

УДК 544.4.032.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ В ПРОЦЕССЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Кольцов С.И. (ИТМО)

к.х.н., профессор Скорб Е.В.
(ИТМО)

В докладе рассматриваются аспекты моделирования формирования структур Лизеганга, в частности из меламин и циануровой кислоты, исследуется влияние констант на процесс образования осадка.

Введение. Взаимодействие ряда соединений в определённом диапазоне концентраций в гелевой среде – то есть обеспечении диффузионного лимитирования протекания реакции – приводит к чередованию свободных зон и осадка. Классическое моделирование подразумевает 1D системы для неорганических соединений, и не подразумевает поиска закономерностей влияния констант на протекание процесса осаждения. В то же время на практике интересно исследовать более закономерности изменения поведения системы и важно понимание самой природы колебаний. Так, мы описываем принципиальную структуру процесса образования структур из осадка, и рассматриваем, как константы влияют на процесс образования осадка.

Основная часть. Данная статья даёт небольшое обобщение математическому моделированию в сфере диффузионно-лимитированных реакций.

Общее уравнение диффузии является равенством между частной производной концентрации по времени и второй производной концентрации по координате, домноженной на численный коэффициент. На менее формальном и большее информативном для химии языке данное равенство говорит о том, что характер (скорость) изменения концентрации во времени пропорционален изменению концентрации в пространстве (то есть тенденции к изменению), с эмпирическим коэффициентом пропорциональности. Количество измерений пространства определяется просто дополнительными частными производными по соответствующим осям.

Уравнение кинетики химической реакции в простейшем приближении представляет собой пропорциональность скорости реакции концентрациям исходных реакций. Однако скорость химической реакции и представляет собой производную концентрации по времени. Тогда их можно объединить в одно уравнение.

Используемые переменные: концентрации веществ – c , k – константа скорости реакции, D – коэффициент диффузии соответствующего вещества. Обратите внимание – уравнения описывают именно лимитированную по диффузии реагентов реакцию. То есть в реакцию вступают те молекулы, которые в ходе диффузии передвинулись в зону реакции. Общее описание уравнения получается следующим: изменение концентрации вещества во времени пропорционально с коэф. D скорости изменения концентрации вдоль оси измерения и уменьшается пропорционально присутствию второго реагента, собственной концентрации и константе скорости реакции k .

Такого рода уравнения описывают расход вещества, однако не затрагивают его продуктов, протекающего в три стадии: образование промежуточного продукта (1), образование центров нуклеации (2), рост кристаллов (3).

Все три процесса описываются своими, различными константами скорости. В то время как зародыши и кристаллы являются твёрдой фазой осадка, промежуточный комплекс является растворённой формой. В целом первая реакция олицетворяет собой классической поведение системы с осадком, описываемым Произведением Растворимости: любой осадок в той или иной мере растворим и даёт насыщенный раствор ионов или частиц в среде. Первое уравнение в условия диффузионного лимитирования уже выше описано дифференциальными уравнениями.

Второе уравнение представляет собой растворимый – а значит, подверженный диффузии – комплекс, переходящий в неподвижный (в случае гелевой среды) осадок. Комплекс образуется в ходе реакции 1, и расходуется в ходе реакций 2, 3. Реакция 2 является лимитирующей процесса роста, поскольку разрыв среды и создание поверхности раздела фаз является затруднённым термодинамически невыгодным процессом, реализуемым только при пороговой концентрации пересыщения c^* , которая значительно выше равновесной концентрации комплекса.

То есть изменение концентрации складывается из четырёх членов: член диффузии растворимого комплекса, член образования комплекса в данной точке в ходе реакции 1, член расхода вещества на образование зародышей, член роста кристалла. Третье слагаемое содержит множитель $\theta(c - c^*)$, представляющий собой функцию Хевисайда, она же сигмоидная функция, она же step function – функция, равная 0, когда выражение в скобках меньше 0, и единице, когда больше 0 (и $\frac{1}{2}$ в 0). Именно этот процесс обеспечивает колебания системы. То есть реакция протекает только в случае, когда концентрация в данной точке достигает и/или превышает пороговую концентрацию пересыщения c^* . В четвёртом слагаемом используется переменная p – распределение осадка в объеме геля, квазиконцентрация вещества во взвешенной форме в геле.

Наконец, необходимо описать процесс образования осадка, 3 уравнение реакции: приращение осадка во времени равно сумме возникающих зародышей и процесса роста кристаллов.

Таким образом, мы четырьмя уравнениями описали максимально упрощённую систему диффузионно-лимитированной реакции с образованием осадка. Рассмотрим процесс образования структурированного осадка, то есть колец Лизеганга.

В момент приливания циануровой кислоты к гелю, содержащему меламин, происходит резкий скачок концентрации продукта первой стадии реакции – растворимого комплекса. Как только он превосходит предельно допустимую концентрацию пересыщения, то образуются центры нуклеации. На этих центрах начинается мгновенный рост. В виду этого концентрация комплекса резко снижается до около-нулевой. Более того, в ближайшем окружении этой зоны осадка весь образующийся комплекс будет диффузионно стягиваться к уже выпавшему осадку, тем самым предотвращая образование осадка в округе уже сформированной зоны. Но по мере отдаления фронта диффузии от первой зоны выпавших кристаллов, концентрация промежуточного комплекса снова нарастает, ещё раз превышает допустимую, снова образуются центры нуклеации и снова растут кристаллы осадка. Ситуация повторяется с одним отличием: градиент циануровой кислоты стал уже меньше, поэтому фронт волны продвигается медленнее, и зона стягивания промежуточного комплекса увеличивается. Расстояние между кольцами увеличивается.

Данная модель не учитывает обратимость реакций, и, как следствие, минимальные размер растворённых веществ в воде; игнорируется интегрирование по площади кристалла как одного из параметров скорости роста кристаллического осадка; не рассматривается перераспределение материи между двумя кристаллами отличной морфологии, значительно упрощены стадии протекания химической реакции. Всё это даёт хороший результат в плане качественного определения поведения системы, однако не позволяет прогнозировать точное положение появляющихся колец.

Выводы. Определена природа колебательного процесса осаждения органических супрамолекулярных соединений, описаны граничные действия констант. Модель можно использовать для качественного предсказания поведения системы, однако для дизайнера заданных параметров материала требуется вводить уточнения в модель. Данная часть является логичным дальнейшим развитием работы.

Кольцов С.И. (автор)

Подпись

Скорб Е.В. (научный руководитель)

Подпись