурных зависимостей констант скорости реакций с его участием, Кинетика и катализ, 1989, 30, № 3, 599.