

Лекция 3

Формальная кинетика

реакций в неупорядоченных

средах

Воробьев А.Х.

Функции распределения молекул

Концентрация (распределение в пространстве)

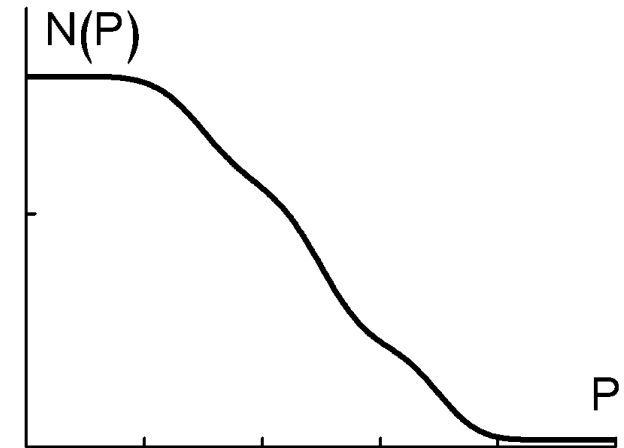
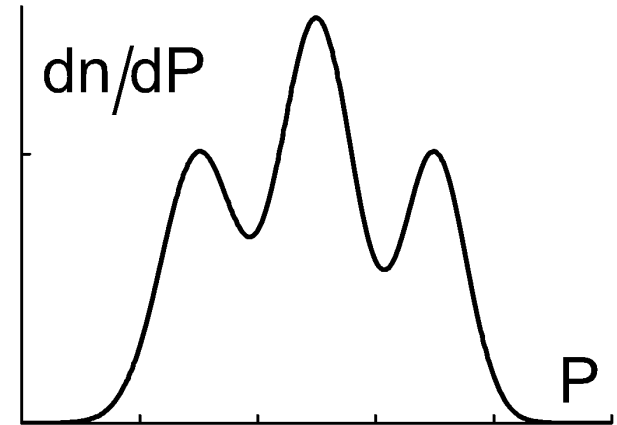
$$C(x, y, z) = \frac{\partial^3 n}{\partial x \partial y \partial z}$$

Распределение по константам скорости

$$\rho(k) = \frac{\partial n}{\partial k}$$

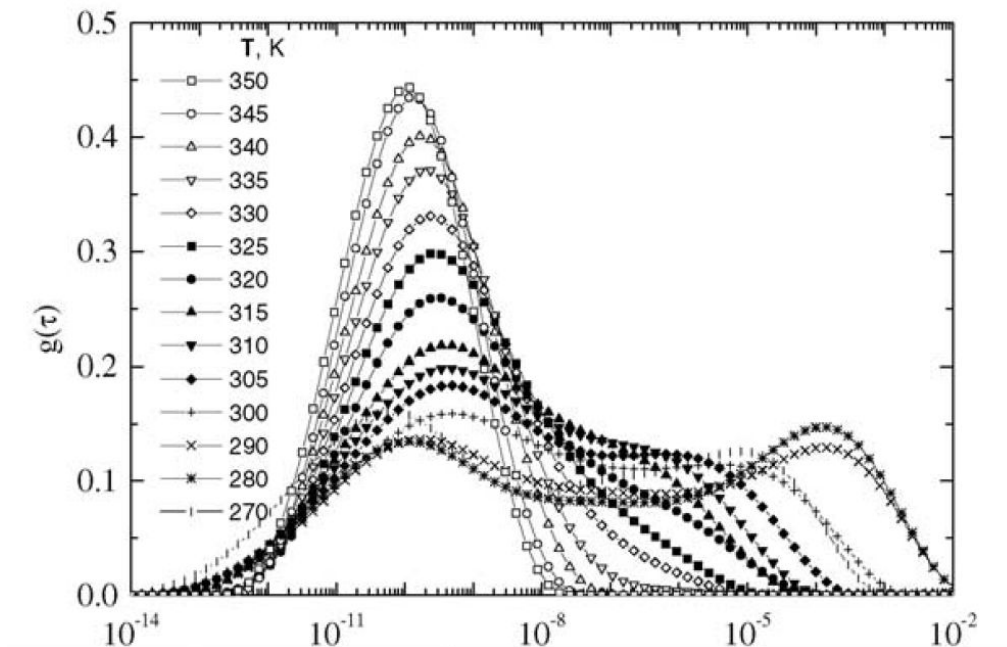
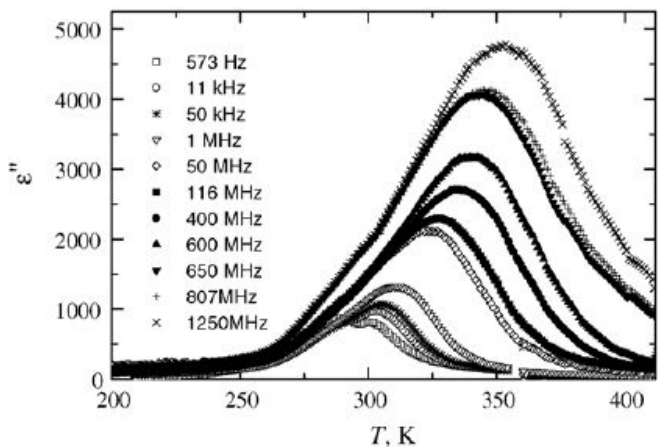
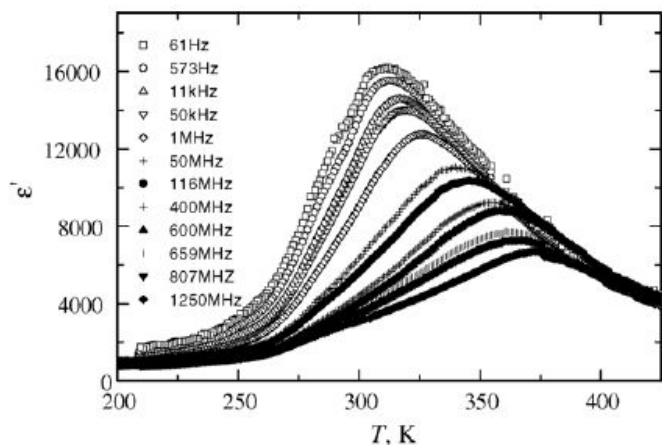
Ориентационное распределение

$$\rho(\beta) = \frac{\partial n}{\partial \beta}$$



$$N(p) = \int_P^{P_{\max}} \rho(P) dP$$

Распределение по временам диэлектрической релаксации

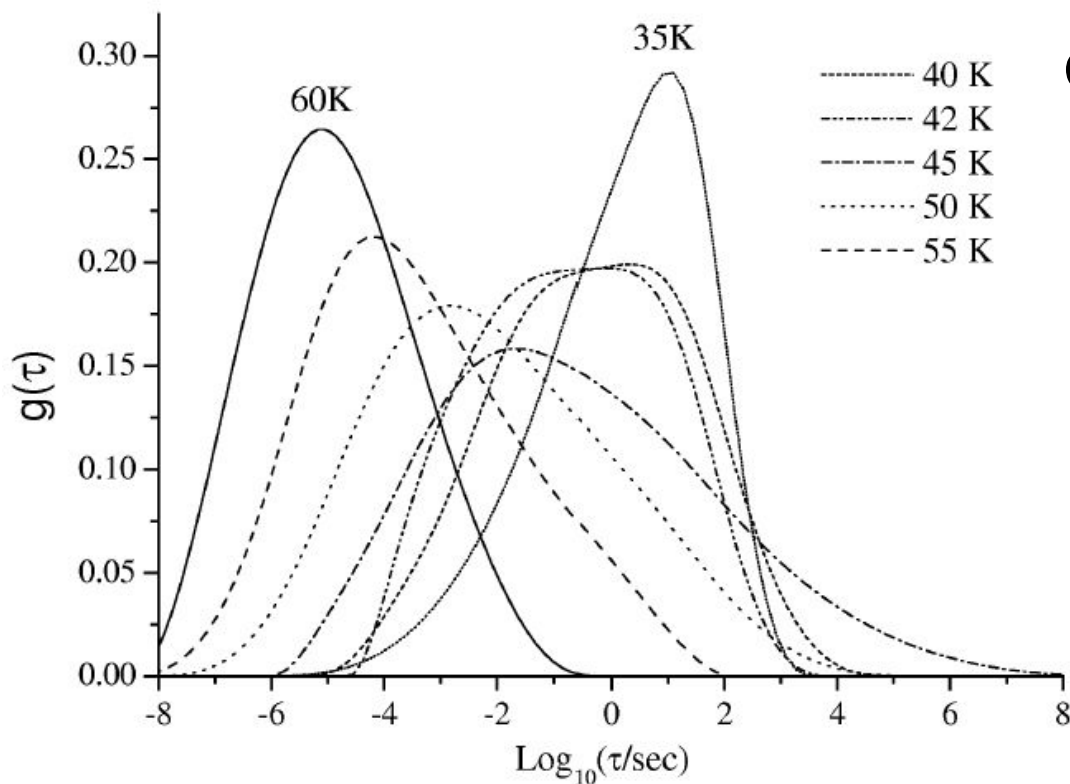


Сложная керамика:
оксиды Pb, Zn, Nb, Mg, Sc.

*J. Macutkevic et al. / J. Europ. Ceramic Society
25 (2005) 2515*

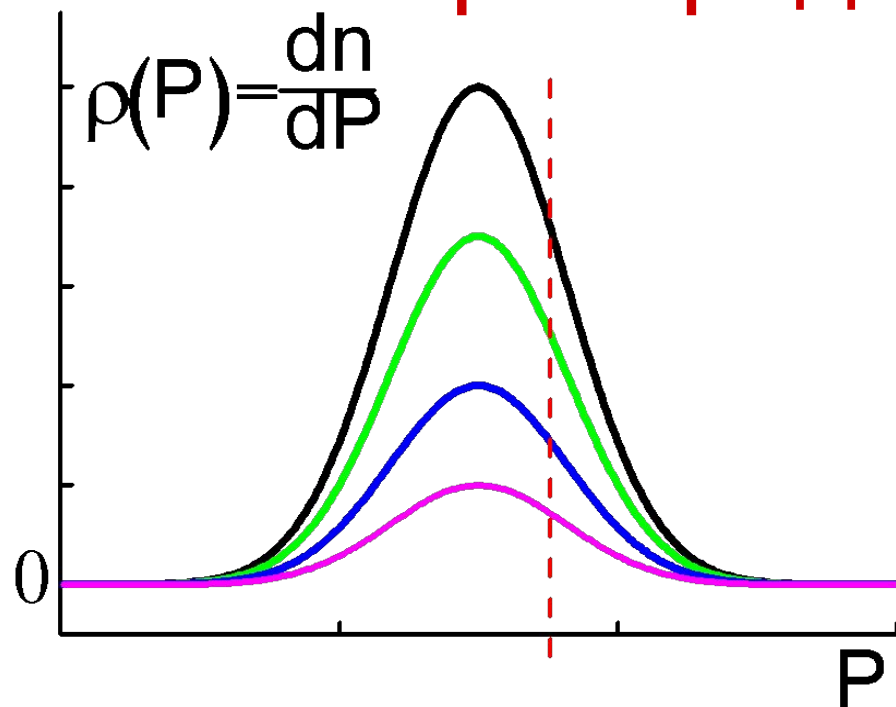
Спектр диэлектрических потерь

Температурная зависимость распределения времен в стекле



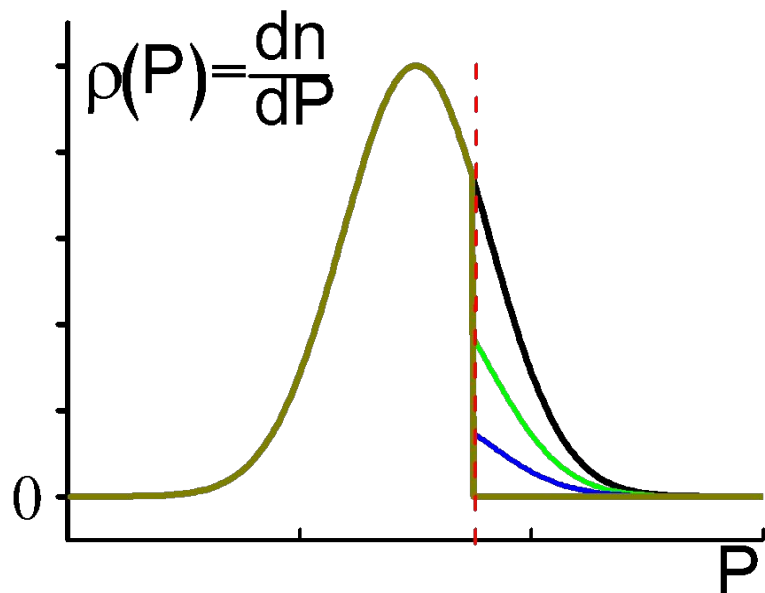
Стекло $\text{RbH}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Релаксация функций распределения



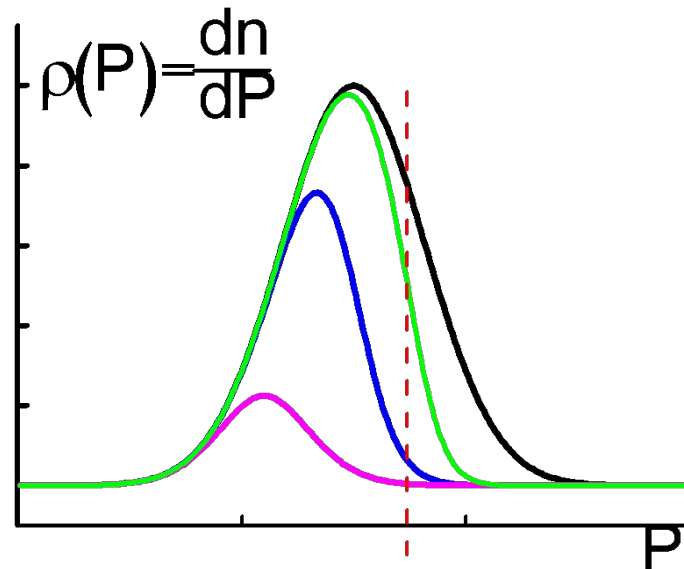
$$\tau_{relaxation} \ll \tau_{reaction} \quad \rho(P) = const.$$

Медленная релаксация функции распределения



$$\tau_{relaxation} \gg \tau_{reaction}$$

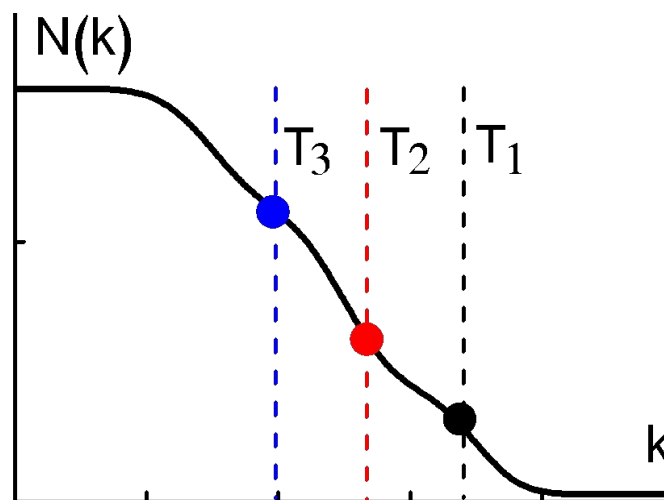
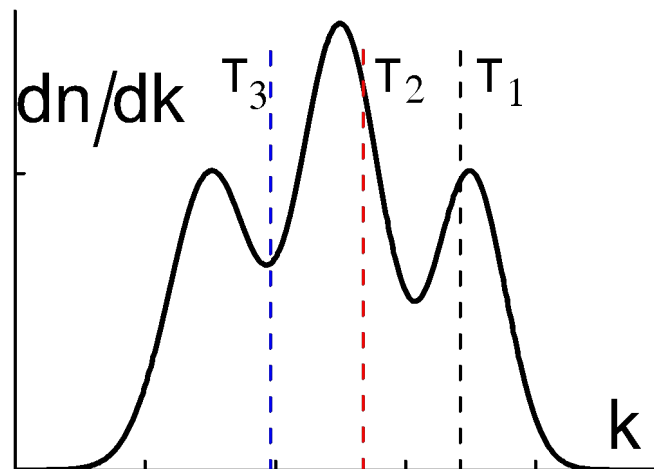
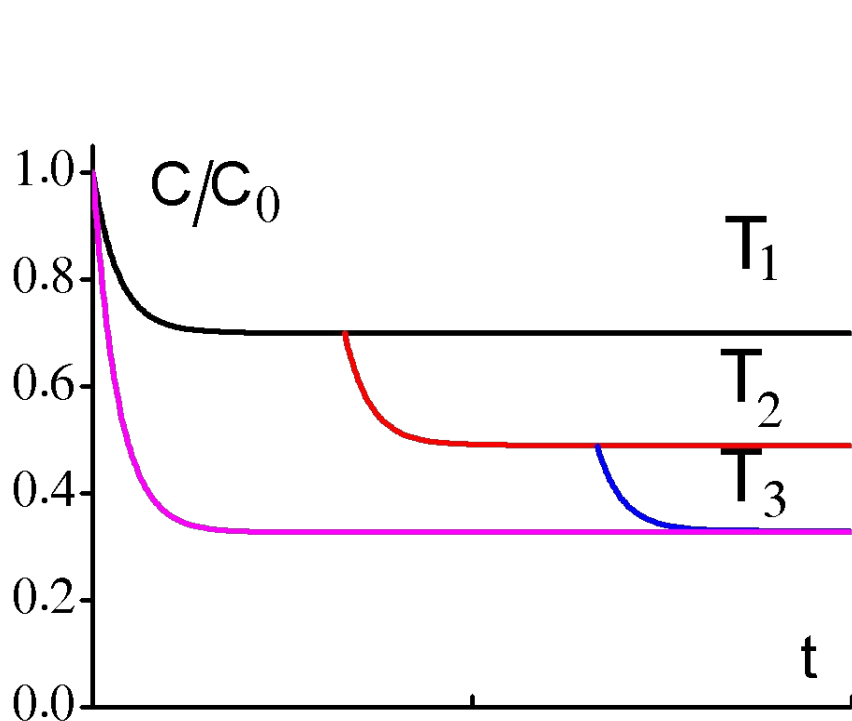
(в отсутствие релаксации)



$$\tau_{relaxation} \approx \tau_{reaction}$$

Кинетика реакции при распределении константы

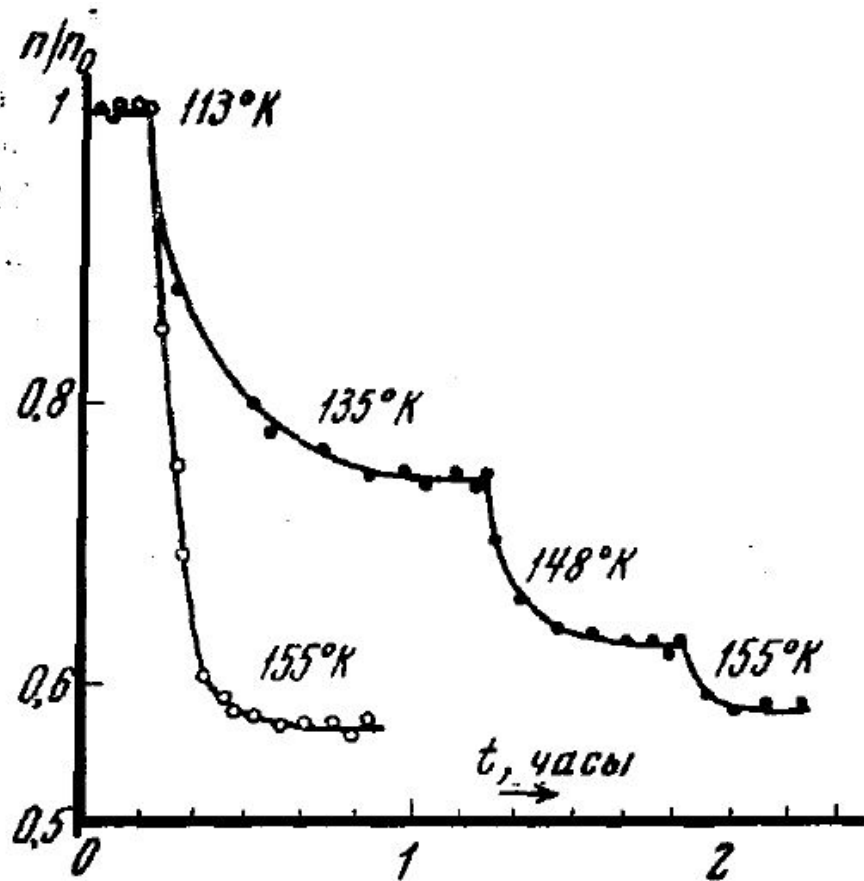
В твердой фазе (в отсутствие релаксации):



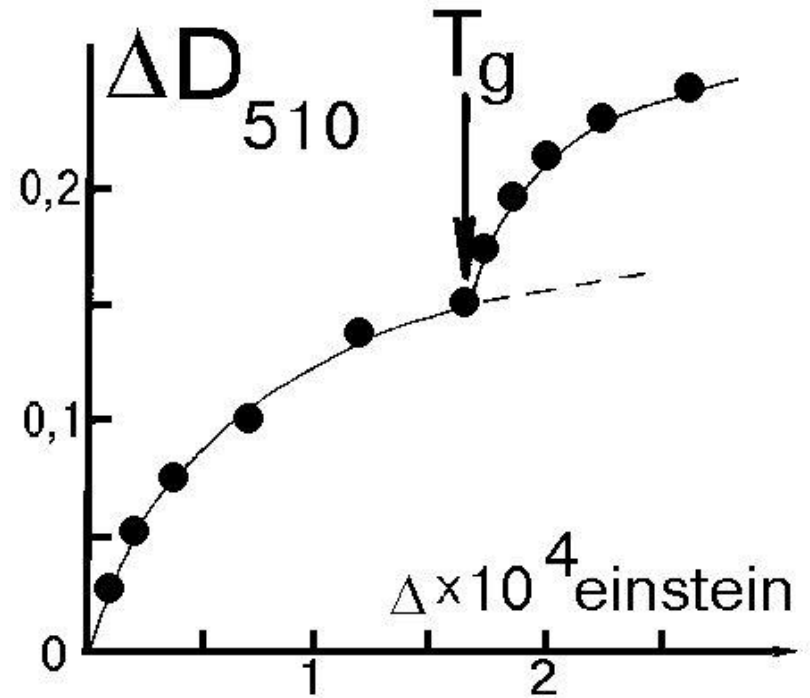
Экспериментальные системы

1. $\text{CH}_3\cdot + \text{HR} \rightarrow \text{CH}_4 + \cdot\text{R}$ (отрыв атома)
2. $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$ (окисление радикала кислородом)
3. $\text{M} + \text{M} \rightarrow \text{M}_2$ (агрегация атомов металла)
4. $\text{M} + \text{L} \rightarrow \text{ML}$ (комплексобразование атома)
5. $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R}_2$ (рекомбинация радикалов)
6. $\text{D}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{D} + \text{A}$ (рекомбинация ион-радикалов)
- 7..... Фотохимические реакции (изомеризация, фотодиссоциация, фотозамещение, тушение люминесценции.....)

Примеры



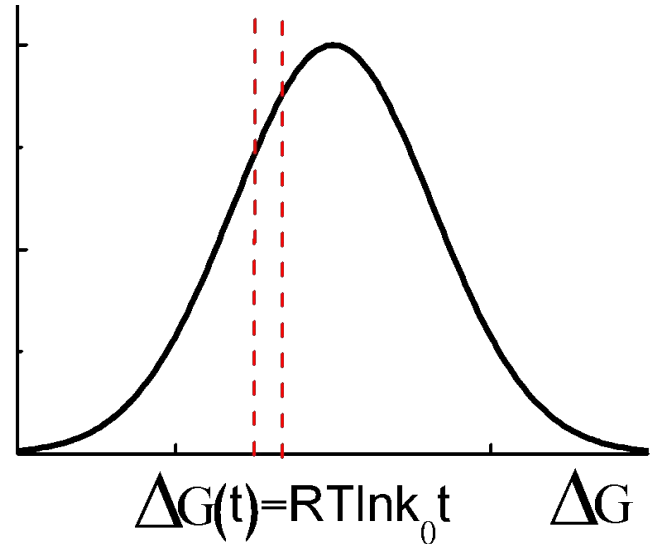
Рекомбинация свободных радикалов в β - облученном феноле



Фотохимический обмен лигандов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10M NaOH, 77K.

Формальное описание.

$$\frac{dn}{d\Delta G^\ddagger} = \rho(\Delta G^\ddagger)$$



Кинетика реакции –
преобразование Лапласа.

$$\frac{n(t)}{n_0} = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \exp(-kt) \rho(k) dk = \int_{\Delta G_{\min}^\ddagger}^{\Delta G_{\max}^\ddagger} \exp\left[-k_0 t \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)\right] \rho(\Delta G^\ddagger) d\Delta G^\ddagger$$

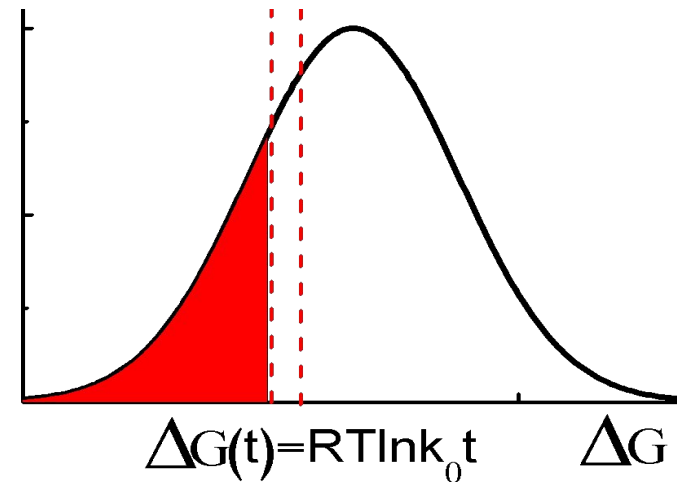
Приближение применимо для широких распределений

$$\frac{n(t)}{n_0} = \int_{\Delta G_{\min}^{\ddagger}}^{\Delta G_{\max}^{\ddagger}} \exp[-k_0 t \exp(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT})] \rho(\Delta G^{\ddagger}) d\Delta G^{\ddagger}$$

$$\frac{n(t)}{n_0} = \left\{ \begin{array}{l} 0, \quad \Delta G_{\min}^{\ddagger} < \Delta G^{\ddagger} < RT \ln t \\ \int_{\Delta G^{\ddagger}}^{\Delta G_{\max}^{\ddagger}} \rho(\Delta G^{\ddagger}) d\Delta G^{\ddagger}, \quad RT \ln t < \Delta G^{\ddagger} < \Delta G_{\min}^{\ddagger} \end{array} \right\}$$

$$\frac{n(t)}{n_0} = \int_{RT \ln k_0 t}^{\Delta G_{\max}^{\ddagger}} \rho(\Delta G^{\ddagger}) d\Delta G^{\ddagger}$$

$$N(p) = \int_P^{P_{\max}} \rho(P) dP$$

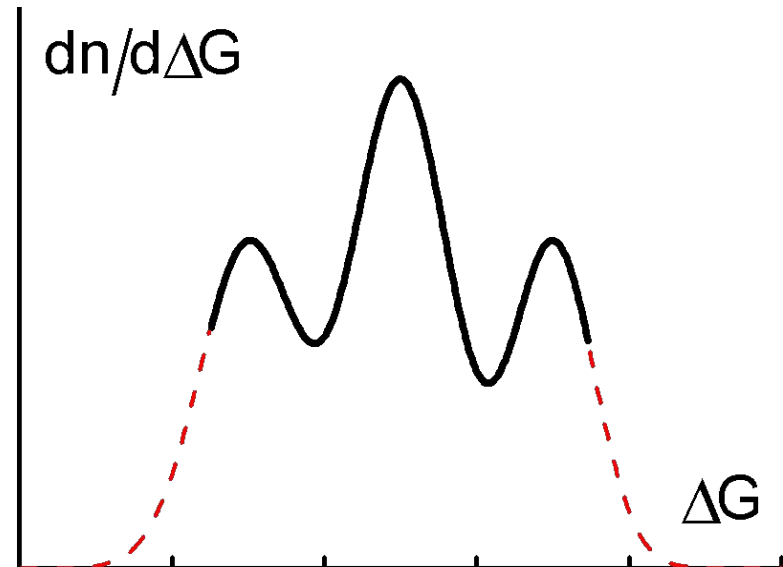
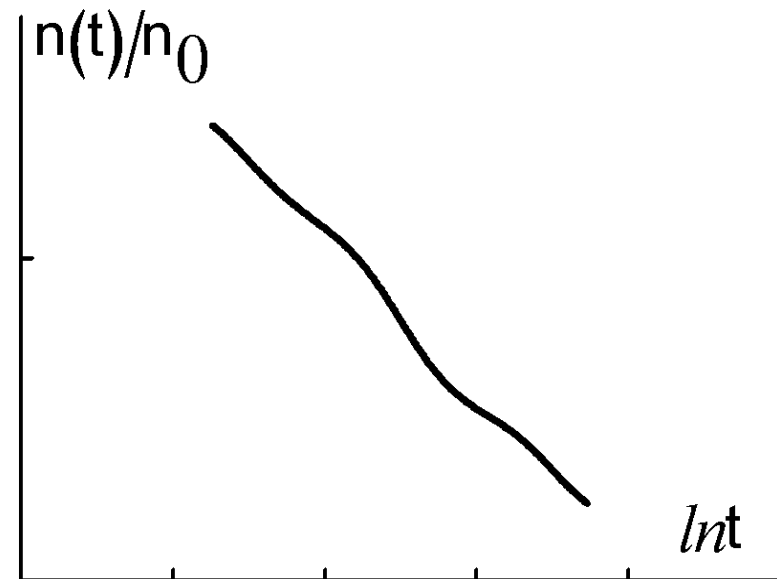


Интегральное распределение:

Распределение

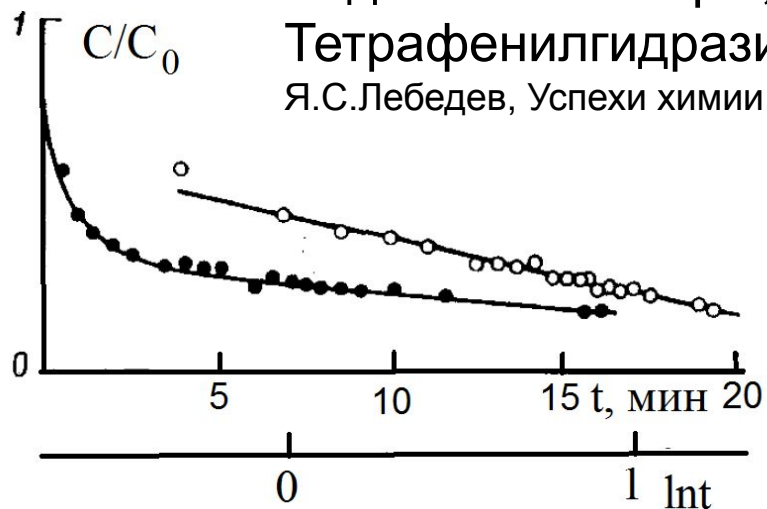
$$\frac{n(t)}{n_0} = \frac{\Delta G_{\max}^{\ddagger}}{RT \ln k_0 t} \int \rho(\Delta G^{\ddagger}) d\Delta G^{\ddagger}$$

Критический вопрос –
точность регистрации!

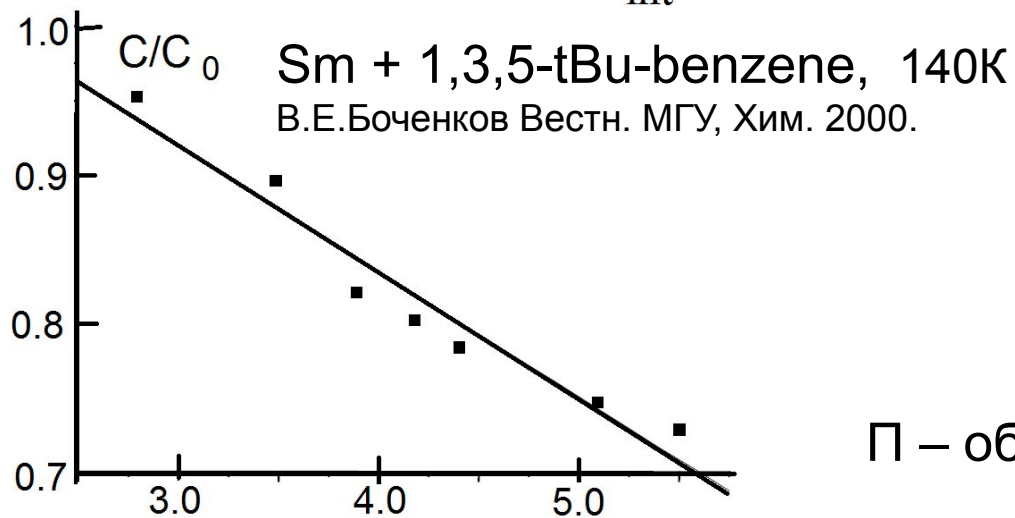
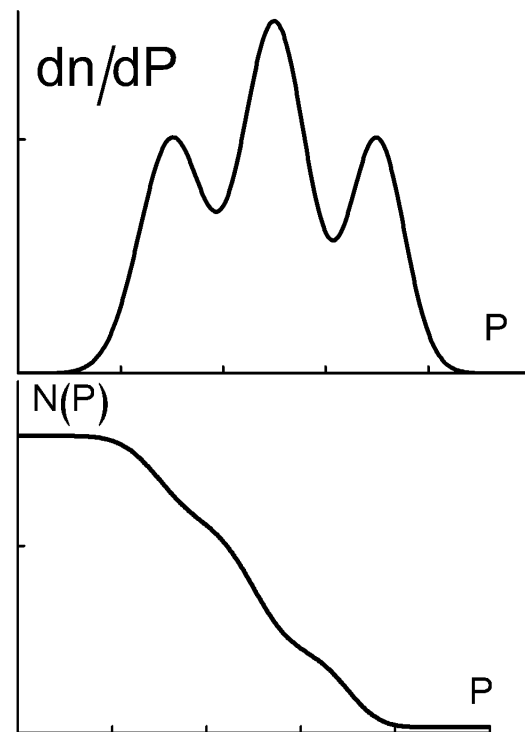


Экспериментальные примеры

Радикальные пары, 77К
Тетрафенилгидразин в толуоле.
Я.С.Лебедев, Успехи химии, 1978.



Для сравнения:



Π – образные функции

Обратное интегральное преобразование

$$\frac{n(t)}{n_0} = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \exp[-kt] \rho(k) dk$$

Обратная кинетическая задача

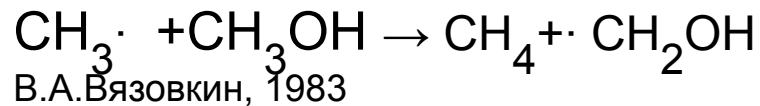
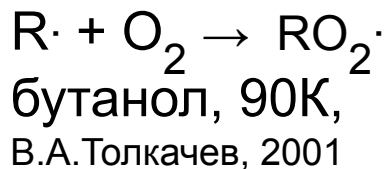
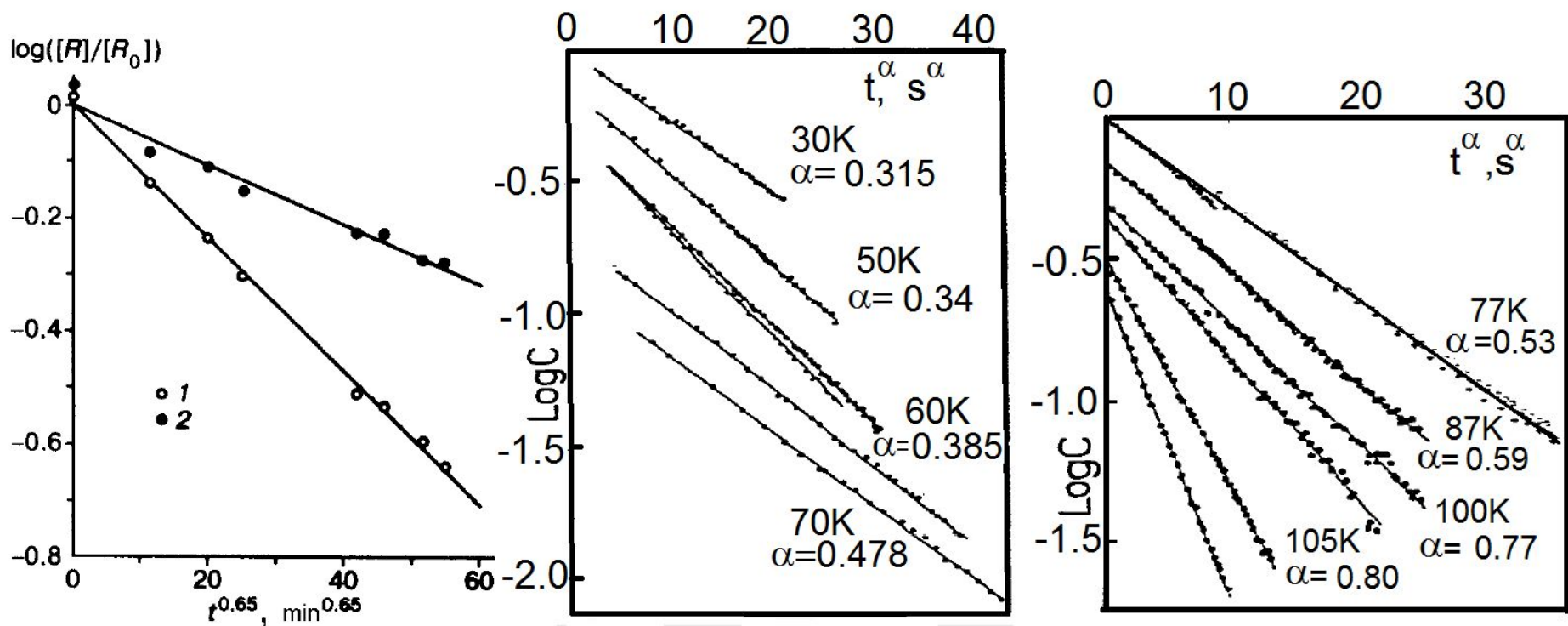
Неустойчивость к экспериментальным ошибкам.

Необходима регуляризация

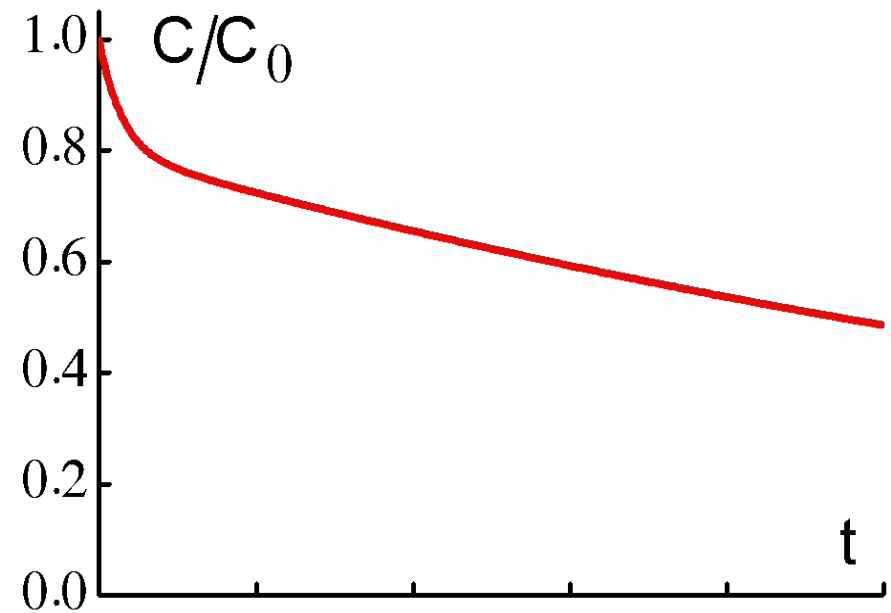
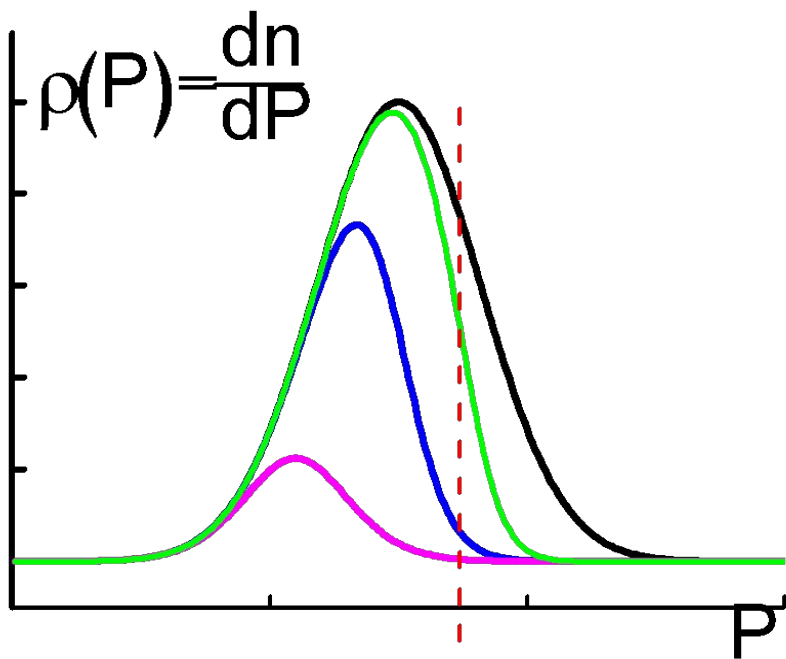
Имеется большой теоретический задел.

Заторможенная кинетика

$$\ln(C / C_0) = -kt^\alpha$$



Кинетика релаксации распределения

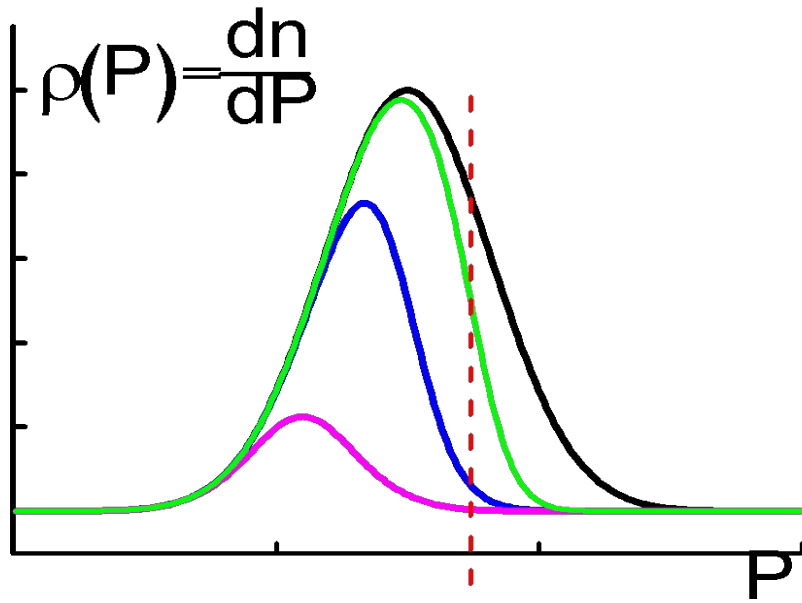


Формула Кольрауша:

$$w_{rel} = \exp(-k_{rel}t^\alpha); \quad \alpha = 0 \div 1$$

Кинетика реакции

Диффузия по распределению



$$\frac{\partial \rho(P)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(P)}{\partial P^2}$$

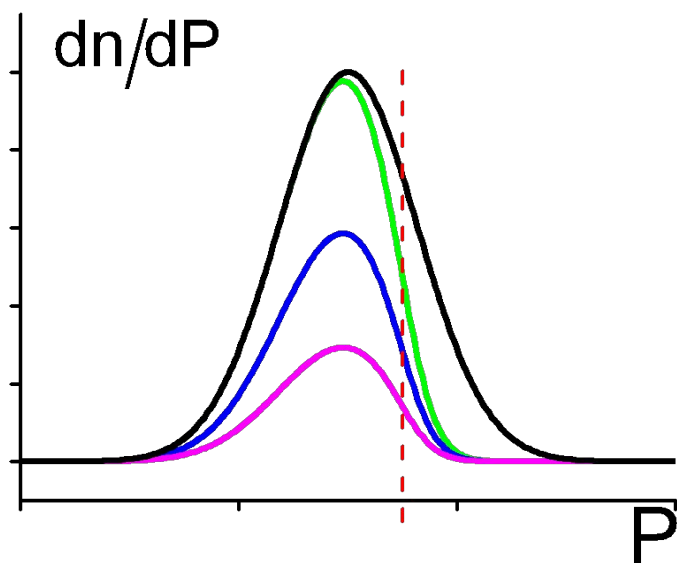
$$\bar{\rho} \propto \sqrt{t}$$

Гауссова диффузия.

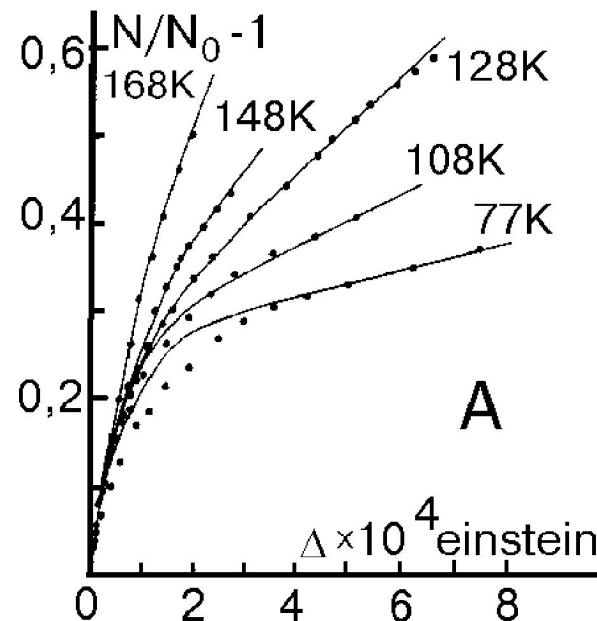
$$\bar{\rho} \propto t^\alpha; \quad 0 < \alpha < 1$$

Аномальная диффузия.

Скачки по распределению



$$\rho \propto \exp(-t / \tau_{rel})$$



Фотохимический обмен лигандов
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 10M NaOH.

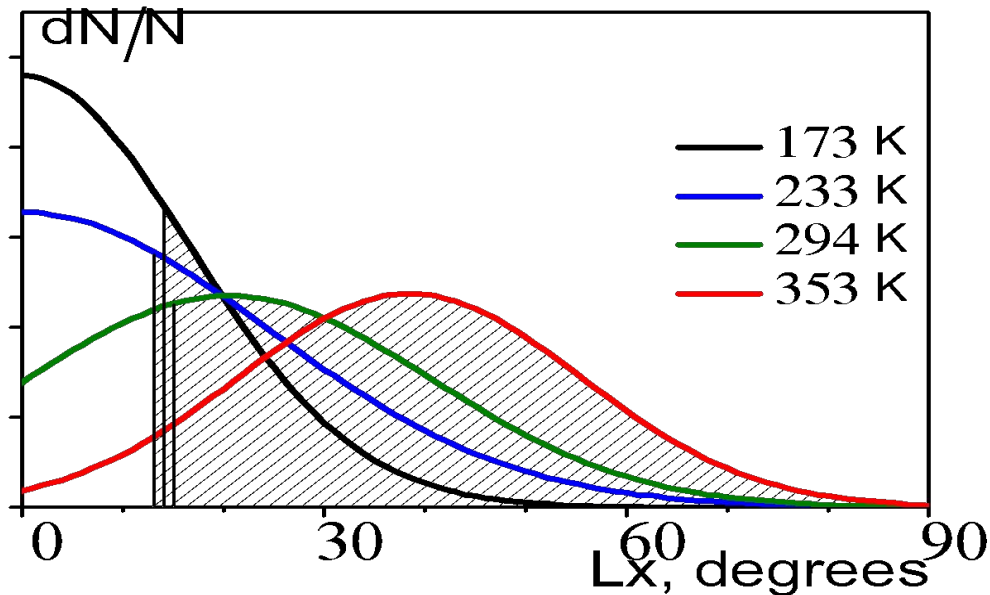
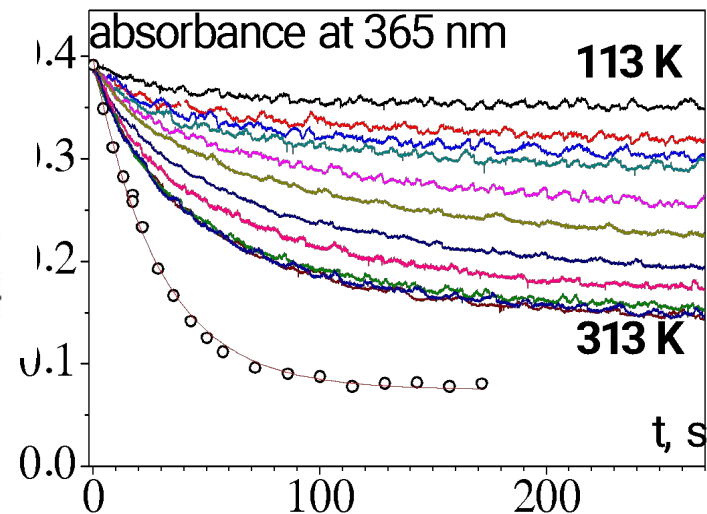
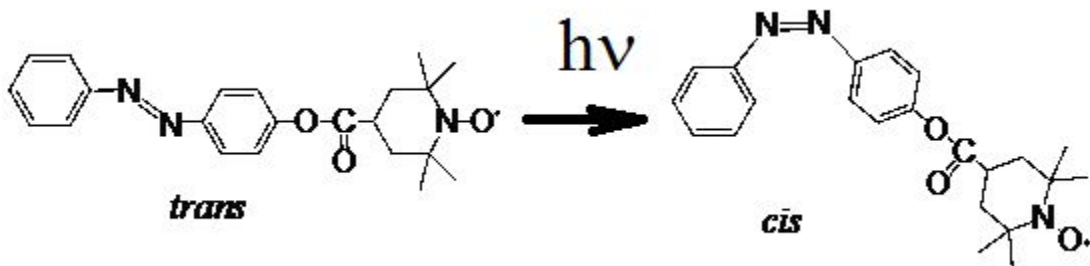
Причины распределения. Расстояние.

Дейтеронафталин, γ -радиолиз, 4.2К

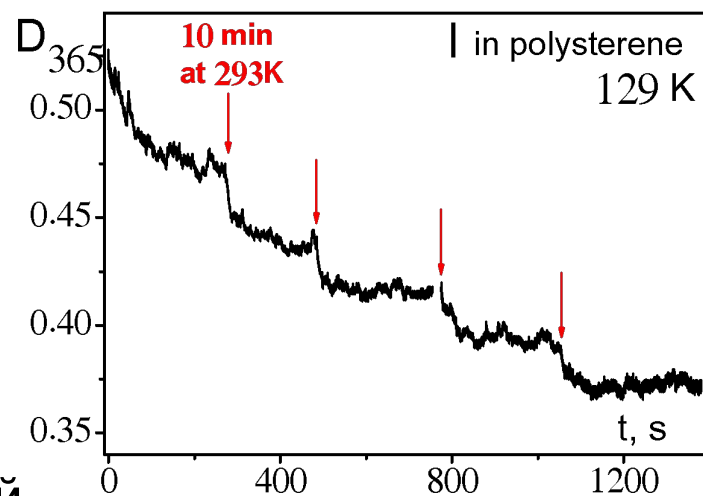
$$\frac{dc}{dr} = \left\{ \begin{array}{l} 0, \quad r < 2,5\text{А}, \quad r > 30\text{А} \\ \frac{c}{r_{\max} - r_{\min}}, \quad 2.5\text{А} < r < 30\text{А} \end{array} \right\}$$

Радикальные пары статистически распределены между 26 ближайшими соседями.

Разрешенные повороты



Распределение по амплитудам либраций,
измеренное независимо



Механические напряжения

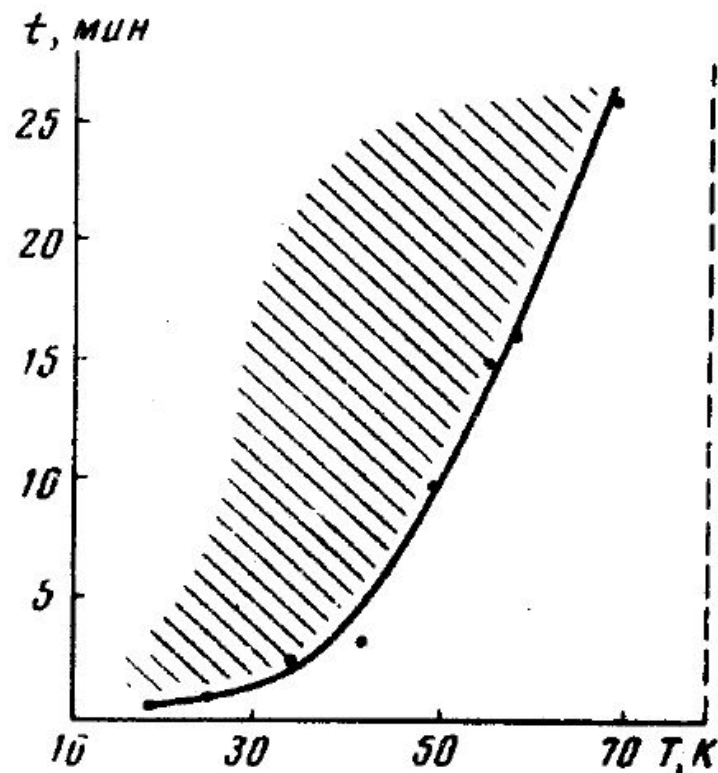
$\text{Cl}_2 + \text{HR} \ 1:3, \ h\nu$

$T < 70\text{K}$

В.А.Бендерский, Е.Я.Мисочко, 1980

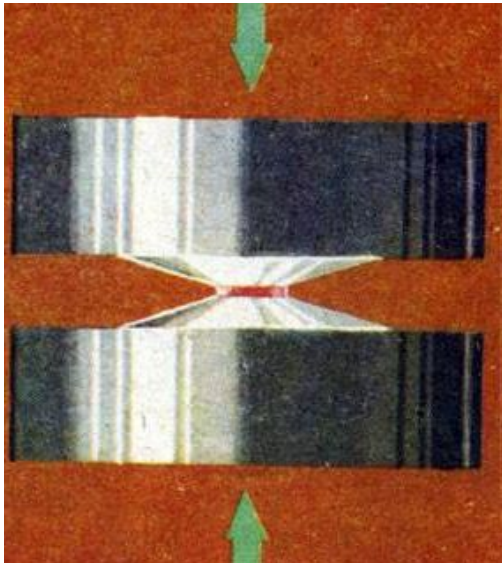
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a - \alpha G}{RT}\right)$$

G – избыточная энергия
механического напряжения.



Низкотемпературный взрыв при
гелиевых температурах

Механическое напряжение и реакция

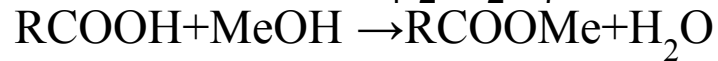
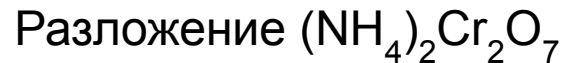
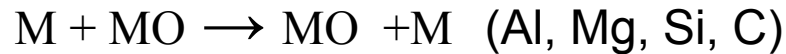


Критическое давление $\sim 0,5-1,5$ ГПа

+ сдвиговая деформация \rightarrow волна реакции

Скорость ~ 1000 м/с, $T < 100$ С

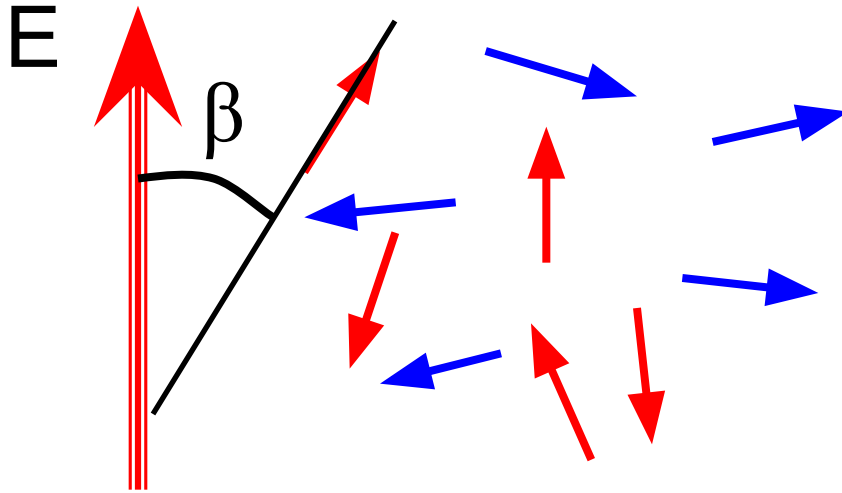
Реакции:



Ениколопов Н.С 1987, Мхитарян А.А. 2005

наковальня Бриджмена

Ориентация молекул



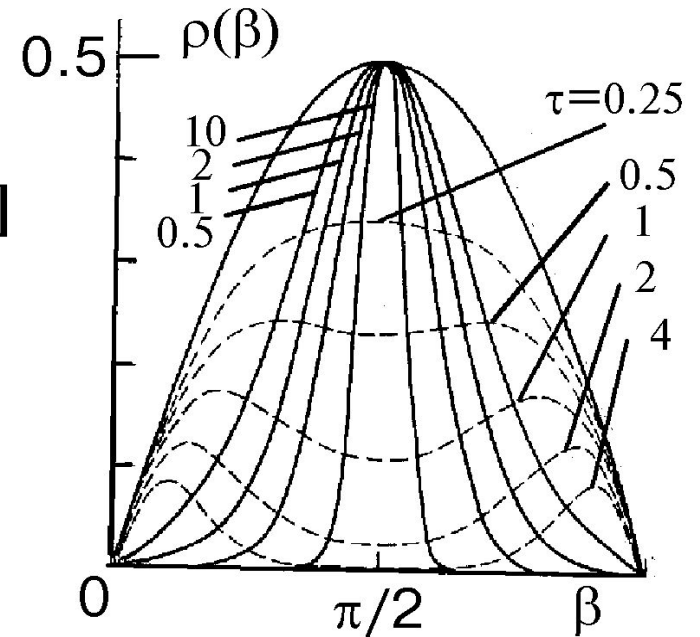
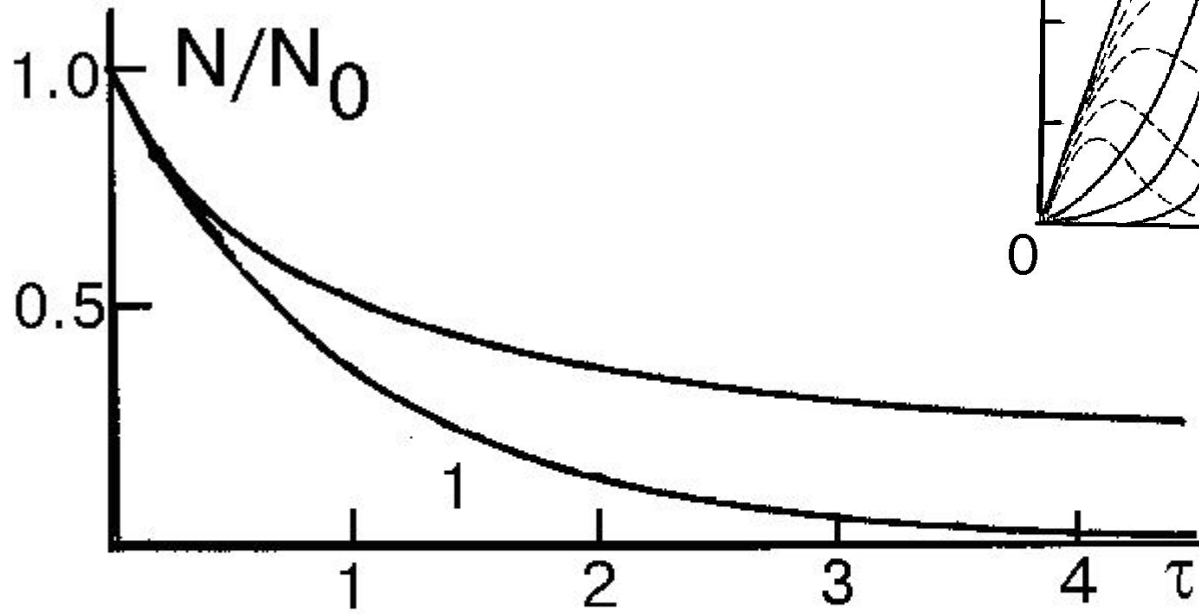
Скорость реакции $\sim \cos^2\beta$

Явление фотоселекции

Кинетика фотоселекции

Функция распределения:

$$\rho(\beta) = \frac{\sin \beta}{8\pi^2} \exp[-\tau(\epsilon_x \sin^2 \beta + \epsilon_z \cos^2 \beta)]$$



Заключение

1. Распределения молекул по свойствам.
2. Время релаксации распределения.
3. В конденсированной, структурированной среде – проявляются в кинетике.
4. Определение распределений – обратная, некорректная задача.
5. Релаксация распределений по двум законам:
 - экспоненциальный (скачки)
 - степенной (диффузия)
6. Причины распределений:
 - расстояние
 - подвижность
 - напряжения
 - ориентация.