

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 541.11/18

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРЕЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ БРУТТО-РЕАКЦИИ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Е.Н.КЛИМЕНКО, В.И.КОДОЛОВ, А.М.ЛИПАНОВ

Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии
УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

АННОТАЦИЯ. В работе предложен метод расчета предэкспоненциального множителя для моно и бимолекулярных химических реакций в фрагментах сложных химических частиц. Методом активированного комплекса найдены кинетические параметры реакций термолитза полиаммонийфосфата в полимерной матрице. Показано подтверждение расчетов экспериментальными данными.

При математическом моделировании физико-химических процессов возникает проблема определения скоростей химических реакций. Согласно закону Аррениуса скорость химической реакции описывается уравнением

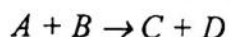
$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где k – скорость реакции, k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Одним из методов вычисления предэкспоненциального множителя реакции является метод активированного комплекса [1]. В данной работе предложена методика вычисления предэкспоненциального множителя бимолекулярных и мономолекулярных химических реакций, а так же приведены примеры вычисления предэкспоненциальных множителей некоторых реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Рассмотрим бимолекулярную химическую реакцию, схематично представив ее в виде



Предэкспоненциальный множитель k_0 реакции может быть найден методом активированного комплекса [1], согласно которому

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_A z_B} \quad (1)$$

где χ - трансмиссионный множитель,
 k - постоянная Больцмана,
 h - постоянная Планка,
 z^\ddagger - статистическая сумма активированного комплекса,
 z_A, z_B статистические суммы исходных частиц A и B .

Статистические суммы могут быть записаны в виде произведений поступательной z_n , вращательной $z_{вр}$ и колебательной z_k статистических сумм. Поступательные статистические суммы для исходных частиц и активированного комплекса могут быть рассчитаны по уравнениям

$$(z_A)_n = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (z_B)_n = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$(z^\ddagger)_n = \left(\frac{2\pi (m_A + m_B) kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

где m_A, m_B - массы частиц A и B ,

Следовательно, предэкспоненциальный множитель равен

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{-3/2} \frac{z_{вр}^\ddagger z_k^\ddagger}{(z_A)_{вр} (z_A)_k (z_B)_{вр} (z_B)_k} \quad (2)$$

где m^* - приведенная масса частиц A и B

$$m^* = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Для реакции с $\chi=1$, пренебрегая колебательными статистическими суммами, как правило, близкими к единице, получим

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{z_{вр}^\ddagger}{(z_A)_{вр} (z_B)_{вр}} \quad (3)$$

По этой формуле, сделав определенные предположения о конфигурации активированного комплекса, можно приближенно рассчитать k_0 .

Согласно методу активированного комплекса, предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции равен [1]

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_A} \quad (4)$$

В случае мономолекулярных реакций массы активированного комплекса и исходной частицы совпадают. Поэтому поступательные статистические суммы активированного комплекса и исходной частицы в (4) равны и сокращаются. Вращательные статистические суммы незначительно отличаются друг от друга, поскольку конфигурации активированного комплекса и исходной частицы, как правило, почти одинаковы. Если колебательные статистические суммы мало отличаются от единицы, то есть для всех частот в исходной частице и в активированном комплексе выражение $h\nu/kT$ значительно больше единицы, то

$$k_0 = \frac{kT}{h} \approx 2 * 10^{10} T \text{ сек}^{-1}$$

При высоких температурах или в случае колебаний с малой частотой, когда $h\nu/kT < 1$, то колебательная статистическая сумма равна [1]

$$z_k = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \approx \frac{kT}{h\nu}$$

где ν - частота колебаний.

Если такие колебания имеются у исходной частицы, и у активированного комплекса, то соответствующие колебательные статистические суммы в выражении (4) взаимно сократятся, поэтому

$$k_0 = \frac{kT}{h}$$

Если речь идет о том колебании, которое в активированном комплексе переходит в перемещение вдоль координаты реакции, то соответствующий множитель имеется лишь в выражении для статистической суммы z_A . Полагая, что все остальные множители в статистических суммах z^\ddagger и z_A приблизительно одинаковы, можно считать, что

$$k_0 = \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_A} \approx \nu$$

Обычно колебания атомов в молекулах характеризуются волновыми числами $\omega = 100 - 3000 \text{ см}^{-1}$ [2-3], причем $\nu = \omega c$, где c - скорость света. Тогда

$$k_0 \approx \omega c \tag{5}$$

Ниже приведены примеры вычисления k_0 для взаимодействия фрагментов химических частиц.

**ПРИМЕР ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ
БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ И МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИЙ ФРАГМЕНТОВ
ХИМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА**

В качестве примера рассмотрим вычисление предэкспоненциального множителя для реакции взаимодействия функциональных групп полифосфата аммония (рис.1).

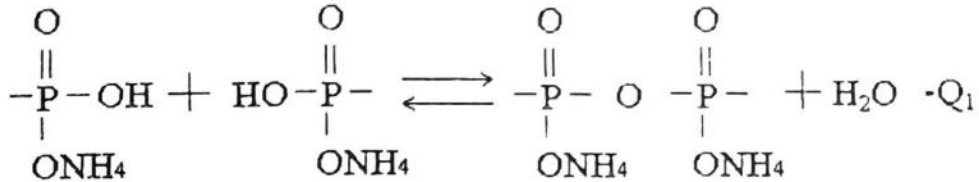


Рис.1. Реакция взаимодействия функциональных групп полифосфата аммония

Вычисление вращательных статистических сумм полифосфата аммония и активированного комплекса будет производиться по формуле [1]

$$z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma^* h^3} \quad (6)$$

Сечение соударений σ^* молекул A и B может быть найдено по формуле

$$\sigma^* = \frac{1}{8} \sqrt[3]{\frac{2}{N^2}} \left[\left(\frac{M_A}{\rho_A} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_B}{\rho_B} \right)^{1/3} \right]^2 \quad (7)$$

где M_A, M_B – молярные массы взаимодействующих фрагментов, ρ_A, ρ_B – плотности реагентов.

Для определения $z_{\text{вр}}$ необходимо вычислить произведение моментов инерции относительно главных осей инерции. На рис.2-3 изображены фрагменты полифосфата аммония и предполагаемая конфигурация активированного комплекса.

Систему координат выбираем так, что ось Ox расположена на прямой, соединяющей атомы фосфора, обозначенные как P_1 и P_2 , ось Oy расположена в плоскости π_1 , проходящей через P_1, P_2 и равноудаленной от точек O_1, O_2 (точками O_1 и O_2 обозначены атомы кислорода), ось Oz перпендикулярна плоскости π_1 , начало координат находится в середине отрезка P_1P_2 (рис.2).

Моменты инерции фрагмента, изображенного на рис.2, относительно трех координатных осей могут быть найдены по формулам [1]:

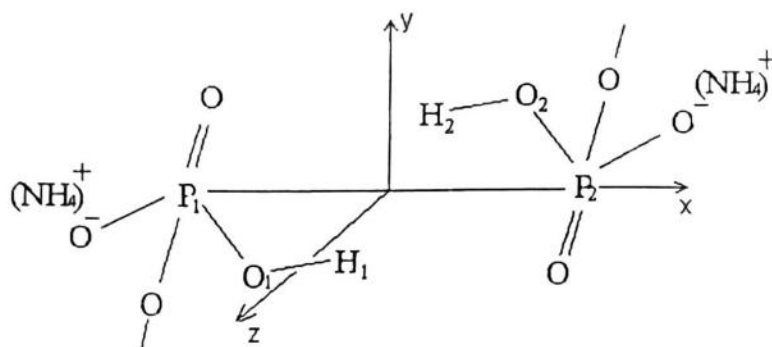


Рис.2. Модель расположения функциональных групп двух молекул

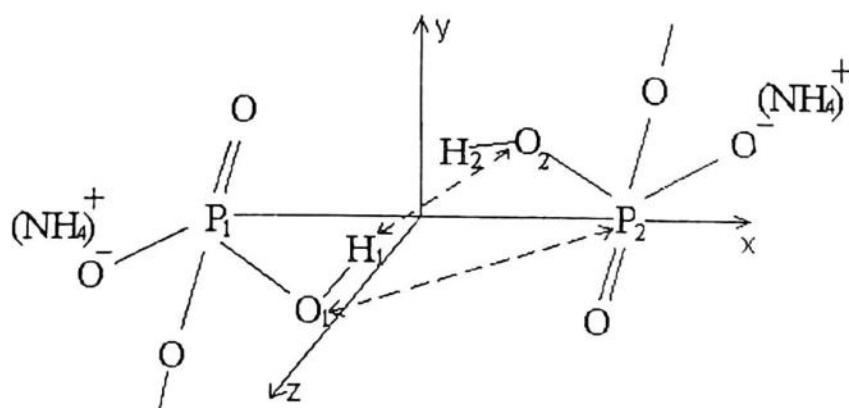


Рис.3. Предполагаемая конфигурация активированного комплекса реакции, изображенной на рис. 1.

$$\begin{aligned}
 I_x^{(A)} &= \sum M_i r_{xi}^2 = \sum M_i (z_i^2 + y_i^2) \\
 I_y^{(A)} &= \sum M_i r_{yi}^2 = \sum M_i (x_i^2 + z_i^2) \\
 I_z^{(A)} &= \sum M_i r_{zi}^2 = \sum M_i (x_i^2 + y_i^2)
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

где M_i – массы атомов, участвующих в реакции, x_i, y_i, z_i – координаты атомов в системе координат, связанной с центром тяжести.

При определении координат атомов будем считать, что углы между связями $O=P-O$ и $O-P-O$ в исходных частицах равны соответственно 112° и 106° , угол $P-O-H$ – 105° , длины связей $P-O$ и $O-H$ равны 1.6 и 1.1 ангстрем, что соответствует справочным данным [3]. Координаты атомов вычисляются по принятым длинам связей и величинам валентных углов, значения координат приведены в табл.1.

При построении модели активированного комплекса предполагаем, что при химическом взаимодействии разрушаются связи O_1-H_1, P_2-O_2 , образуются связи O_1-P_2, O_2-

Таблица 1. Координаты атомов функциональной группы полифосфата аммония

	P ₁	P ₂	O ₁	O ₂	H ₁	H ₂
x _i	-2.2	2.2	-1.4	1.4	-0.9	0.9
y _i	0	0	-0.9	0.9	-0.6	0.6
z _i	0	0	1.3	-1.3	2.2	-2.2

H₁, которые на рис.3 показаны пунктиром. При этом расстояния между атомами O₁-P₂, O₂-H₁ увеличиваются до значений сумм Ван-дер-Ваальсовых радиусов 3.6 и 2.6 ангстрем [4]. Координаты атомов для активированного комплекса приведены в табл.2.

Для вычисления произведения моментов инерции относительно главных осей инерции для исходных частиц и активированного комплекса можно воспользоваться формулой [1]

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} I_x - I_{xy} - I_{xz} \\ -I_{xy} I_y - I_{yz} \\ -I_{xz} - I_{yz} I_z \end{vmatrix} \quad (9)$$

где I_x, I_y, I_z - моменты инерции относительно любых трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр тяжести взаимодействующих функциональных групп, а I_{xy}, I_{xz}, I_{yz} - так называемые, произведения инерции:

$$I_{xy} = \sum M_i x_i y_i$$

$$I_{xz} = \sum M_i x_i z_i$$

$$I_{yz} = \sum M_i y_i z_i$$

Координаты центра тяжести системы находятся при помощи соотношений

$$x^* = \frac{\sum M_i x_i}{\sum M_i} \quad y^* = \frac{\sum M_i y_i}{\sum M_i} \quad z^* = \frac{\sum M_i z_i}{\sum M_i}$$

Для активированного комплекса центр тяжести имеет координаты (0.02, 0.05, -0.01). Значения координат центра тяжести невелики, поэтому можно считать, что в выбранной системе координат точка O (начало координат) совпадает с центром тяжести.

Подставив в (2) выражения для вращательных статистических сумм, получим

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{3/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{\sigma^* (I_A^* I_B^* I_C^*)^{1/2}}{I_A^{(A)} I_B^{(A)} I_C^{(A)}} \quad (10)$$

Таблица 2. Координаты атомов активированного комплекса полифосфата аммония

	P ₁	P ₂	O ₁	O ₂	H ₁	H ₂
x _i	-2.2	2.2	-1.0	1.1	0	0.6
y _i	0	0	-0.5	0.8	-0.3	0.5
z _i	0	0	1.2	-1.2	0.9	-2.1

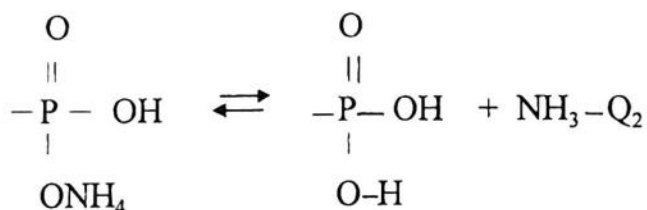


Рис.4. Схема реакции деструкции полиаммонийфосфата

После вычисления получим величину k_0 , имеющую порядок $\sim 10^{-14}$ (см³/сек).

Предэкспоненциальный множитель мономолекулярной химической реакции может быть вычислен по формуле (4). В качестве примера рассмотрим реакцию деструкции полиаммонийфосфата (рис 4).

В этой реакции разрушается связь Н-Н, волновое число для этой связи равно 3350 см⁻¹ [2-3]. Подставив это значение в (5), получим

$$k_0 \approx 10^{15} \text{ сек}^{-1}$$

Полученная величина вполне укладывается в рамки значений предэкспоненциальных множителей подобных реакций [5].

ВЫВОДЫ

Предложен метод расчета предэкспоненциального множителя для моно и бимолекулярных химических реакций в фрагментах сложных химических частиц. Выполнены расчеты кинетических параметров реакций термоллиза полиаммонийфосфата в полимерной матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: «Высшая школа», 1974. 400 с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
3. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.

4. Горновский И.Т. и др. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. 830 с.
 5. Шмаков А.Г. Исследование кинетики и механизма термического разложения динитрамида аммония и полиглицидилазида методом динамической масс-спектрометрии. – Автореферат канд. дисс. Новосибирск, 2001.
-

SUMMARY. The method of preexponential coefficient calculation for mono –and bimolecular chemical reactions is proposed. Calculations of kinetic parameters for the reactions of polyammonium phosphate thermolysis into the polymeric matrix are carried out. The experimental confirmation of calculations is shown.
