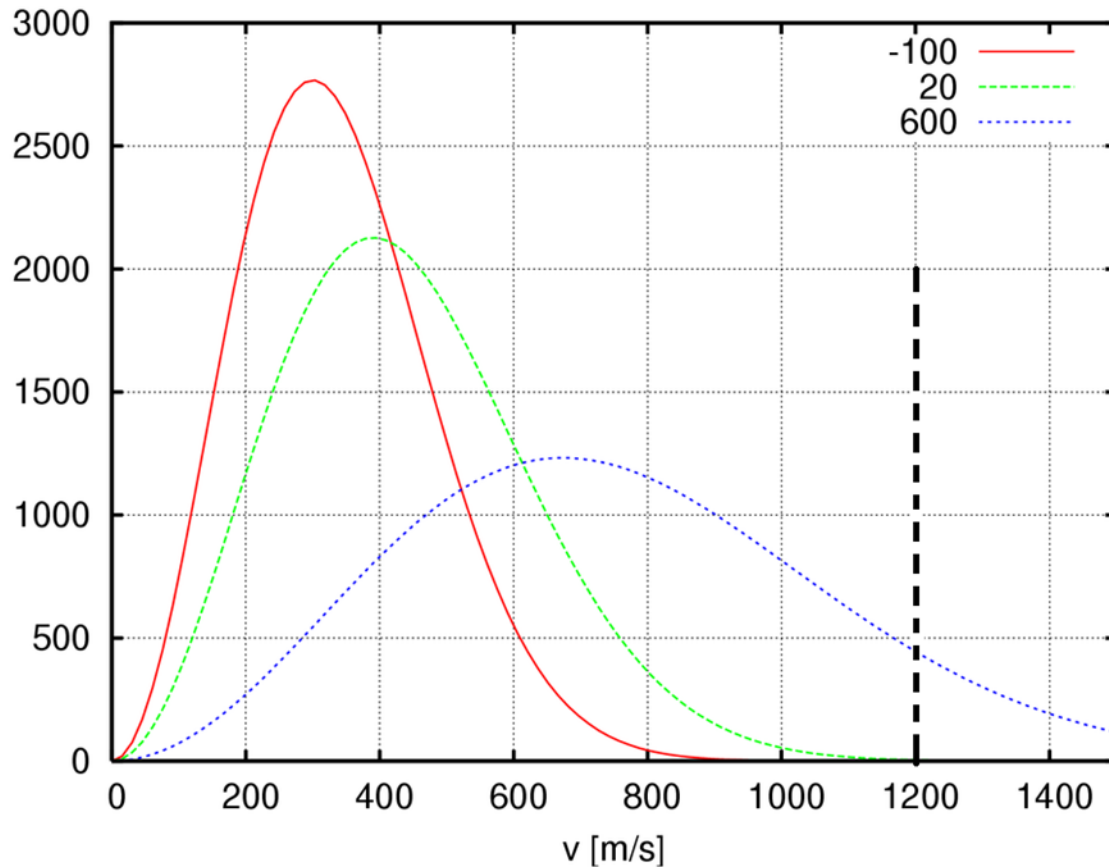


Формальная кинетика
реакций в неупорядоченных
средах

Воробьев А.Х.

Функции распределения молекул

Распределение Максвелла



Распределение
Максвелла-
Больцмана

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-E_i / kT)}{\sum_j \exp(-E_j / kT)}$$

Функции распределения молекул

Концентрация (распределение в пространстве)

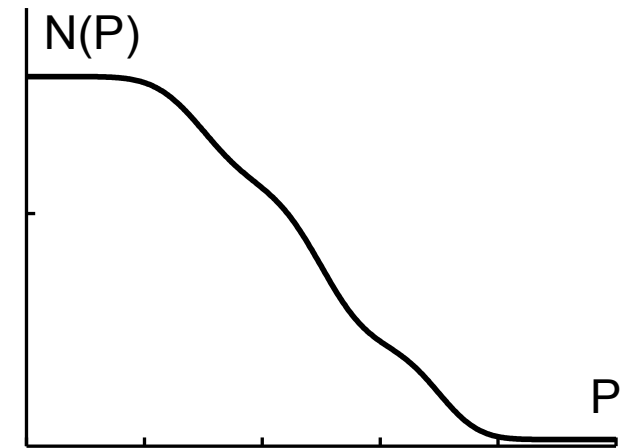
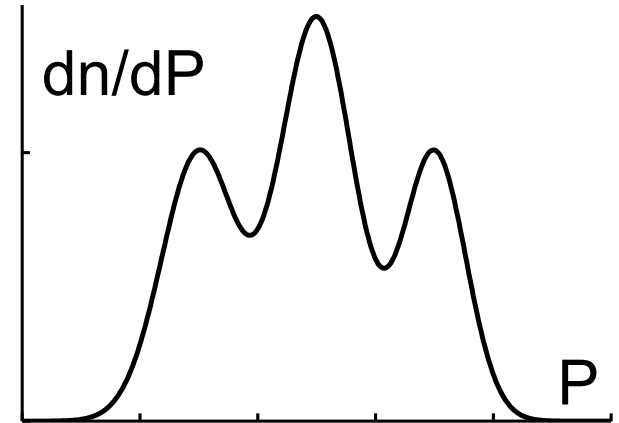
$$C(x, y, z) = \frac{\partial^3 n}{\partial x \partial y \partial z}$$

Распределение по константам скорости

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

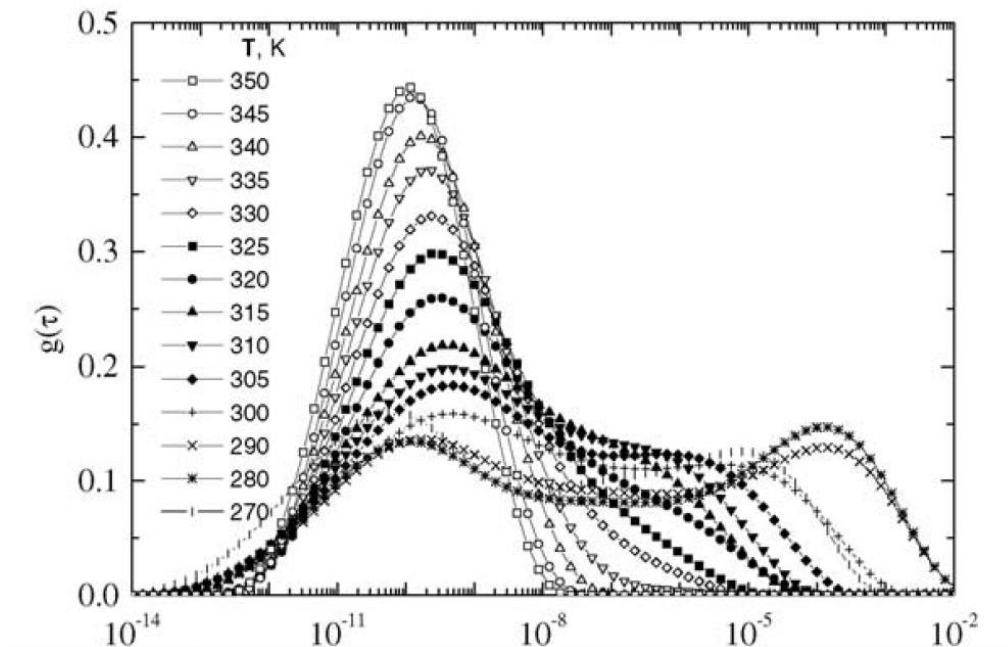
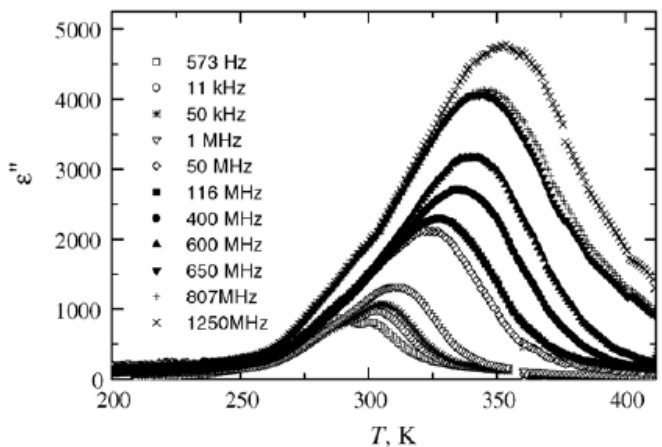
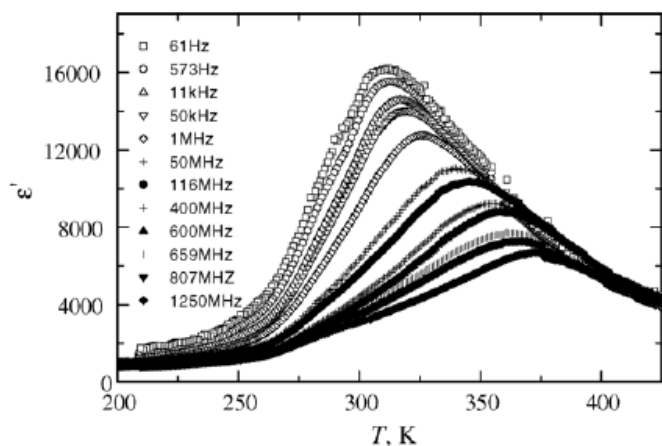
Ориентационное распределение

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



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

Распределение по временам диэлектрической релаксации

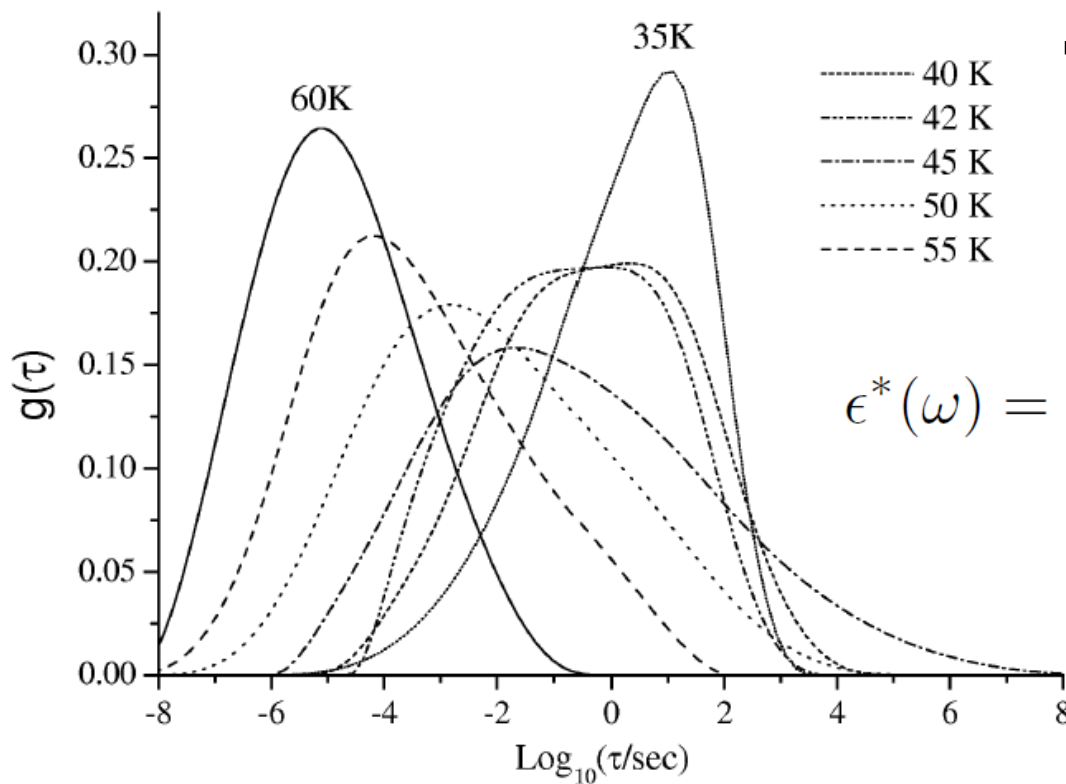


Сложная керамика:
оксиды Pb, Zn, Nb, Mg, Sc.

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

Спектр диэлектрических потерь

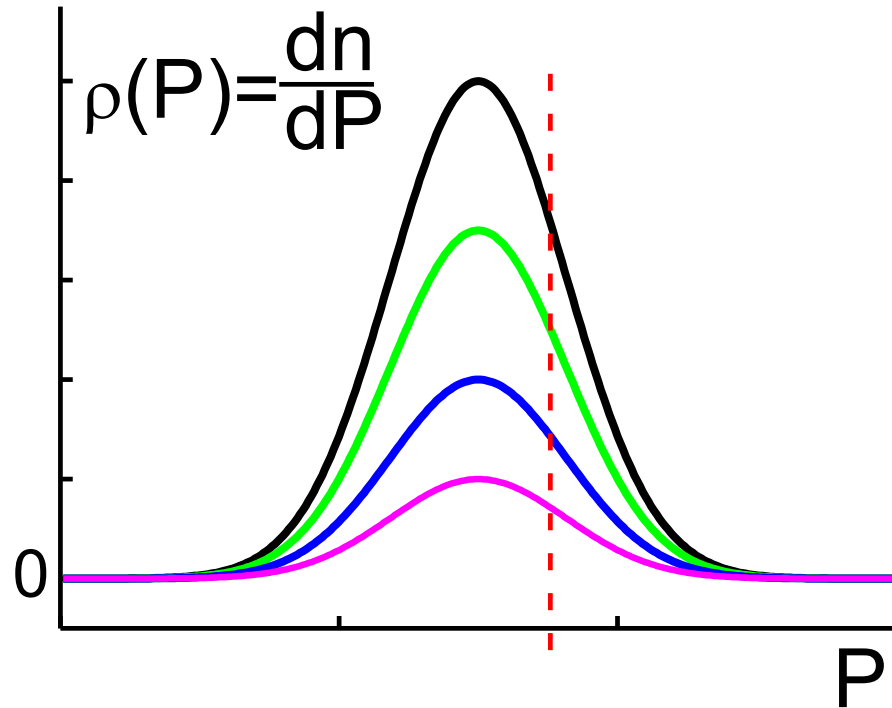
Температурная зависимость распределения времен в стекле



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

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \int d(\ln \tau) \frac{g(\tau)}{(1 + i\omega\tau)}$$

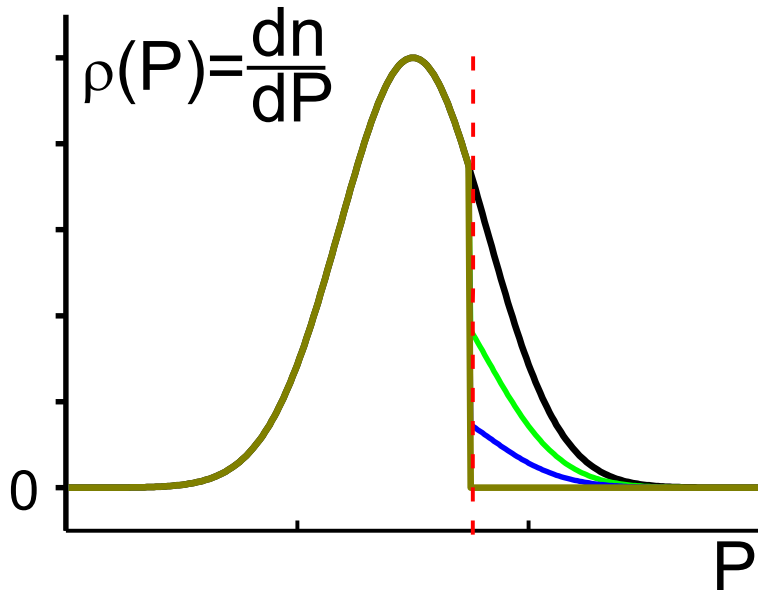
Релаксация функций распределения



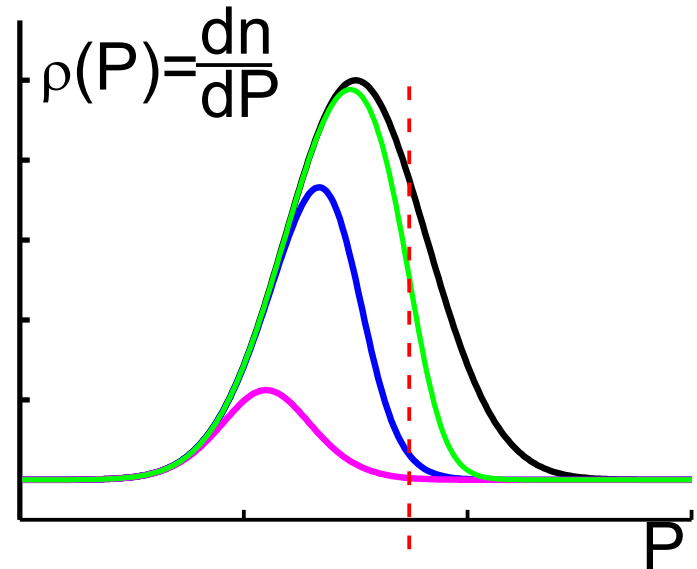
$$\tau_{relaxation} \ll \tau_{reaction} \quad \rho(P) = const.$$

Медленная релаксация функции распределения

Реакция при $P > P_{кр}$



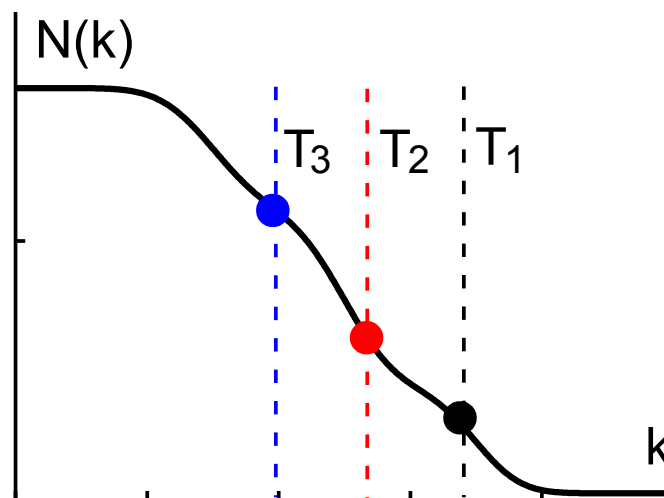
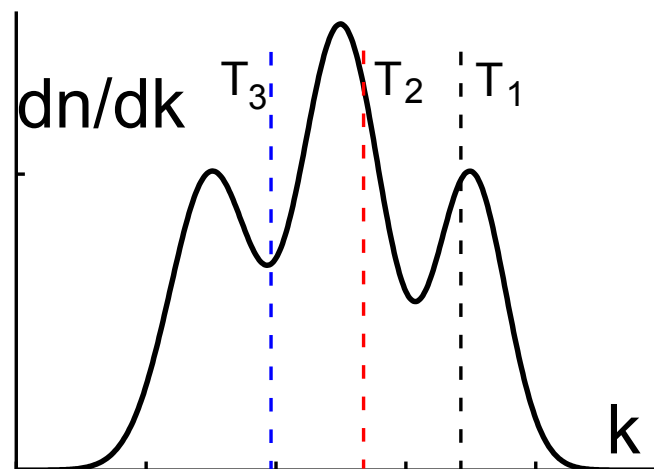
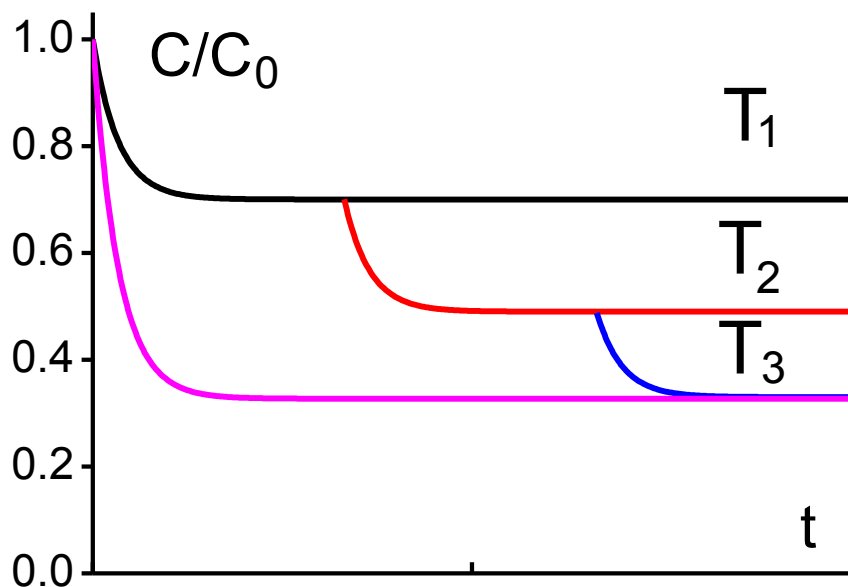
$\tau_{relaxation} \gg \tau_{reaction}$
(в отсутствие релаксации)



$\tau_{relaxation} \sim \tau_{reaction}$

Кинетика реакции при широком распределении по реакционной способности

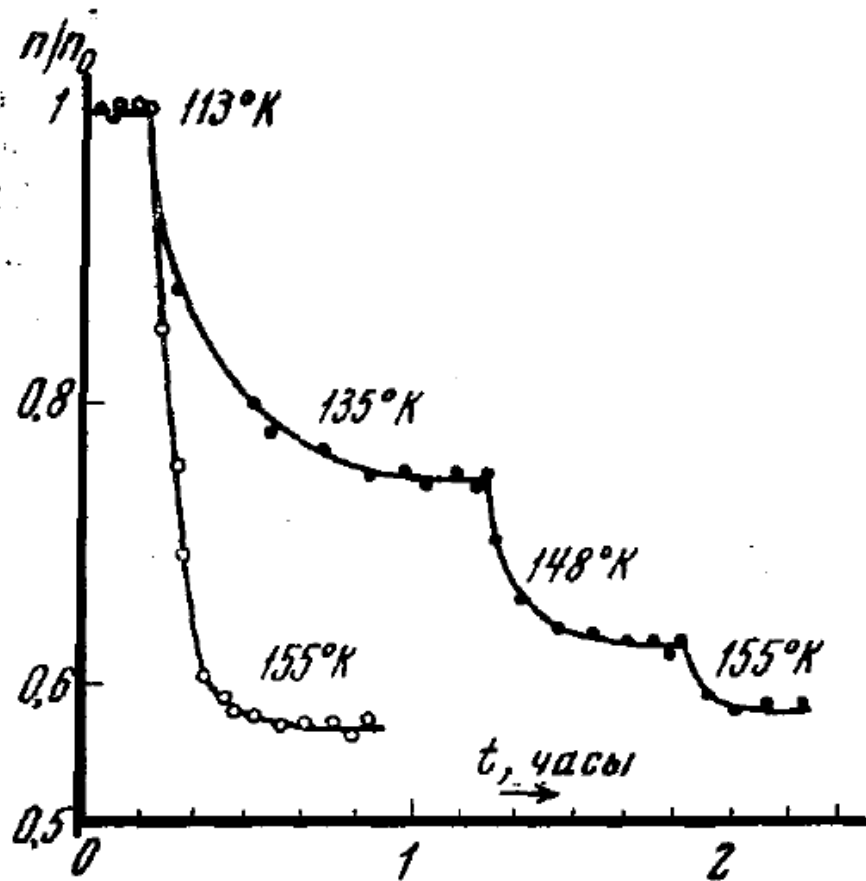
В отсутствие релаксации:



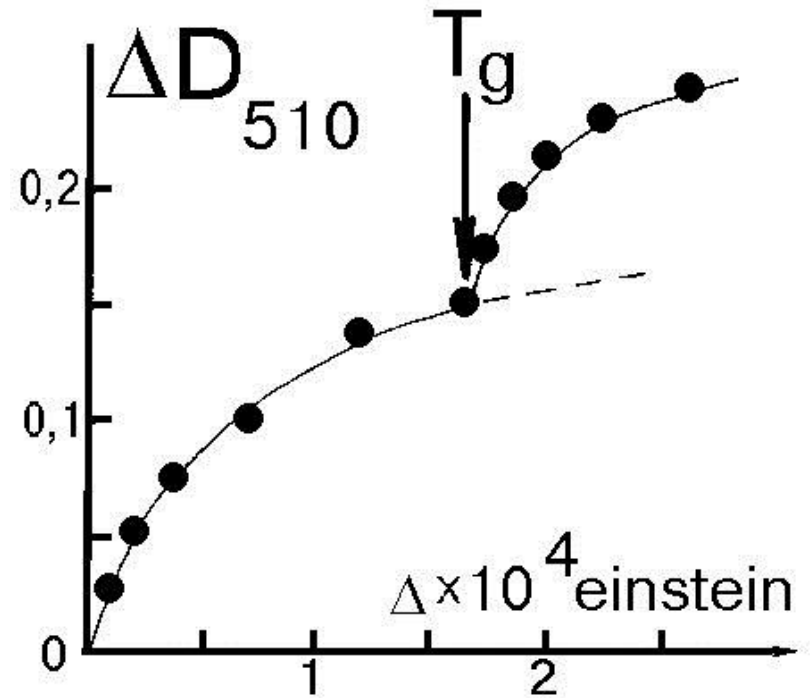
Экспериментальные системы

1. $\text{CH}_3\bullet + \text{HR} \rightarrow \text{CH}_4 + \bullet\text{R}$ (отрыв атома)
2. $\text{R}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\bullet$ (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. $\text{R}\bullet + \text{R}\bullet \rightarrow \text{R}_2$ (рекомбинация радикалов)
6. $\text{D}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{D} + \text{A}$ (рекомбинация ион-радикалов)
- 7..... Фотохимические реакции (изомеризация, фотодиссоциация, фотозамещение, тушение люминесценции.....)

Примеры



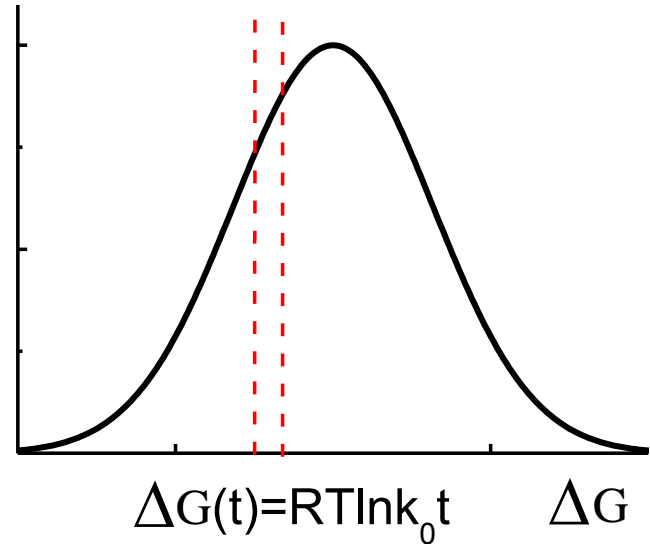
Рекомбинация свободных радикалов в β - облученном феноле



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.

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

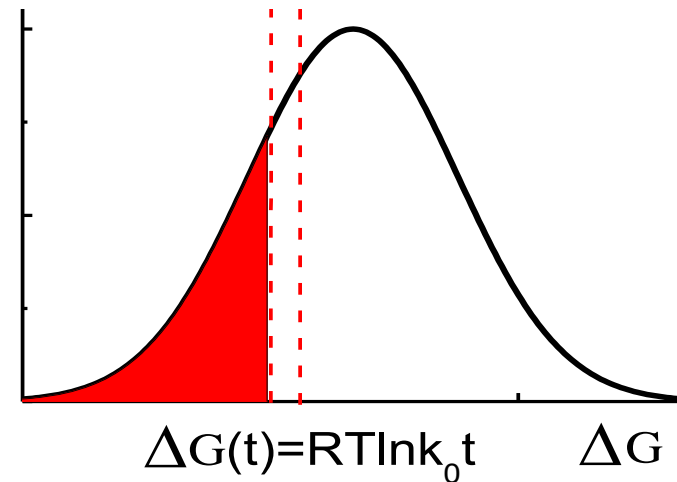
Приближение применимо для широких распределений

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

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

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

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

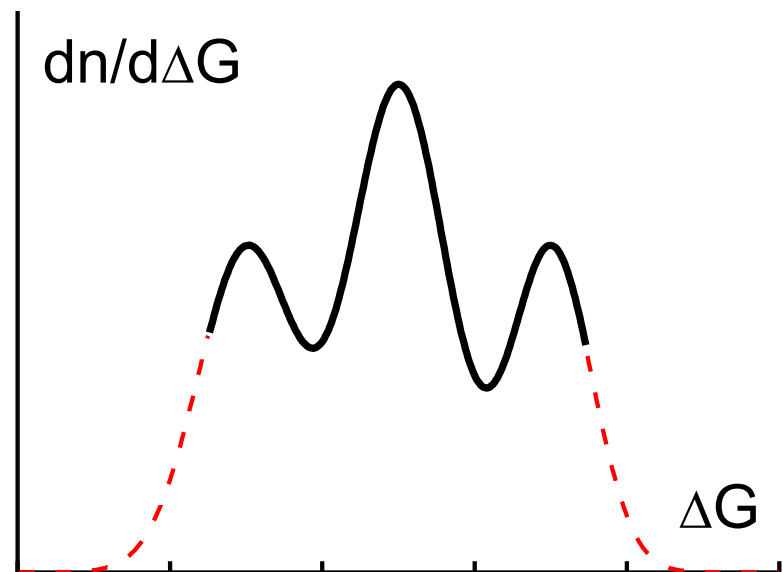
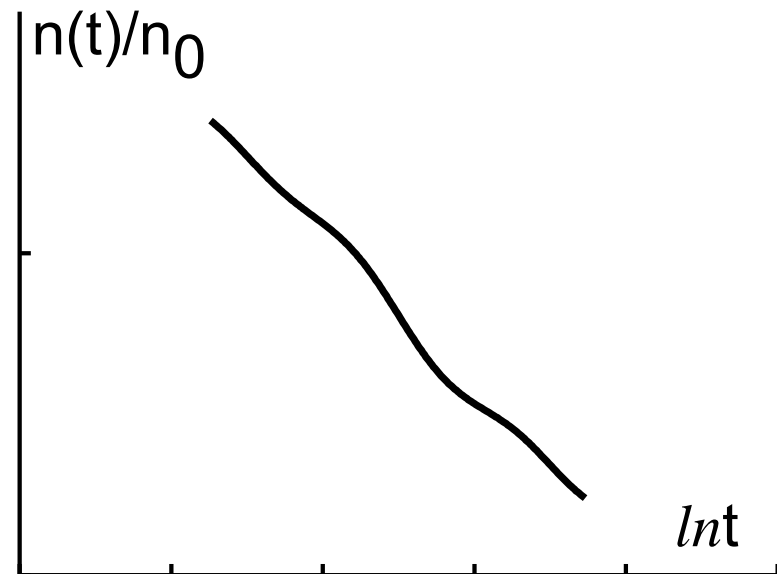


Интегральное распределение:

Распределение

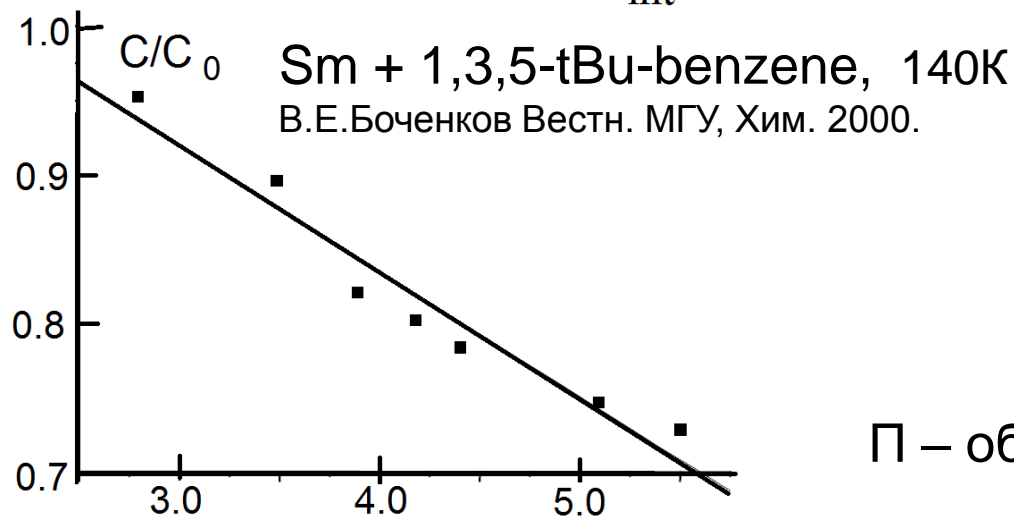
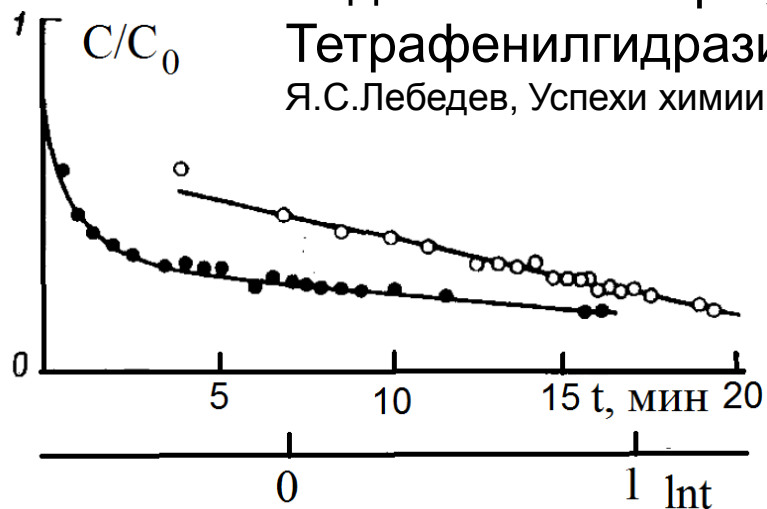
$$\frac{n(t)}{n_0} = \int_{\Delta G_{\max}^{\ddagger}} \rho(\Delta G^{\ddagger}) d\Delta G^{\ddagger} \exp(-k_0 t)$$

Критический вопрос –
точность регистрации!

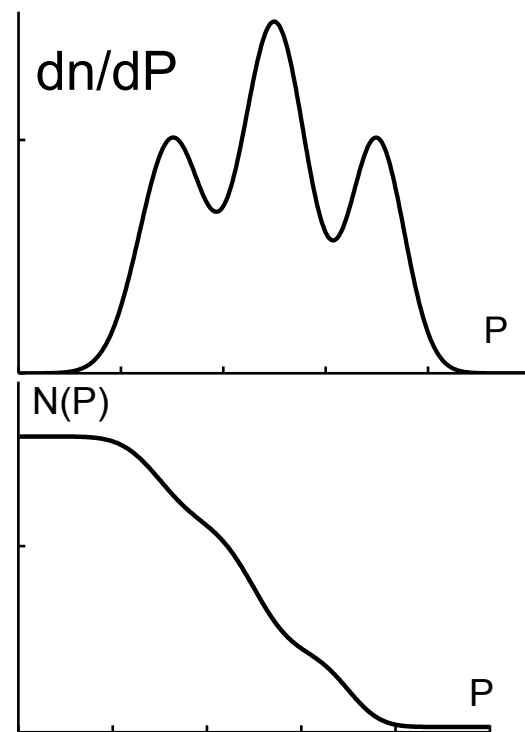


Экспериментальные примеры

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



Для сравнения:



P – образные функции

Обратное интегральное преобразование

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

Обратная кинетическая задача

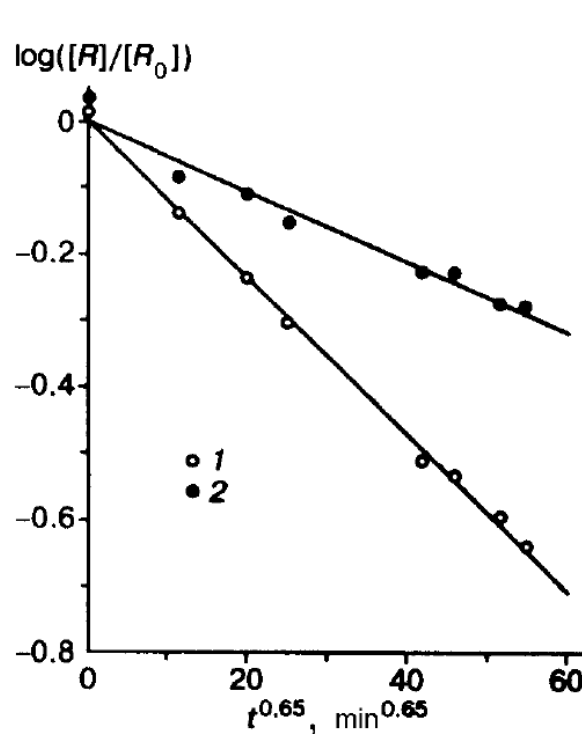
Неустойчивость к экспериментальным ошибкам.

Необходима регуляризация

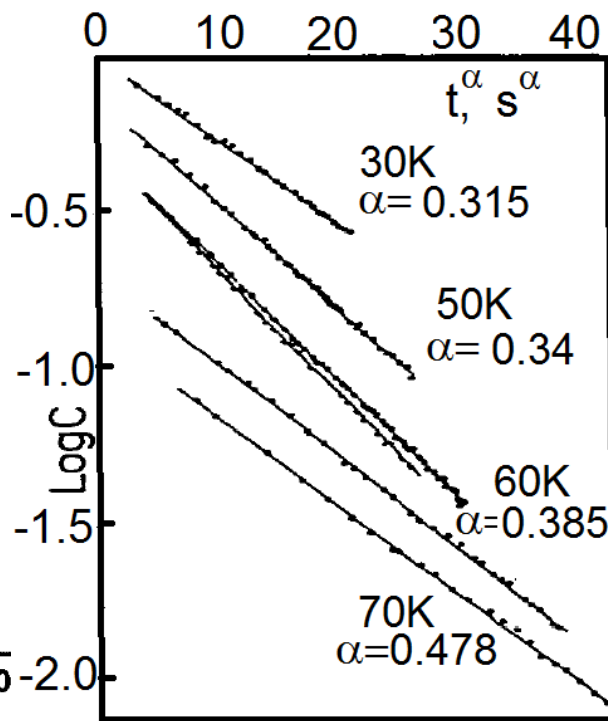
Имеется большой теоретический задел.

Заторможенная кинетика

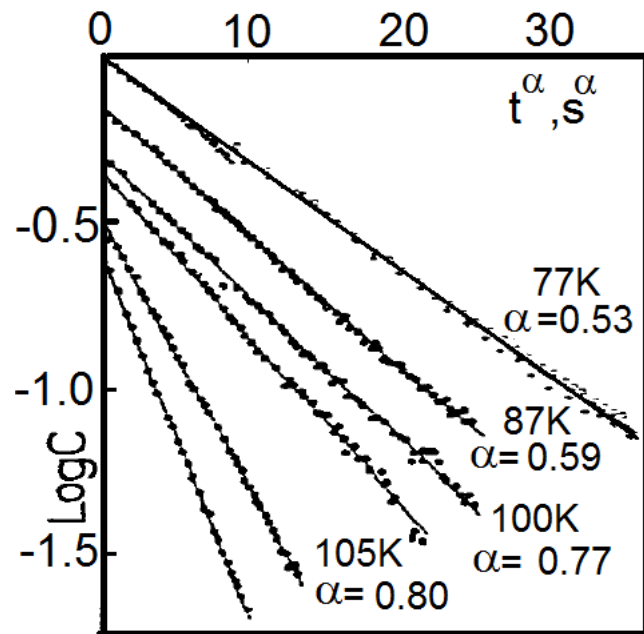
$$\ln(C/C_0) = -kt^\alpha$$



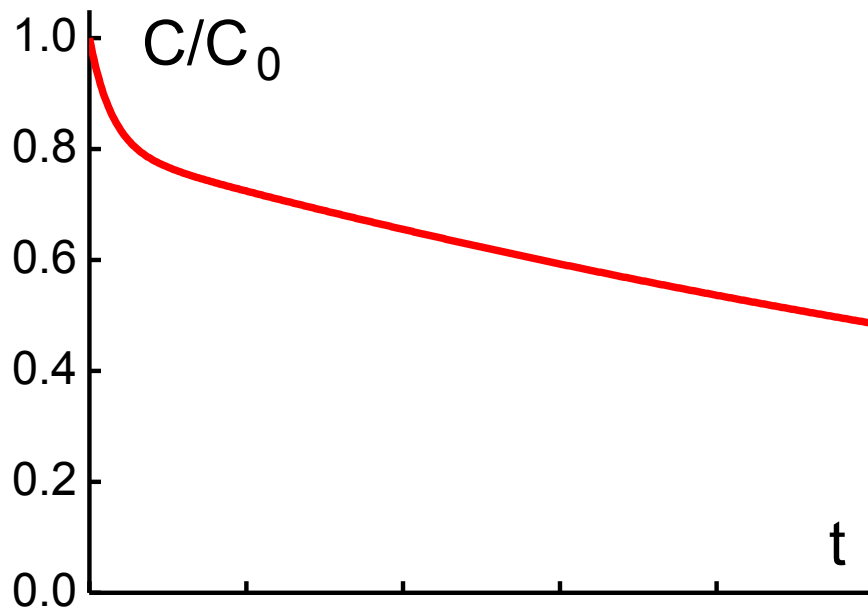
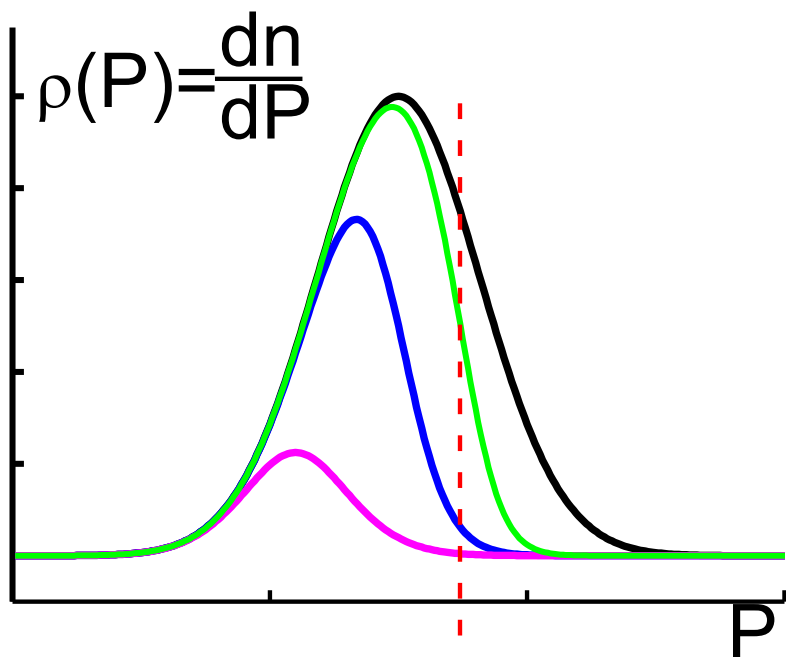
$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$
 бутанол, 90К,
 В.А.Толкачев, 2001



$CH_3\bullet + CH_3OH \rightarrow CH_4 + \bullet CH_2OH$
 В.А.Вязовкин, 1983



Кинетика релаксации распределения

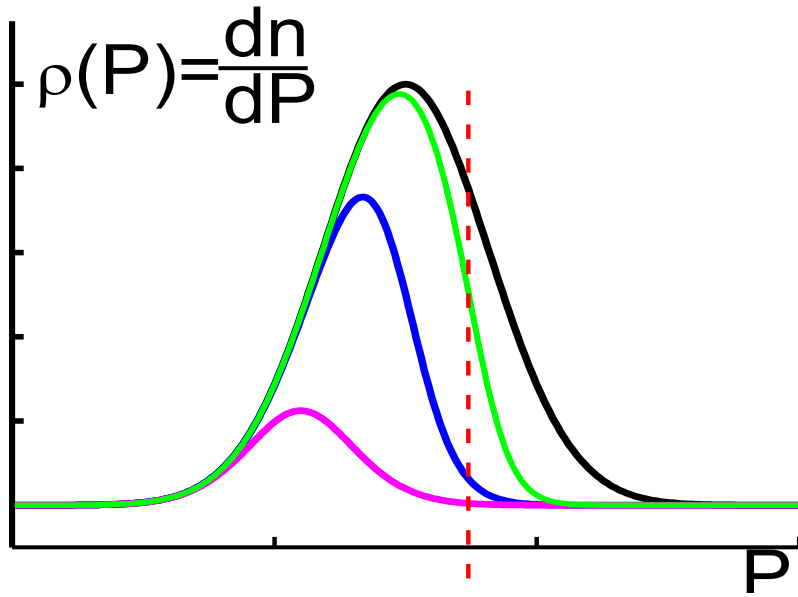


Формула Кольрауша:

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

Кинетика реакции

Диффузия по распределению



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

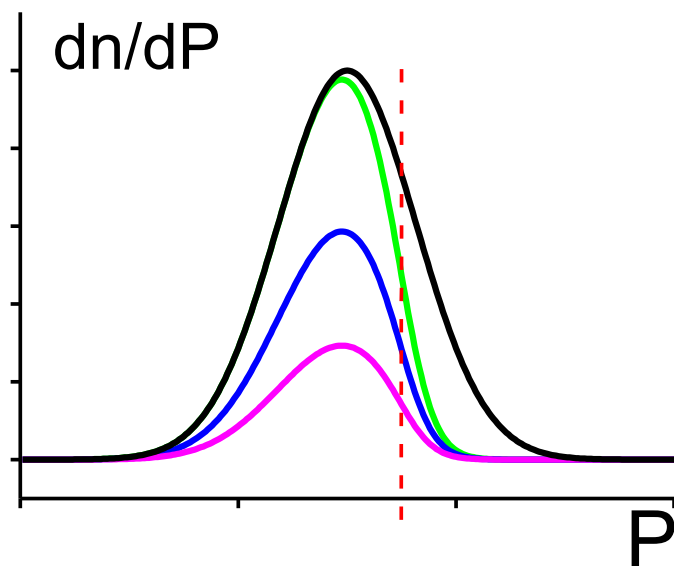
$$\bar{\rho} \sim \sqrt{t}$$

Гауссова диффузия.

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

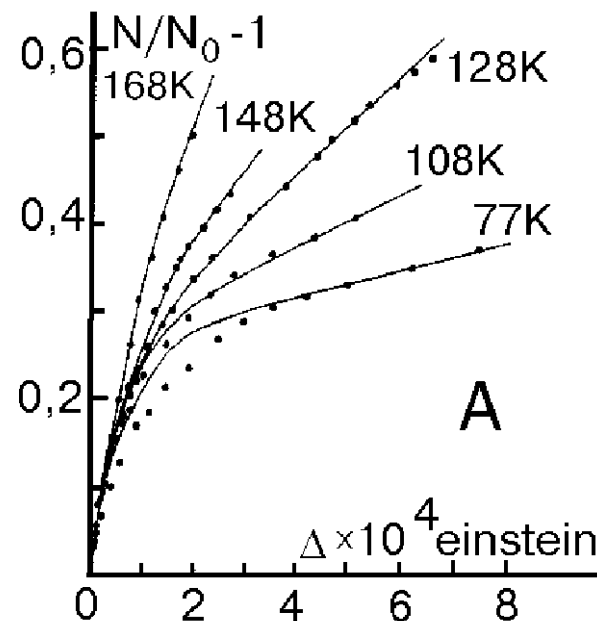
Аномальная диффузия.

Скачки по распределению



$$\tau_{rel} = const \neq f(P)$$

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



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

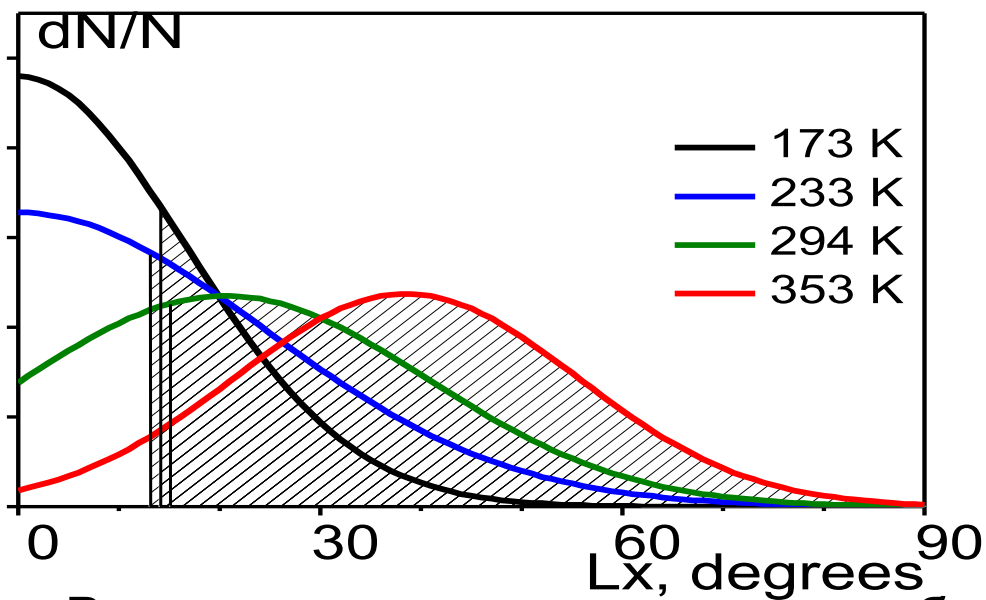
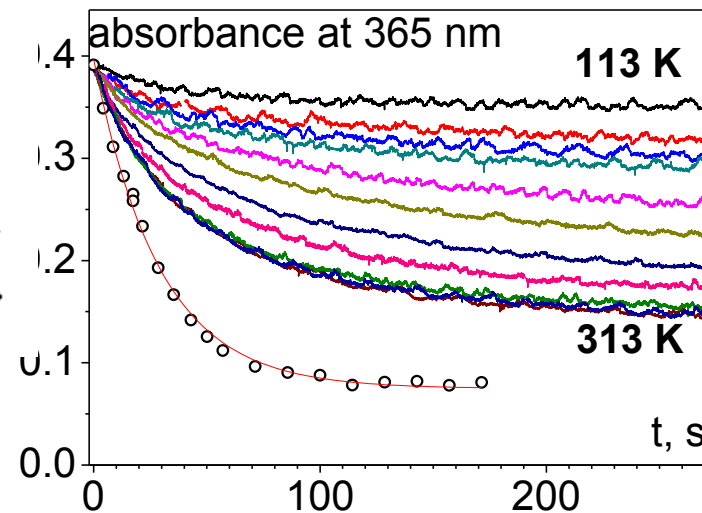
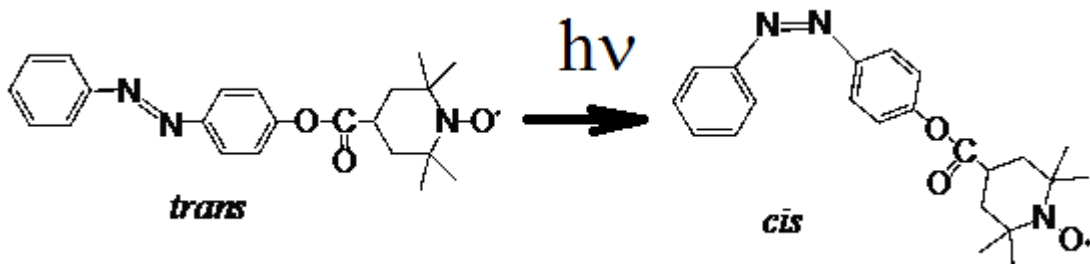
Причины распределения. Расстояние.

Дейтеронафталин, γ -радиолиз, 4.2К

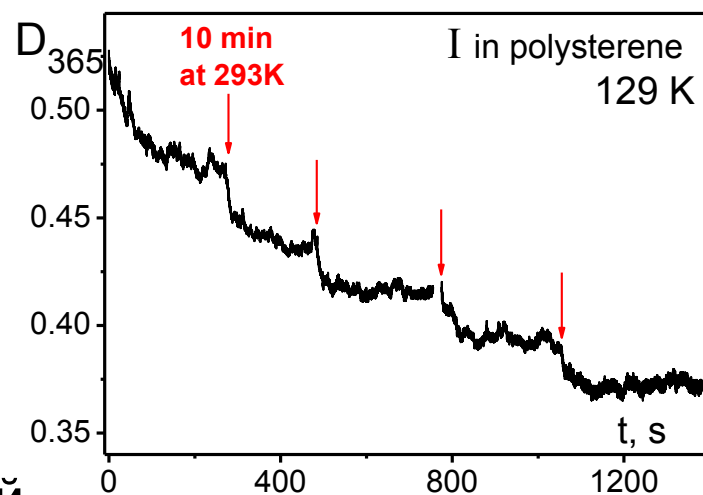
$$\frac{dc}{dr} = \left\{ \begin{array}{l} 0, \quad r < 2,5\text{А}, \quad r > 30\text{А} \\ \frac{c}{r_{\max} - r_{\min}}, \quad 2.5\text{А} < r < 30\text{А} \end{array} \right\}$$

Радикальные пары статистически распределены между 26 ближайшими соседями.

Разрешенные повороты



Распределение по амплитудам либраций,
измеренное независимо



Механические напряжения

Низкотемпературный взрыв

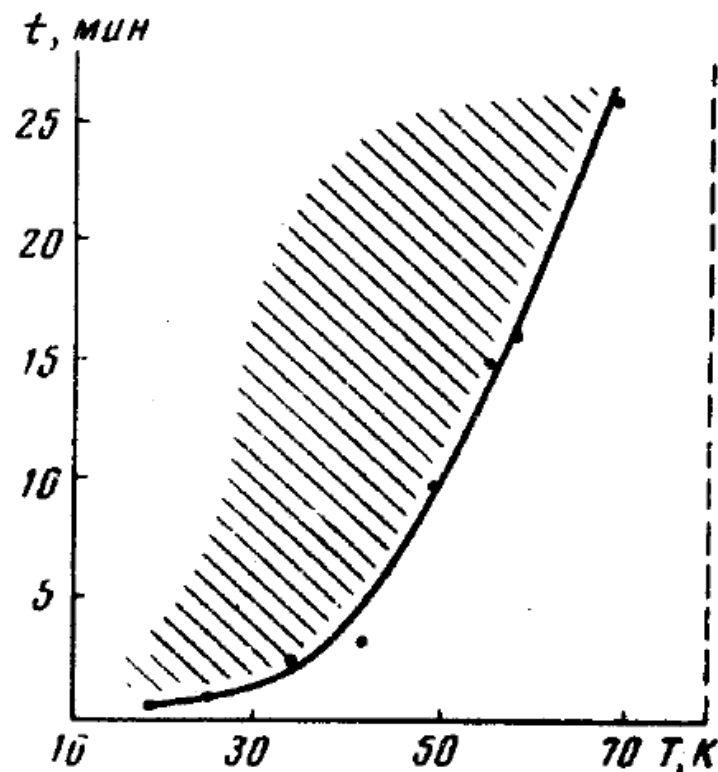


$T < 70\text{K}$

В.А.Бендерский, Е.Я.Мисочко, 1980

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

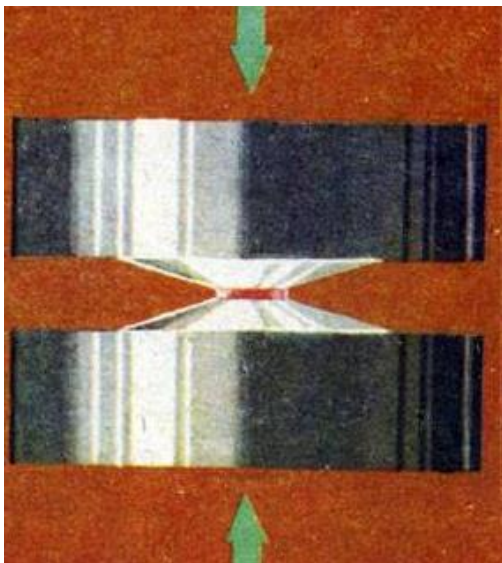
G – избыточная энергия механического напряжения.



$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C\rho} \cdot [R] k_0 \exp\left[-\frac{E_a - \delta\Delta G_{ex}}{RT}\right] - \alpha(T - T_0)$$

$$\frac{d(\Delta G_{ex})}{dt} = \beta \cdot Q \cdot [R] k_0 \exp\left[-\frac{E_a - \delta\Delta G_{ex}}{RT}\right] - \Delta G_{ex} \cdot k_{rel} \exp\left[-\frac{E_a^{rel}}{RT}\right]$$

Механическое напряжение и реакция

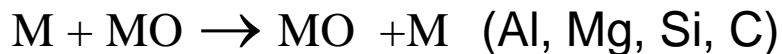


Критическое давление $\sim 0,5-1,5$ гПа

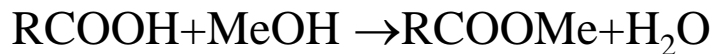
+ сдвиговая деформация \rightarrow волна реакции

Скорость ~ 1000 м/с, $T < 100$ С

Реакции:



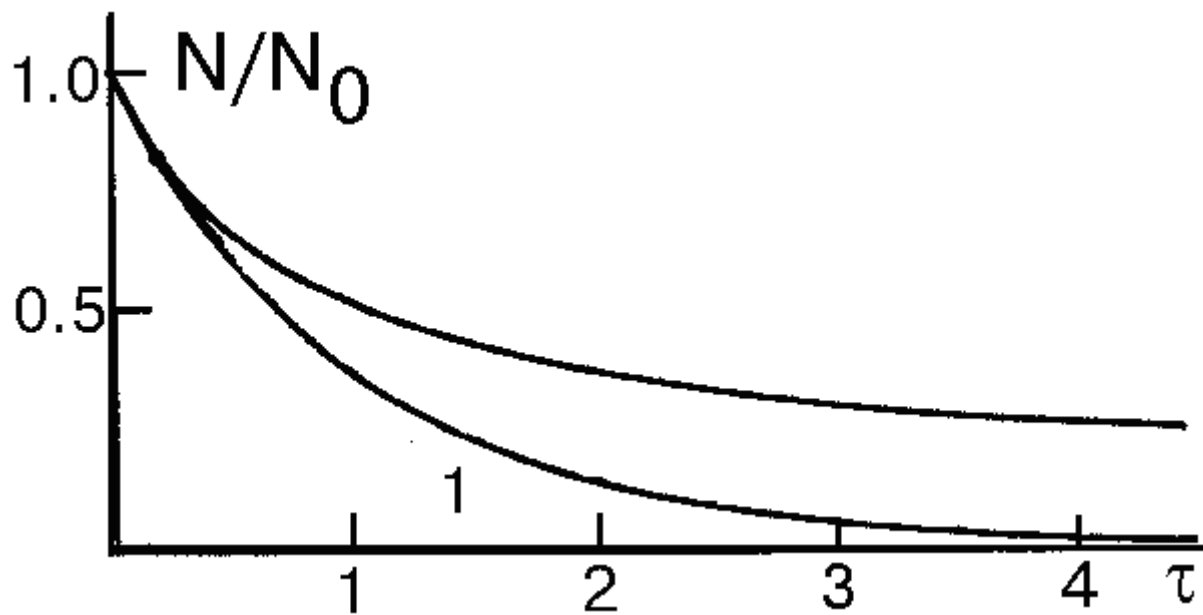
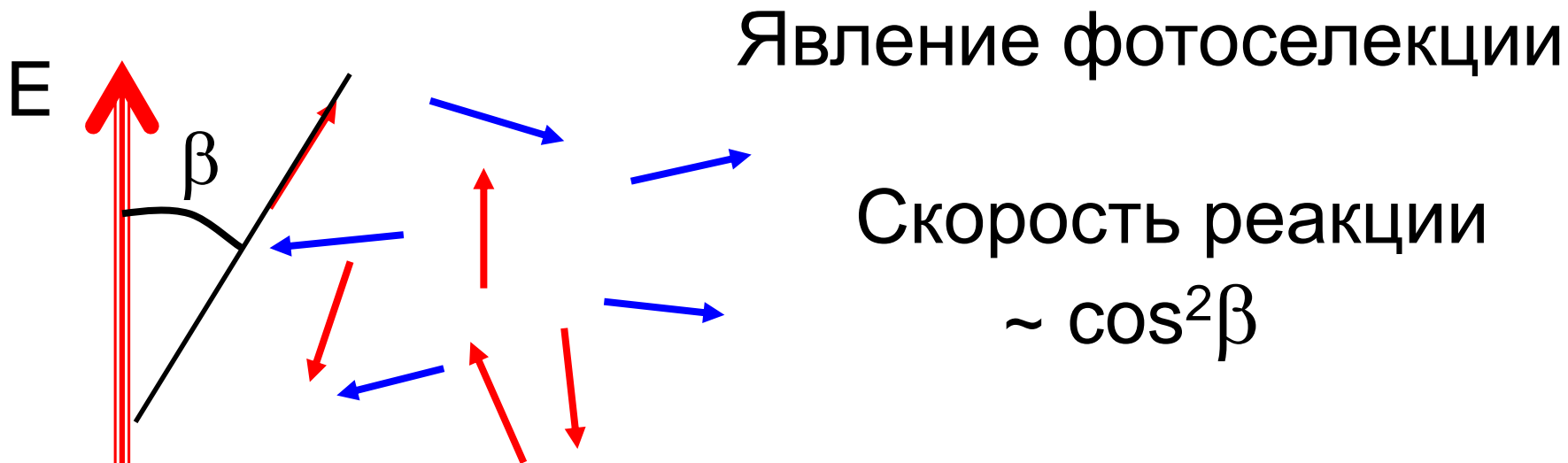
Разложение $(NH_4)_2Cr_2O_7$



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

наковальня Бриджмена

Ориентация молекул



Ориентационное распределение

Функция распределения:

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

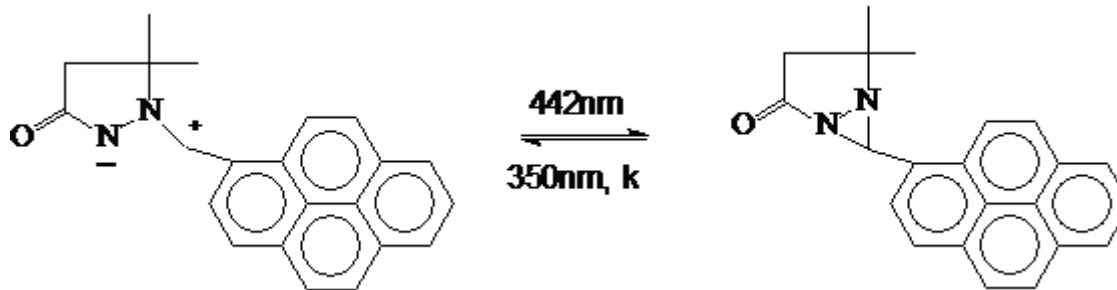
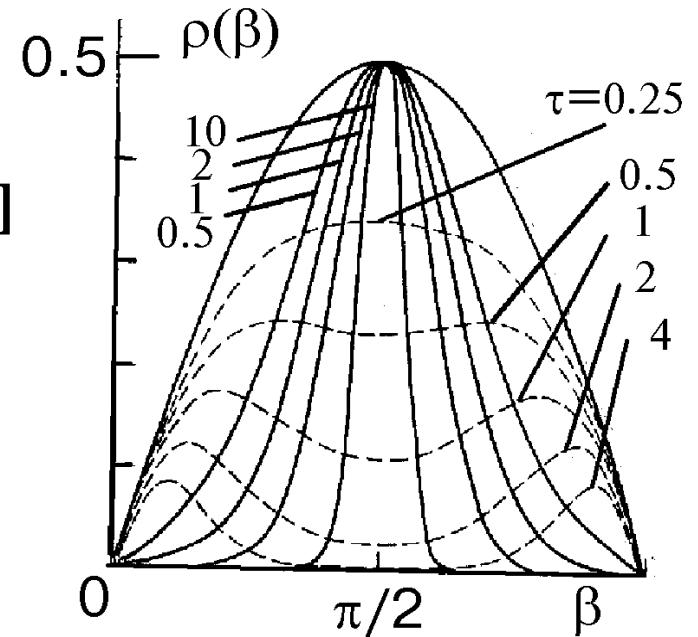
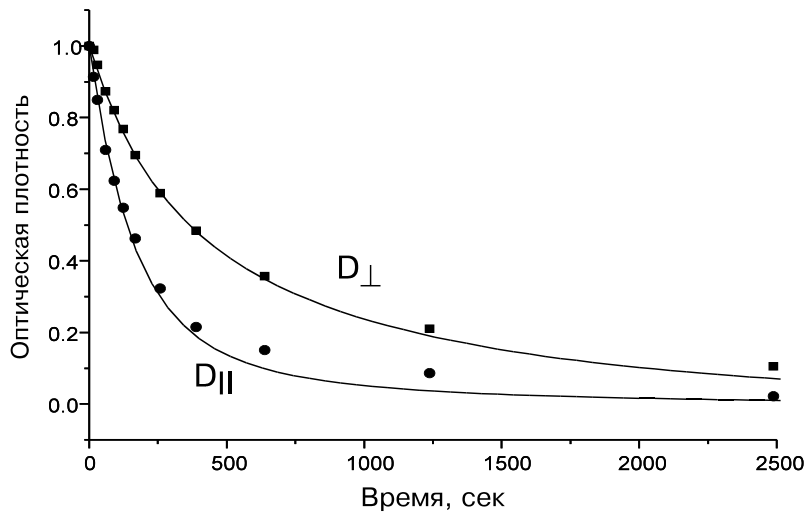
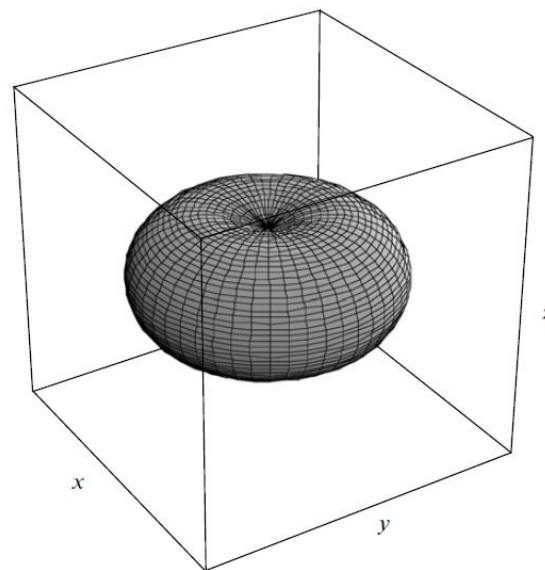
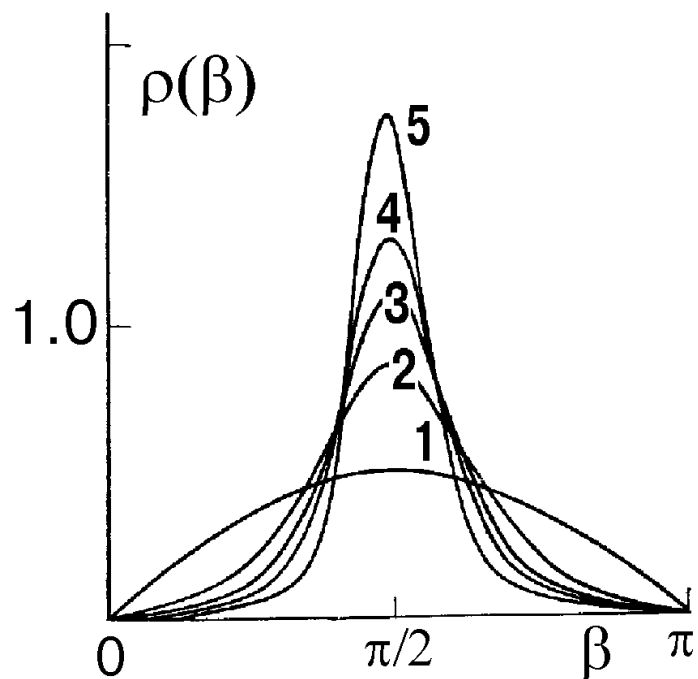
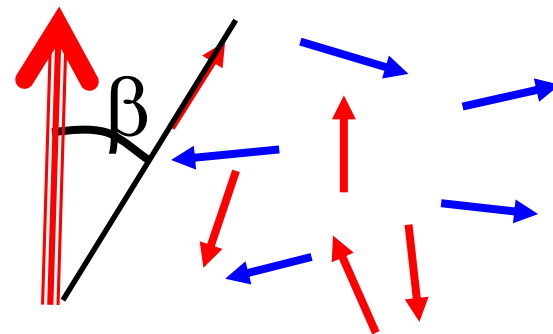


Фото-ориентация

$$\frac{d\rho(\beta)}{d\tau} = -\varepsilon(\beta)\rho(\beta) + \rho_0(\beta) \int_{\beta} \varepsilon(\beta)\rho(\beta)d\beta$$



Анион-радикалы Cl_2^-

Кинетика топохимических реакций

Гетерогенные реакции:

металлы, оксиды, соли, строительные материалы, геохимические.....

Проблема 0. Выбор переменных:

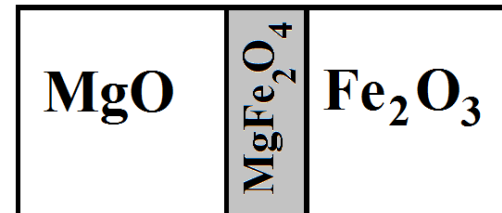
- степень превращения вещества в образце α

- скорость реакции

$$d\alpha / dt$$

Реакция на поверхности контакта двух монокристаллов

$$\alpha(t) \sim Sl = S\sqrt{Dt}$$



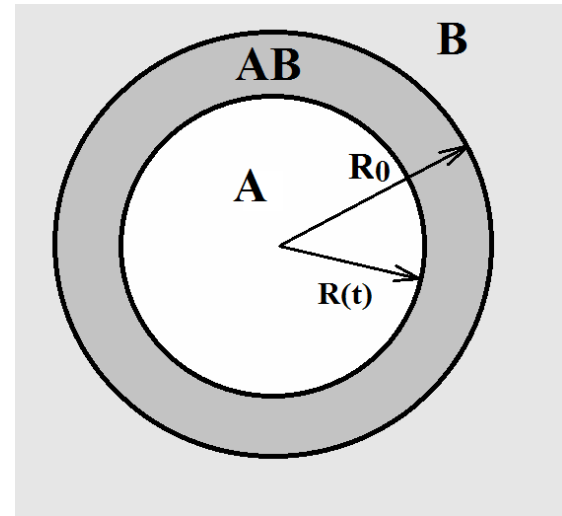
Проблема 1. Локализация процесса.

$$V_A(t) = 4\pi(R_0 - R(t))^3 / 3$$

$$1 - \alpha(t) = (1 - R(t) / R_0)^3$$

$$R(t) \sim \sqrt{Dt}$$

$$\left[1 - (1 - \alpha(t))^{1/3}\right]^2 = \frac{Dt}{R_0^2} = kt$$



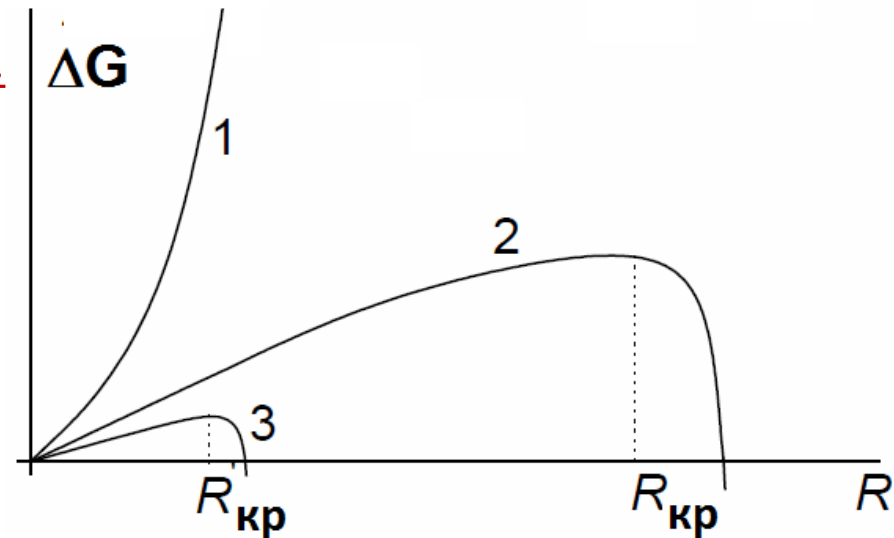
Проблема 2. Зародышеобразование.

Приближения:

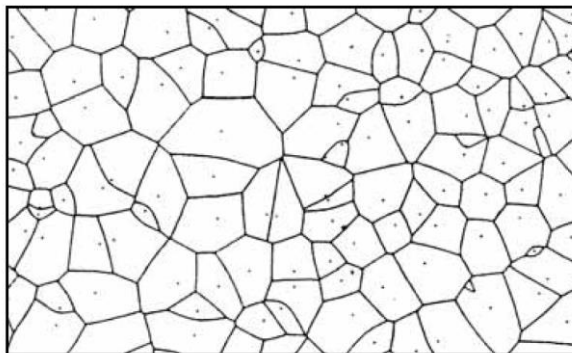
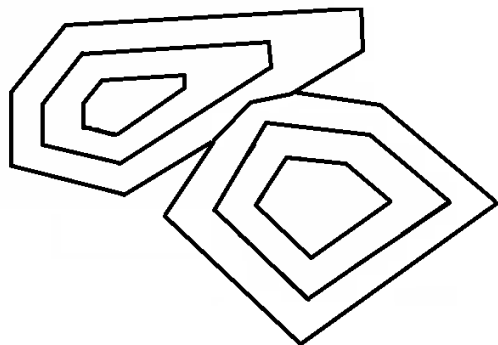
- постоянное число зародышей;
- постоянная скорость зародышеобразования.

Осложнения:

- несферические кристаллы;
- анизотропия кристаллов;
- непостоянная скорость роста...



Проблема 3. Взаимодействие растущих фаз.



Уравнение Аврами-Ерофеева:

(Колмогорова, Джонсона, Мейля,)

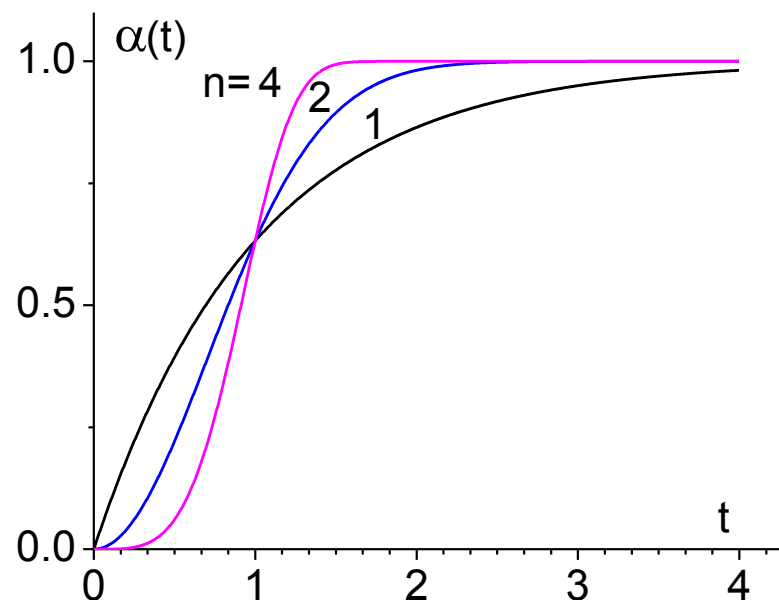
$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad n = 2 \div 4$$

Постоянная плотность зародышей β :

$$n = d; \quad k = c\beta v^d$$

Постоянная скорость зародышеобразования γ :

$$n = d + 1; \quad k = \frac{c\gamma v^d}{d + 1}$$



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.
7. Кинетика топохимических реакций:
 - локализация, зародышеобразование, рост фазы.