

УДК 541.128.(1+7):534.242

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Смирнов Л.П., Кулагина Т.П., Андрианова З.С.

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

Изучение структурного порядка жидкой среды при ассоциации молекул реагентов вследствие межмолекулярного взаимодействия, изменение этого порядка за счет внешних воздействий привлекают внимание многих исследователей [1,2]. Экспериментально показано, что вибрационно-акустические колебания воздействуют на кинетику химических реакций [3]. При изучении действия акустических волн на расплавы и смеси полимеров, полимерные композиты, кинетику полимеризации обнаружены заметные химические эффекты при частотах порядка 10-100 Гц.

Теория физико-химических явлений, индуцированных вибрационно-акустическими полями, только начинает разрабатываться. Пока нет достаточно полных моделей, не проанализированы даже сравнительно простые кинетические схемы.

Целью настоящей работы является теоретическое описание механизма воздействия вибрационно-акустических колебаний на скорость реакции образования уретанов, поскольку механизм этой реакции достаточно хорошо изучен.

Образование уретановых групп в результате реакции изоцианатов со спиртами представляет собой многостадийный процесс, протекающий, вероятно, с образованием ассоциатов спирта A_n . Предположим, что в реакции образуются димеры A_2 и тримеры A_3



где k_i, k_{-i} - константы скорости прямой (i) и обратной ($-i$) реакций.

По сравнению с ассоциатами спирта, ассоциаты изоцианата менее прочны. Поэтому в реакционной схеме учитываем лишь его мономер В и димер В₂. Тогда можно записать, что



где U – уретановая группа.

При условии квазистационарности по концентрации димера изоцианата, можно записать систему кинетических уравнений в виде

$$\begin{aligned} d[A_2]/dt &= k_1[A]^2 - k_{-1}[A_2] - k_2[A][A_2] + k_{-2}[A_3] - k_3[A][A_2][A_3], \\ d[A_3]/dt &= k_2[A][A_2] + k_3[A][A_2][A_3] - k_{-2}[A_3] - k_5 k_6 [B]^2 [A_3] \{k_{-5} + k_6 [A_3]\}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

Перепишав систему уравнений (5) в более удобном виде, имеем

$$dx/dt = v - a_1 x - ax + by - uxy, \quad (7)$$

$$dy/dt = ax - by + uxy - my(g + y)^{-1}, \quad (8)$$

где $x = [A_2]$, $y = [A_3]$, $v = k_1[A]^2$, $a_1 = k_{-1}$, $a = k_2[A]$, $b = k_{-2}$, $u = k_3[A]$, $m = k_5[B]^2$, $g = k_{-5} k_6^{-1}$.

Расчет проведен по уравнениям (7,8) при значениях параметров: $a = 0.5$ моль.(л.с)⁻¹, $a_1 = 0.005$ с⁻¹, $b = 1.0$ с⁻¹, $g = 1.6$ моль.л⁻¹, $v = 16.8$ моль.(л.с)⁻¹, $m = 100$ моль.(л.с)⁻¹, $u = 40$ л².моль⁻².с⁻¹; $x_{in} = 1.8$ моль.л⁻¹, $y_{in} = 0.23$ моль.л⁻¹, начальные концентрации димера спирта $x_{in} = 1.8$ моль.л⁻¹, тримера спирта $y_{in} = 0.23$ моль.л⁻¹, $x_{in} = 2.4$ моль.л⁻¹, $y_{in} = 0.18$ моль.л⁻¹

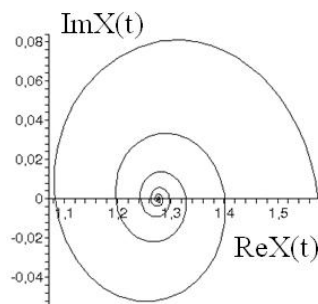


Рис.1. Фазовый портрет системы, описываемый уравнениями (8).

Характеристическое уравнение линейной системы имеет комплексно-сопряженные корни. Было проведено исследование системы уравнений (7, 8) и соответствующей линеаризованной системы в окрестности особой точки. Уста-

новлено, что вблизи положения равновесия движение носит колебательный характер, интегральные кривые $x(t)$ и $y(t)$ на фазовой плоскости имеют вид спиралей, выходящих из особой точки, которая является устойчивым фокусом (Рис.1).

Если на эту систему воздействует какая-либо внешняя периодическая сила, то в системе возникнут вынужденные колебания концентраций ассоциатов. При приближении частоты вынужденных колебаний к частоте собственных колебаний системы, амплитуда колебаний возрастает. С практической точки зрения наиболее простым и удобным способом создания в реакционной системе однородной по пространству флуктуации плотности является воздействие на систему звуковой волны. Под воздействием низкочастотной звуковой волны в реакционной системе возникнут периодические изменения плотности. Периодически создаваемые в системе волны растяжения и сжатия могут привести к изменению скоростей образования (распада) ассоциатов спирта под действием напряжений сжатия или растяжения.

Литература

1. В.Г. Хозин, *Олигомерная предистория структурообразования эпоксидных полимеров*. Материалы IX Международной конференции «Олигомеры-2005». Москва-Черноголовка-Одесса, 2005.
2. Р.Ф. Ганиев, В.Н. Фомин, Е.Б. Малюкова, А.Т. Пономаренко, А.И. Сергеев, В.В. Матвеев, А.Е. Чалых. *Доклады АН*, 2005, **403**, 777.
3. Т.П. Кулагина, Л.П. Смирнов, *Кинетика и катализ*, 2011, **52**, 177.